

# Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon

## développée par l'École Centrale de Lyon

École Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Physique des Matériaux

*soutenue publiquement le 22/10/2015 par*

**Jean-Baptiste BARAKAT**

préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon - INL

### **Croissance auto-catalysée de Nanofils InP sur Silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur-Liquide-Solide. Application aux Interconnexions Optiques sur Puce.**

Devant le Jury composé de

Président :	Jean-Christophe HARMAND	Directeur de Recherche CNRS
Rapporteurs :	Sébastien PLISSARD	Chargé de Recherche CNRS
	Vincent SALLET	Chargé de Recherche CNRS
Examineurs:	Thierry BARON	Directeur de Recherche CNRS
	Jesús ZUNIGA-PEREZ	Chargé de Recherche CNRS
	Nicolas CHAUVIN	Chargé de Recherche CNRS
Directeur de Thèse :	Michel GENDRY	Directeur de Recherche CNRS



*Je dédie cette thèse :*

*À mes grands-parents,*

*À mes parents,*

*À mes sœurs et mon frère.*

*« De même que la valeur de la vie n'est pas en surface,  
les choses vues ne sont pas dans leur écorce mais dans leur noyau,  
et les hommes ne sont pas dans leur visage mais dans leur cœur. »*

***Khalil GIBRAN les Ailes Brisées***



## Remerciements

En 1996, La Première Dame des Etats-Unis d'Amérique, Hillary Rodham CLINTON publia le livre « It Takes a Village », une illustration du proverbe africain : « Il faut tout un village pour élever un enfant ».

Nul ne viendra contredire ou contester ce symbole, sans équivalence, de l'Amour inconditionnel enraciné, ô combien, privilège de l'Homme, au service de l'Homme et de L'Humanité. Qui n'y souscrirait pas ?

Le proclamer avec conviction et force dans mon « Monde » Scientifique, en cette circonstance de soutenance de ma thèse, c'est témoigner de la Vérité de ma Conscience.

Voilà pour moi l'occasion de venir affirmer et confirmer que mes quatre dernières années d'études doctorales ont mobilisé, elles-aussi, mon « Village » et nécessité, outre le soutien de mes parents et de ma famille, celui de mon Directeur de thèse, du Jury de ma thèse, de mes collègues de travail, des services administratifs, du monde universitaire et de mes amis.

C'est avec beaucoup d'émotion que je m'en souviendrai et c'est avec une infinie gratitude que j'adresse à chacun des membres de mon « Village » mes plus vifs remerciements, fruit du ressenti de mon cœur. Merci pour votre soutien.

J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à tous les membres du Jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter l'analyse et l'examen de mes travaux de recherche et de juger ma thèse de Doctorat. Je saisis ce moment heureux pour les remercier tous ensemble, collectivement, de leur présence et participation, lors de la défense orale de mon travail de recherche.

***Que dire à Monsieur Le Président du Jury Jean-Christophe HARMAND, Directeur de Recherche CNRS.***

*C'est avec une grande bienveillance que vous m'avez fait l'honneur de présider le jury de ma Thèse et d'évaluer le fruit de mes années de recherches. Vous m'avez fait partager non seulement le goût de la science mais aussi une partie de votre richissime culture.*

*Veillez trouver en ces lignes le témoignage de ma profonde admiration, de ma reconnaissance et de mes vifs remerciements.*

***Que dire aux membres rapporteurs de mon Jury de thèse :***

***Monsieur Sébastien PLISSARD, Chargé de Recherche CNRS, et***

***Monsieur Vincent SALLET, Chargé de Recherche CNRS.***

*Je vous remercie d'avoir accepté d'expertiser, d'apprécier et de rapporter mon travail de recherche. Vous m'avez démontré l'exemple de l'approche scientifique, de la rigueur et de la cohérence dans le travail.*

*Soyez assurés de mon profond respect et de ma fidèle reconnaissance.*

***Que dire aux autres membres examinateurs de mon Jury*** qui, eux aussi, m'ont fait l'honneur de faire partie de mon « Village », d'évaluer et de juger mes travaux et de me soutenir en s'engageant dans mon jury de Thèse,

***Monsieur Thierry BARON, Directeur de Recherche CNRS,***

***Monsieur Jesús ZUNIGA-PEREZ, Chargé de Recherche CNRS,***

***Monsieur Nicolas CHAUVIN, Chargé de Recherche CNRS.***

*Je suis infiniment reconnaissant et éprouve de la gratitude envers chacun de vous pour avoir accepté de participer à l'évaluation de mon travail. Vous avez su me communiquer l'enthousiasme et la dynamique de vos passions scientifiques. Votre participation à mon jury m'honore et me touche profondément.*

*Soyez-en chaleureusement remerciés.*

***Que dire à Monsieur Michel GENDRY, Directeur de thèse et Directeur de Recherche CNRS.***

*Je ne puis oublier cet instant configurant le prélude à une destinée, celle d'un jeune étudiant en quête d'un parcours scientifique rêvé, de l'acquisition du savoir et d'un Mentor, lorsqu'il y a quatre ans, vous m'avez ouvert grandement votre porte et remis les clefs !*

*Vous m'avez accordé votre confiance pour le développement de ce projet de recherche. Vous m'avez guidé et soutenu tout au long de mon cursus et vous m'avez fait bénéficier de vos expériences, conseils et riches ressources. Vous avez été un fin éclairé et un mentor attentif qui veillait à la transmission régulée et ordonnée des repères de la science.*

*Comment vous remercier et que vous dire ? Les nanomatériaux m'acheminent directement vers le mot « MERCI » qui provient du cœur, siège de cet « Amour inconditionnel » ressenti,*

*auparavant énoncé. Je vous l'adresse du fond du cœur chargé de toute mon estime, ma très haute et respectueuse considération et mes chaleureuses pensées. Je suis fier d'avoir été votre élève et d'avoir appartenu à votre Sphère et Dimension. J'espère être digne de votre confiance accordée.*

*Je viens ici vous témoigner de toute ma reconnaissance, de ma sincère gratitude et de mon respectueux et profond attachement.*

*A vous seul, vous êtes un « Village ». Par avance, je vous souhaite une très belle fin de carrière et une heureuse future retraite.*

***Que dire à tous les autres « Villageois » ? Que toute mon infinie reconnaissance leur est aussi vouée et adressée pour m'avoir accordé leur confiance, fait bénéficier de leurs enseignements et visibilité et avoir eu le privilège de passer à leur côté des moments marquants, riches d'échanges et de réflexions.***

Je ne manquerai pas de remercier :

Hervé DUMONT pour les nombreuses discussions et échanges sur la croissance autocatalysée des NFs III-V sur Si et pour les précieux résultats qu'il a obtenus sur les surfaces nanostructurées,

Claude BOTELLA et Geneviève GRENET pour m'avoir fait bénéficier de leur expertise sur l'XPS,

Nicolas CHAUVIN pour m'avoir généreusement fait profiter de son expertise des propriétés optiques des nanostructures,

José PENUÉLAS pour m'avoir permis de me familiariser avec la diffraction X,

Xavier LETARTRE et son Post-Doc Zhen Lin pour les échanges sur les résultats de simulation optique,

et enfin,

Gilles PATRIARCHE pour avoir toujours œuvré avec célérité à l'analyse de mes échantillons par MET.

Aussi, je viens louer la grande disponibilité de Jean-Baptiste GOURE, de Claude BOTELLA, de Philippe REGRENY et de l'ensemble du personnel NANOLYON, pour avoir toujours œuvré avec d'excellentes dispositions (avant-après la construction de la salle blanche 2012-2013).

J'exprime toute mon estime aux membres de l'équipe Hétéro-épitaxie et Nanostructures (HN), pour m'avoir fait bénéficier de leur confiance, disponibilité et connaissance. Ce fut pour moi un immense bonheur et un grand plaisir de travailler au sein de cette équipe dynamique, à l'affût de toute idée innovatrice, et c'est avec nostalgie que je l'ai quittée.

Je nommerai quelques membres permanents et non-permanents avec lesquels j'ai aussi grandement apprécié travailler :

Khaled AYADI, Romain BACHELET, Aziz BENAMROUCHE, Paulette BLANCHARD, Frédéric BOUDAA, Adrian CARRETERO-GENEVRIER, Céline CHEVALLIER, Pierre CREMILLIEUX, Sébastien CUEFF, Alexandre DANESCU, Armel DESCAMPS-MANDINE, Joëlle GREGOIRE, Abdelmounaim HAROURI, Cécile JAMOIS, Jean-Louis LECLERCQ, Loïc, Radek MAZURCZYK, Yves ROBACH, Guillaume SAINT-GIRONS,...

Je profite de cet instant pour vous dire combien, au cours de ma thèse, vous m'avez apporté vos compétences, expertises, expériences, bons conseils et permis de fortifier mon savoir, d'élargir mon champ de prospection et de mener à bien l'ensemble de mes recherches.

Soyez-en tous remerciés.

Je distinguerai Claude SANTINELLI, mon Oncle, pour lui exprimer personnellement ma gratitude et lui dire combien j'ai ressenti sa présence et apprécié ses conseils avisés et son précieux soutien au sein du « Village ». Que c'était rassurant.

J'ajouterai de chaleureux remerciements au personnel administratif et technique de l'INL : Martine VERDENELLI, Laurent CARREL, Patricia DUFAUT, Nicole DURAND, Emmanuelle FOLTZER, Philippe GIRARD, Giovanna, Sylvie GONCALVES, Virginie LAGARDE, Raphael LOPEZ, Thérèse MARTIN, Robert PERRIN, Rebecca REGIS, Annie SUSLEC.

De par votre présence constante et vos nombreux services (on s'en rend d'autant plus compte en Allemagne), vous m'avez facilité la tâche et aménagé les meilleures dispositions pour mener à bien mon travail.

Soyez assurés de toute mon estime.

J'adresserai par la même occasion toute ma sympathie aux nombreux Doctorants de l'équipe HN : Ahiram, Alessya, Amaury, Azza, Baba, Benjamin, Benoit, Djawhar, Gang, Hélène, Jeanne, Lamis, Lucie, Ludovic, Marie, Nasser, Rahma, Sylvain, etc.

J'ai eu le plaisir de tous vous connaître et de partager beaucoup de moments de joie, quelques moments un peu plus délicats de stress..., mais le plus important est que nous avons toujours su garder la sérénité, maîtriser la sagesse et maintenir une ligne de conduite exemplaire, à savoir le respect des règles et principes fondamentaux qui régissent toute société, nous soutenir et conserver la meilleure des ambiances possible dans notre travail dans le but d'avancer au quotidien. Je me rappellerai du bon état d'esprit qui régnait entre nous.

Je vous souhaite à tous beaucoup d'épanouissement dans vos recherches et un très bel avenir, rempli de succès et de joie.

Je soulignerai également le bien-être et la satisfaction que j'ai eus durant ma thèse à fréquenter de nombreux autres doctorants, et de constater les traits de leur accueil, gentillesse, générosité et compétence, outre ma casquette de responsable des doctorants pendant une période de ma thèse.

C'est pourquoi j'aimerais remercier Alice, Aurélien, Corina, Delphine, Francesca, Francisco, Liu Shi, Luca, Lucie D., Fabien, Hamza, Hui, Khalil, Laurent, Jia, Mateusz, Maxime, Nicolas, Rémy, Romain C., Romain M., Sacha, Sonia, Zhen, et tant d'autres.

Je vous transmets à tous mes encouragements dans la poursuite de vos recherches et un futur riche d'enseignements, de satisfactions et de belles découvertes.

Je n'aurai pas complètement rempli ma mission si je ne venais pas respectueusement et chaleureusement remercier les membres du Conseil du Laboratoire de l'INL, pour m'avoir simplifié la tâche et offert l'opportunité de travailler avec eux.

Par là même, je remercie aussi l'Université de Lyon et l'École Doctorale Matériaux de Lyon, pour les nombreux échanges et les événements sur lesquels nous avons travaillé pour mettre en valeur la place du Doctorat en France.

Je poursuivrai sans oublier de remercier tout particulièrement Françoise MINJARD-LEYNAUD, membre du service administratif de l'ECL.

Je ne remercierai jamais assez le CRI et je salue particulièrement Yves JEGOU, Viviane RONGY et Sabrina.

En dépit des lourdes charges afférentes à leurs fonctions, je ne saurais exprimer suffisamment mes remerciements à la Direction de l'INL, Catherine BRU-CHEVALLIER et Christian

SEASSAL, et à Guy HOLLINGER (anciennement Directeur de l'INL), pour leur bienveillance et leur soutien.

J'aurais été incomplet, si je ne venais pas attester combien les deux établissements financeurs de ma thèse faisaient partie intégrante de mon « Village », sans quoi le chemin aurait été jalonné de difficultés et d'obstacles: je citerai l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui, grâce à leur aide précieuse, ont permis au projet INSCOOP (programme ANR P2N 2011) de voir le jour et pour lequel j'ai démarré mes travaux de Doctorat à partir du mois de Novembre 2011, au sein du campus de l'École Centrale de Lyon à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), établissement en cotutelle entre le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), l'École Centrale de Lyon (ECL), l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), l'École Supérieure de Chimie Physique et Électronique de Lyon (CPE), et l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL).

Je leur exprime toute ma gratitude et mes remerciements.

Je n'oublierai pas non plus de remercier toutes les personnes ayant contribué au bon déroulement et à la finalisation du projet INSCOOP, de quelque manière.

Je ne manquerai pas aux valeurs fondamentales en apportant de biens tendres et chaleureux remerciements à toutes les personnes venues me soutenir lors de la défense orale de ma thèse : je citerai notamment mes nombreux collègues de travail et nouvelles connaissances à l'ECL, mes anciens Maîtres de stages M1 et M2 Catherine et Marcel, des « parents d'enfance » (que de souvenirs mémorables...) Claude et Marie-Hélène, des amis : Jean et Evelyne, Denis et Pascale, Jean-Pierre et Nicole, Robert et Nicole, Christian et Michèle, Simone et Brigitte, Emilie qui représentait aussi Anthony (deux très belles amitiés nées à Berlin, votre présence physique à mes côtés, durant le stressant été 2015, fut combien rassurante et réconfortante), mes très chers amis d'enfance de ma tendre et bien-aimée Croix-Rousse, William (avec son Papa), Jean-Mathieu, Thibaud P. et Rodolphe ainsi que tous mes autres amis d'enfance de la Croix-Rousse, n'ayant pu être présents, Alexis, Yann, Mathieu, les Guillaume Ch. et Co., Thibaud M., Laurent, Théophile... et m'ayant envoyé de beaux messages d'encouragement.

Je vous fais part de toute mon affection et de mon fidèle attachement.

Que dire, sinon MERCI du fond du cœur, à mon Oncle, Maître Fadi BARAKAT, et à ma cousine Nour, venus spécialement du LIBAN assister à ma soutenance et me témoigner de

leurs sentiments affectueux, comme de ceux de chacun des autres membres de la famille, oncles et tantes, cousins et cousines.

Votre présence m'a fait énormément plaisir et me laissera un Souvenir ineffaçable et impérissable.

Soyez assurés de toute mon affection et ma chaleureuse gratitude.

Je ne saurais conclure sans me référer à mon bien intime ressenti et venir affectueusement remercier plus que tout mes sœurs, mon frère, ma belle-sœur et mes trois beaux-frères, les murs ancrés de mon « Village », pour m'avoir toujours grandement entouré, apporté leur concours et soutenu, témoigné de leur amour, comblé de joie et être mes plus fidèles confidents. Merci d'être ma richesse, d'avoir traversé l'Atlantique par voie aérienne et messagère, d'avoir remonté le cours du Rhône, et de m'avoir fait la belle surprise, vivace et imprescriptible. Les visages observent ! J'aperçois encore l'image... !

Mon amour vous est voué.

Je n'achèverai pas mon récit avant d'avoir offert une tendre et affectueuse pensée à mes neveux et nièces, et spécifiquement à mes deux filleuls, Baptiste, tout sereinement et sagement attentionné, venu d'assez loin avec toute sa famille m'écouter, me reconforter et me soutenir, et Simon, qui n'aurait pas manqué de déconstruire ou d'enchevêtrer mes « fils »!

J'étais particulièrement ému, sensibilisé et profondément touché.

Soyez tous assurés de toute mon affection et de mon amour.

Finalement, en dernier mais en premier, je dédie aux fondateurs et aux socles de mon « Village », mes parents, le fruit de mes recherches avec l'essence de mes sentiments et de mes remerciements. Personne ne m'aime plus qu'eux. Je mesure Le Pas et La Dimension. Ils m'ont transmis leur curiosité académique et inculqué la probité et l'éthique, sans quoi toute Victoire échappera à La Vérité, ma Conscience. Je leur suis éternellement reconnaissant de leur soutien, de leur confiance et de leur amour illimités.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon éternel amour.



## Table des Matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre 1 Contexte, objectifs et état de l’art.....</b>	<b>25</b>
1.1. Le contexte de l’étude .....	27
1.1.1. La photonique sur Silicium .....	27
1.1.2. La filière III-V .....	30
1.1.3. L’intégration monolithique : la technologie « nanofils ».....	31
1.1.4. Les NFs pour la photonique et concept INSCOOP .....	33
1.1.4.1. Quelques réalisations préalables .....	33
1.1.4.2. Concept INSCOOP : modes optiques partagés.....	35
1.2. État de l’art sur la croissance des NFs III-V (As, P) sur Silicium.....	36
1.2.1. Bref historique.....	36
1.2.2. La croissance des NFs III-V sur Si.....	37
1.2.2.1. La catalyse Au.....	37
1.2.2.2. La croissance auto-catalysée.....	39
1.2.2.2.1. Rôles de la chimie de surface du substrat et des conditions de croissance .....	40
1.2.2.2.2. Propriétés structurales des NFs auto-catalysés .....	47
1.2.2.2.3. Croissance sur substrat structuré .....	49
<b>Chapitre 2 L’épitaxie par jets moléculaires en mode VLS .....</b>	<b>61</b>
2.1. L’Épitaxie par Jets Moléculaires.....	63
2.1.1. Le mécanisme de croissance .....	63
2.1.2. Les réacteurs Compact 21 III-V et Riber 32 III-V .....	66
2.2. La croissance de NFs par EJM en mode VLS catalysé Au .....	68
2.2.1. Potentiels chimiques et mécanismes de croissance associés.....	68
2.2.2. Nucléation et structure cristalline.....	73

2.3.	Croissance auto-catalysée et structure cristalline.....	75
<b>Chapitre 3 Croissance auto-catalysée de NFs InP sur Silicium.....</b>		<b>83</b>
3.1.	Traitement de surface et gouttelettes d'indium.....	85
3.1.1.	Traitements de surface des substrats Si.....	85
3.1.1.1.	Caractéristiques des substrats.....	85
3.1.1.2.	Traitements chimiques des substrats.....	85
3.1.1.3.	Caractérisations morphologique et chimique de l'état de surface .....	87
3.1.2.	Formation des gouttelettes d'indium.....	90
3.1.2.1.	Influence de la vitesse de dépôt d'indium $v_d$ .....	90
3.1.2.2.	Influence du nombre de monocouches déposées $N_d$ .....	93
3.1.2.3.	Influence de la température de dépôt $T_d$ .....	94
3.1.3.	Bilan .....	98
3.2.	La croissance auto-catalysée de NFs InP sur Si.....	98
3.2.1.	Étude menée avec des gouttelettes d'indium de $D_g=38\text{ nm}\pm 5\text{ nm}$ .....	98
3.2.1.1.	Premières observations: une distribution bimodale des NFs .....	99
3.2.1.2.	Étude des conditions de croissance.....	102
3.2.1.2.1.	Influence de la pression d'indium $P_{In}$ à rapport $P_V/P_{III}$ constant .....	102
3.2.1.2.2.	Influence de la pression de phosphore $P_{P_2}$ .....	106
3.2.1.3.	Influence de la température de croissance $T_c$ .....	112
3.2.2.	Étude menée avec des gouttelettes d'In de $D_g=17\text{ nm}\pm 5\text{ nm}$ .....	117
3.2.2.1.	Influence de $P_{P_2}$ .....	118
3.2.2.2.	Évolution avec le temps de croissance $t_c$ .....	123
3.2.2.3.	Influence de la température de croissance (pour des conditions de fortes $P_{In}$ et $P_{P_2}$ ) .....	126
3.3.	Conclusion.....	130

## Chapitre 4 Propriétés structurales et optiques des NFs InP auto-catalysés

.....	<b>137</b>
4.1. Étude de l'interface NFs InP-SiO <sub>x</sub> /Si.....	139
4.1.1. Étude de l'interface par MET et DRX.....	139
4.1.2. Étude par spectroscopie XPS de l'interface entre les gouttelettes d'indium et le substrat de Si(111).....	144
4.2. Sur la croissance VLS ou non-VLS des NFs d'InP auto-catalysés.....	147
4.3. Propriétés optiques et structurales des NFs InP auto-catalysés.....	149
4.3.1. NFs InP avec les conditions de croissance à faible $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$ Torr ( $F_{In}=0,64$ Å/s) .....	149
4.3.1.1. Avec un rapport $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ : régime « 2D/3D ».....	150
4.3.1.2. Avec un rapport $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ : régime « cristaux 3D ».....	155
4.3.2. NFs InP avec les conditions de croissance à forte $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$ Torr ( $F_{In}=2,78$ Å/s) .....	161
4.3.3. Étude comparative des propriétés optiques des NFs InP auto-catalysés .....	164
4.4. Conclusion.....	169

## Chapitre 5 Les aspects photoniques et l'intégration sur substrat structuré

<b>SiO<sub>2</sub>-Si.....</b>	<b>173</b>
5.1. La simulation du couplage optique des NFs avec le guide d'onde Si.....	175
5.1.1. Simulation optique.....	176
5.1.2. La polarisation de la lumière émise par les NFs InAs/InP .....	187
5.1.3. Bilan de la simulation : Cahier des charges pour la croissance .....	193
5.2. La croissance sur substrats structurés ou « patternés » .....	194
5.2.1. Résultats sur les substrats SiO <sub>2</sub> -Si patternés au LTM .....	194
5.2.1.1. Structuration ou « patterning » des substrats .....	194
5.2.1.2. Traitement de surface des substrats SiO <sub>2</sub> -Si patternés .....	195
5.2.1.3. Localisation des gouttelettes d'indium .....	196
5.2.1.3.1. Influence du traitement chimique BOE dilué 1% .....	197

5.2.1.3.2.	Influence de la température de dépôt $T_d$ .....	197
5.2.1.3.3.	Influence de la vitesse de dépôt $v_d$ .....	198
5.2.1.3.4.	Influence du nombre de MC déposées $N_d$ .....	199
5.2.1.3.5.	Influence des paramètres ( $D_t$ et $a_t$ ) du réseau de trous.....	200
5.2.1.4.	Croissance des NFs : transposition du savoir acquis sur $SiO_x/Si$ .....	202
5.2.1.5.	Analyse XPS de la réactivité de l'indium avec la surface de $SiO_2-Si$ des substrats patternés au LTM .....	203
5.2.2.	Résultats sur les substrats SOI patternés au CEA-Leti.....	205
5.2.2.1.	Structuration ou « patterning » des substrats .....	205
5.2.2.2.	Localisation des gouttelettes d'indium .....	206
5.2.2.3.	Croissance des NFs.....	207
5.3.	Conclusion.....	209
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>213</b>





# Introduction générale

*“Il y a plein de place en bas”* [1]

Avec cette phrase visionnaire pointait l'aube d'une structuration contrôlée de la matière et d'une nouvelle ère technologique. Les propos tenus par Richard Feynman le 29 décembre 1959 résonnent encore pour nos générations actuelles. Il conseillait la communauté scientifique à sonder la matière en incitant à dépasser certaines frontières pour mieux la façonner à l'échelle sub-microscopique. Par ses propos, il faisait allusion à la conception du premier transistor en 1947 au sein des laboratoires Bell [2], à la fabrication du premier circuit intégré [3], ou bien encore à l'apparition des premiers microscopes électroniques dans les années 1930 [4]. Il entrevoyait la possibilité de manipuler la position des atomes en surface comme réalisé le 29 septembre 1989 par des techniques de microscopie en champ proche [5]. Il prévoyait, parmi bien d'autres, l'ouverture technologique et les avancées qui pouvaient en découler.

De nos jours, les secteurs de l'électronique et des semi-conducteurs dans les avancées technologiques sont révélateurs de leur attractivité et de leur indispensabilité. Les géants de ces secteurs tels que Apple, Samsung, Google, Facebook, Intel, Qualcomm ne cessent de se livrer la bataille des monopoles du numérique, des télécommunications et de la microélectronique [6] [7]. L'économie mondiale de ce marché des semi-conducteurs a été multipliée par un facteur 10 depuis la fin des années 1980 [8] ce qui démontre l'intérêt porté à ce secteur. L'utilisation des matériaux semi-conducteurs a conduit au développement de diverses applications dans le secteur de l'électronique. Ainsi, l'explosion des smartphones et des tablettes, la croissance du trafic utilisant le protocole de communication « Internet Protocol » (IP), l'inter-connectivité des appareils portables, la domotique, la dématérialisation du stockage de données par la présence du cloud computing, l'arrivée des Fab Labs par l'impression 3D, le déploiement de la 4G, sont autant de technologies qui ont déjà touché, touchent ou toucheront le quotidien de chacun de nous. Nous pouvons chiffrer ces derniers propos par les bilans et les prévisions suivantes. Fin 2013, le débit internet total pour les mobiles atteignait un ordre de grandeur de l'Exabit ( $1 \text{ Eb} = 10^{18}$  bits) par mois. Une prévision à 15,8 Eb/mois serait attendue pour l'année 2018. Citons un autre exemple : une tablette utilise un volume de données de 1374 Mb/mois alors qu'un smartphone en traite 529 Mb/mois. En 2013, 7 milliards d'appareils portables dans le monde ont été recensés, 77% de la croissance de ces appareils en 2012 concernaient la vente de smartphones. Il serait prévu que le cloud

## Introduction générale

représentera 90% de l'échange des données en 2018 [9] [10]. L'ensemble de ces données montrent bien la place gigantesque que tiennent les systèmes d'échanges de l'information dans nos vies courantes. L'amélioration des performances des composants électroniques (composants actifs, composants passifs, interconnexions) conditionne le développement et la prospérité de ce secteur d'innovation et de recherche. Cette amélioration était, pour le dernier quart du XX<sup>ème</sup> siècle, annoncée par les célèbres lois de Gordon Moore, vérifiée par la miniaturisation continue des transistors et par l'augmentation associée du nombre de ces mêmes transistors sur une puce électronique. Cependant, depuis le début des années 2000, il a été noté un ralentissement progressif de l'évolution des courbes de performances des dispositifs sur des aspects tels que la réduction de la taille des transistors ou encore la vitesse d'opération des processeurs. La réalisation de ces composants se heurte à un coût plus important de par la diversité et la complexité des étapes technologiques à mettre en œuvre [11]. Une approche alternative nommée « More than Moore » a permis de contourner les problèmes de dimensionnement et d'intégration des transistors sur puce. Cette approche se définit par un enrichissement des fonctionnalités intégrées sur les circuits. Parmi toutes les fonctionnalités à intégrer sur Silicium (Si), la photonique en est une importante notamment concernant les interconnexions optiques.

En effet, une des causes majeures de la limitation physique des composants est liée à l'utilisation des interconnexions électriques fabriquées en cuivre ou en aluminium. La réduction de taille de ces interconnexions métalliques, liant les composants actifs entre eux, se heurte à l'apparition de phénomènes critiques d'échauffement thermique (dissipation d'énergie), de distorsion du signal et de bande passante limitée [12] [13] [14] [15] [16] [17]. Les besoins en rapidité et qualité de transfert d'informations ne sont plus assez adaptés à l'utilisation des interconnexions électriques. Une mutation vers une technologie optique devient utile et nécessaire. La télécommunication à longue distance en est maintenant dotée par l'apport de la fibre optique. Cette dernière possède une plus grande bande passante (~500 THz) et une plus faible atténuation linéique (0.2 dB/km à 1550 nm, 1 dB/km à 1350 nm et 3 dB/km à 850 nm). Elle présente aussi une plus faible sensibilité aux perturbations électromagnétiques et se trouve être plus compétitive financièrement que les liaisons métalliques (du moins pour les longues et moyennes distances) [18] [19]. Pour ces mêmes raisons, les liens optiques sur puces s'affirment en candidat idéal comme alternative aux interconnexions électriques entre les composants. La transition vers une optique tout intégrée

se met progressivement en place. Ainsi, l'objectif de combiner le savoir-faire de la microélectronique avec les avantages de l'optique, est en pleine maturation [20] [21].

La technologie Silicium (Si) accapare le marché de l'électronique. Le Silicium est le support de base des composants électroniques. L'abondance de cette ressource, les grandes dimensions des « wafers » 200 à 300 mm, son bas coût en regard des autres substrats, la maîtrise des étapes de fabrication, le fort contraste d'indice entre le silicium  $n_{Si}=3,5$  et son oxyde  $n_{SiO_2}=1,5$ , sont autant d'éléments à son choix en tant qu'élément de base du tout optique. De plus, sa transparence aux longueurs d'ondes optiques supérieures à 1100 nm apporte un autre critère de valeur à son utilisation pour le guidage optique de la lumière. Pour les interconnexions optiques, il est ainsi envisagé de réaliser de véritables circuits optiques sur Si avec des émetteurs de lumière, des modulateurs, des détecteurs ou encore des guides d'onde. Si le Si et les composés de la filière Si (SiGe, Ge) permettent de fabriquer ces derniers composants élémentaires, ils ne sont toujours pas adaptés pour réaliser une émission de lumière suffisamment efficace en raison de leur gap indirect [22]. L'utilisation des matériaux III-V, et plus précisément l'exploitation de leurs propriétés, sera sans doute incontournable pour la réalisation de la fonction associée à l'émission de lumière. L'intégration hétérogène des composants III-V sur Si se fait actuellement par report de « timbres ». L'intégration monolithique existe aussi pour les composés de la filière Si et correspond à la croissance directe de couches 2D III-V sur Si. Cette croissance directe génère des défauts structuraux (domaines d'antiphase, dislocations, fissures) à l'interface III-V sur Si en raison du désaccord de maille existant entre les III-V et le Si, leur polarité et leur incompatibilité thermique. L'apparition de ces défauts entraîne la dégradation des propriétés optoélectroniques des matériaux III-V. Un moyen de s'en affranchir est d'utiliser une technologie alternative : la technologie nanofils (NFs). C'est dans ce contexte que le projet INSCOOP (Intégration de Nanofils III-V sur SOI pour les Connexions Optiques sur Puce) a été proposé et financé par l'ANR en 2011 (programme P2N). Ce projet a été mené dans le cadre d'une collaboration entre l'INL, le LPN, le CEA-Leti, le LTM et FOTON. L'objectif principal de ce projet était de réaliser un émetteur de lumière à base de NFs III-V dans le système InAs(P)/InP dont le mode optique serait couplé avec le mode optique d'un guide d'onde Si sur substrat SOI pour que la lumière émise soit ensuite transportée dans ce guide d'onde. Ce projet comprenait des tâches sur la croissance de NFs III-V (cœur-coquille InAs(P)/InP, croissance auto-catalysée, NFs verticaux sur Si(001), ...), de caractérisations structurales et optiques de ces NFs, des tâches sur la structuration des substrats de Si et des tâches de simulation et modélisation

## Introduction générale

(simulation du couplage optique, simulation ab-initio de l'exciton, modélisation de la croissance auto-catalysée).

Au sein de ce projet, notre tâche consistait principalement à développer la croissance auto-catalysée de NFs InAs(P) sur Si par Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) en mode Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Dans ce manuscrit, la présentation de ces travaux de recherche s'articulera en quatre chapitres.

Le premier chapitre rappellera les enjeux de la photonique sur Silicium et montrera comment ce projet s'inscrit dans ce contexte. Nous montrerons que le choix de la filière III-V est un moyen d'obtenir de bonnes propriétés d'émission de lumière. De même, la perspective de la technologie NFs nous offrira la possibilité de s'affranchir des contraintes liées à la croissance directe des matériaux III-V en couches 2D sur Si. Nous présenterons plus précisément le projet INSCOOP en portant une attention toute particulière sur nos objectifs de recherche et les verrous technologiques à lever. Un rappel de la littérature existante sur les NFs montrera l'intérêt de cette approche.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la réalisation de ce projet : l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) et ses principes. Nous présenterons aussi le principe de la croissance EJM en mode Vapeur-Liquide-Solide (VLS) assistée par un catalyseur, pour la production de NFs.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la croissance de NFs InP auto-catalysés sur substrat de Si. Nous montrerons que le choix du traitement chimique de surface du Si se révèle être capital pour la croissance des NFs InP auto-catalysés. Nous étudierons les conditions de formation des gouttelettes d'indium sur un substrat de Si. Nous étudierons ensuite l'influence des conditions de croissance (température de croissance  $T_c$ , pression d'indium  $P_{In}$ , pression de phosphore  $P_{P_2}$ , rapport  $P_{P_2}/P_{In}$ , temps de croissance  $t_c$ ) sur la densité, la longueur et le diamètre des NFs produits et quels jeux de paramètres facilitent leur nucléation. Pour répondre à quelques interrogations concernant la nucléation de ces NFs, une étude spécifique sera menée par microscopie MET et par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour mieux comprendre la formation de l'interface entre les gouttelettes d'indium et la surface du substrat de Si, puis celle entre les NFs InP et la surface du Si et, quel rôle peut jouer l'oxyde de surface du substrat de Si sur cette nucléation. Enfin, les propriétés structurales et optiques de ces NFs seront ensuite caractérisées par Microscopie Électronique en Transmission (MET) et par Photoluminescence (PL).

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présenterons les résultats de simulation optique menée, dans le cadre du projet INSCOOP, pour assurer un bon couplage optique entre le mode optique d'une cavité résonante à base d'un réseau ordonné de NFs et celui d'un guide d'onde Si sur SOI(111). Le comportement optique des NFs sera étudié, en particulier la polarisation de la lumière émise, en fonction de leur diamètre et de leur structure cristallographique. Ces simulations ont permis de préciser le cahier de charges pour ce qui concernait le réseau de NFs à élaborer. Nous visions ensuite de transposer le savoir acquis sur la croissance auto-catalysée de NFs d'InP à la croissance sur des substrats de SOI structurés (réseau de trous dans une couche mince de silice thermique d'épaisseur mesurant environ 30 nm, préalablement formé sur ces substrats SOI). Nous étudierons les conditions pour localiser les gouttes d'indium à l'intérieur de trous. Nous montrerons qu'il n'a cependant pas été possible de nucléer des NFs auto-catalysés à partir de ces gouttelettes d'indium localisées sur ces substrats structurés. Une étude de chimie de surface par spectroscopie XPS tentera de donner quelques explications à cet échec et nous permettra d'imaginer quelles pourraient être les pistes à envisager pour contourner ce verrou technologique.



# Chapitre 1

## Contexte, objectifs et état de l'art

1.1.	Le contexte de l'étude .....	27
1.1.1.	La photonique sur Silicium .....	27
1.1.2.	La filière III-V .....	30
1.1.3.	L'intégration monolithique : la technologie « nanofils ».....	31
1.1.4.	Les NFs pour la photonique et concept INSCOOP .....	33
1.1.4.1.	Quelques réalisations préalables .....	33
1.1.4.2.	Concept INSCOOP : modes optiques partagés.....	35
1.2.	État de l'art sur la croissance des NFs III-V (As, P) sur Silicium.....	36
1.2.1.	Bref historique.....	36
1.2.2.	La croissance des NFs III-V sur Si.....	37
1.2.2.1.	La catalyse Au.....	37
1.2.2.2.	La croissance auto-catalysée.....	39
1.2.2.2.1.	Rôles de la chimie de surface du substrat et des conditions de croissance .....	40
1.2.2.2.2.	Propriétés structurales des NFs auto-catalysés .....	47
1.2.2.2.3.	Croissance sur substrat structuré .....	49



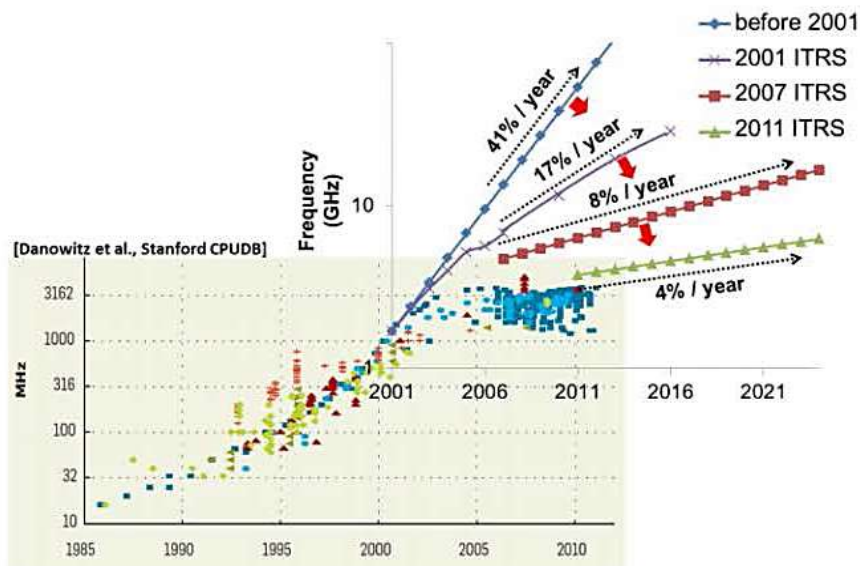
## 1.1. Le contexte de l'étude

### 1.1.1. La photonique sur Silicium

Depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, nous avons assisté à une augmentation de la fréquence de fonctionnement des processeurs, à une réduction de la taille des transistors et des dimensions des interconnexions électriques, à un accroissement associé du nombre de transistors par  $\text{cm}^2$  et à un coût de plus en plus réduit des composants. Les raisons de ce progrès peuvent être résumées par deux mots clefs : la miniaturisation et l'intégration.

Or, la réduction de la taille des composants a provoqué une augmentation relative des délais d'interconnexions. Ce délai est défini par le produit RC, R étant la résistance des lignes d'interconnexions (plus de 90% sont en cuivre) et C la capacité entre deux lignes voisines. Les interconnexions de type métallique ont commencé par atteindre des limites physique (densité des lignes d'interconnexions, bande passante limitée, dissipation d'énergie thermique, délai de propagation). Ces interconnexions intra-puces et inter-puces gouvernent et limitent donc fortement les performances des microprocesseurs.

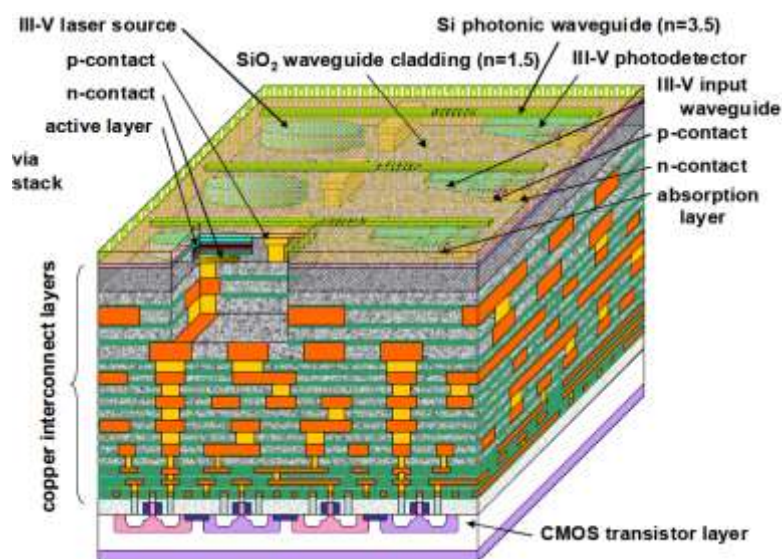
En 2002, ces interconnexions représentaient plus de 50% de la puissance consommée par les microprocesseurs. Elles auraient atteint plus de 80% en 2014 et donc limité fortement la puissance d'une puce [23] [24]. En 2013, les prévisions de l'ITRS [25] (Feuille de route Internationale de la Technologie des Semi-conducteurs) notifiaient (Figure 1.1) le point suivant : la densité des transistors réalisables par les techniques de lithographie ne suivrait pas l'évolution prévue par les lois de Moore sur le doublement tous les 2 ans du nombre de transistors réalisables sur une puce ou encore sur le doublement d'une caractéristique (puissance, fréquence, vitesse d'instruction) tous les 18 mois. Les projections prévues par les lois de Moore ne cessent donc de ralentir.



**Figure 1.1:** Prévisions de l'ITRS sur l'évolution de la fréquence des processeurs provenant du référentiel CPUDB (Bases de données sur les processeurs) de l'Université de Stanford [25].

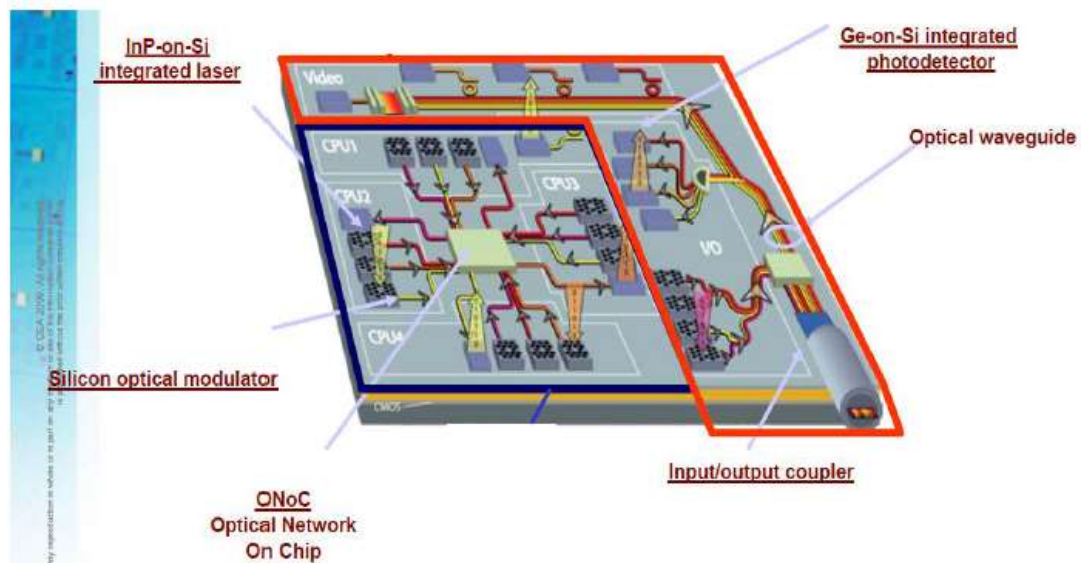
L'émergence d'une nouvelle technologie était donc nécessaire pour contourner les verrous associés aux interconnexions électriques. Les interconnexions optiques ont été imaginées comme un des moyens de contourner ces verrous, en particulier parce qu'elles ont la propriété de contenir une bande passante beaucoup plus grande que celle des interconnexions électriques.

La photonique sur Silicium a ainsi été une voie de recherche qui s'engageait à résoudre les limites de la microélectronique. Cette technologie vise à intégrer des interconnexions optiques sur une puce électronique et à être donc compatibles CMOS sur Si (Figure 1.2).



**Figure 1.2:** Vue en coupe d'un circuit intégré en Si.

Ce circuit photonique devra être constitué d'émetteurs, de modulateurs, de coupleurs, de guides d'ondes et de photo-détecteurs (Figure 1.3).



**Figure 1.3:** Composants optiques élémentaires (lasers, modulateurs, photo-détecteurs, guides d'onde) nécessaires à la réalisation d'un circuit photonique sur Si (J-M. Fedeli CEA-Leti).

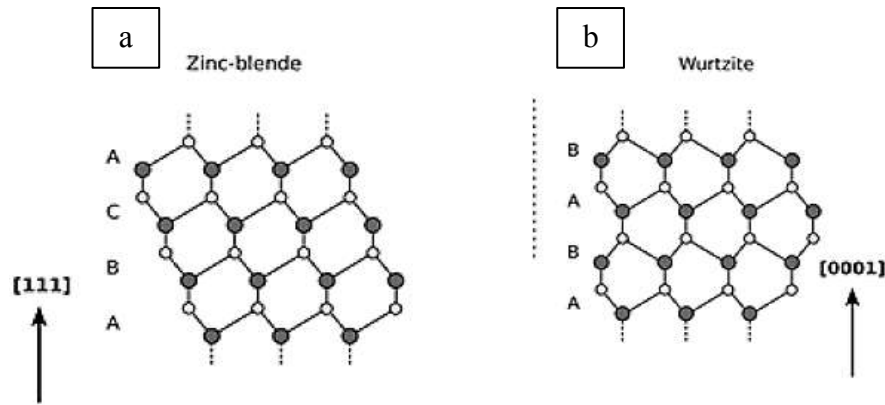
L'utilisation de substrats SOI (Silicium sur Isolant) est essentielle à l'expansion de la photonique optique sur puce. Les raisons de ce choix sont multiples. D'une part, ces substrats sont transparents aux longueurs d'ondes supérieures à 1100 nm, de telle sorte qu'ils s'accordent bien au fonctionnement dans le domaine des télécommunications (1200 à 1550 nm). D'autre part, le fort contraste d'indice existant entre le silicium  $n_{Si}=3.5$  et son oxyde  $n_{SiO_2}=1.5$  permet de parfaitement confiner la lumière dans un guide en Si sur SOI par le phénomène de réflexion totale.

En ce qui concerne les composants élémentaires, le Silicium et les composés de la filière Silicium (SiGe, Ge) sont bien adaptés à la réalisation des modulateurs, coupleurs et photo-détecteurs [26]. Cependant, le Silicium reste un très mauvais émetteur de lumière de par la nature indirecte de sa bande interdite. En effet, les taux de recombinaisons non radiatives y sont beaucoup plus élevés que ceux des recombinaisons radiatives. L'émission de lumière, statistiquement peu probable, s'accompagne alors d'une émission de phonon [27]. Il en résulte alors une efficacité quantique interne très faible et peu propice à l'émission d'un photon. La nécessité d'un matériau émetteur plus efficace est indispensable pour la réalisation du circuit photonique. L'intégration de semi-conducteurs III-V à gap direct pour la réalisation de l'émetteur a alors été envisagée pour ces circuits photoniques.

### 1.1.2. La filière III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont issus de la composition d'un élément de la 3<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la 5<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique des éléments. Ces derniers possèdent pour la plupart une bande interdite directe. En effet, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. La transition optique associée à la création d'une paire électron-trou conduit à une recombinaison radiative et ainsi à la génération d'un photon, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. L'intérêt de ces semi-conducteurs composés III-V est aussi de réaliser des alliages et hétérostructures diverses. Le contrôle de la largeur de bande interdite permet de travailler sur une plus large gamme de longueurs d'onde en fonction de la composition de l'alliage ou de l'empilement de l'hétéro-structure. Les matériaux III-V offrent donc un réel potentiel en optoélectronique.

Les matériaux semi-conducteurs III-V cristallisent généralement dans une structure cubique dite Zinc-Blende (ZB) qui se décompose en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un pour les éléments III et l'autre pour les éléments V. Ces deux sous-réseaux sont décalés de  $(a/4, a/4, a/4)$  le long de la diagonale de la maille cubique élémentaire,  $a$  étant le paramètre de maille du réseau. Chaque atome d'un élément se situe au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets correspondent aux atomes de l'autre nature. La structure ZB présente un empilement de monocouches (1 plan V + 1 plan III pour les composés III-V) successives selon la séquence ABCABCABC... (Figure 1.4-a). Les matériaux III-V peuvent aussi cristalliser dans une structure hexagonale dite Wurtzite (Wz) dans laquelle les monocouches s'empilent cette fois selon la séquence ABABAB... (Figure 1.4-b). La différence d'empilement de ces deux structures conduit à une différence de leur énergie de cohésion. Cette dernière est égale à 24 meV/paire [28] dans le cas de l'InP au profit de la structure ZB qui est la plus stable et donc la plus souvent rencontrée dans les semi-conducteurs III-V.



**Figure 1.4:** Empilement des monocouches III-V dans : (a) en structure ZB (b) en structure Wz.

Cependant, en raison du fort désaccord de maille entre ces semi-conducteurs III-V et le Si, la croissance de couches 2D de ces matériaux sur un substrat de Si s'accompagne de la création de défauts structuraux, principalement des dislocations d'interface [29] [30], liées à la relaxation plastique de ces couches initialement contraintes dans une croissance pseudomorphique. La présence d'une densité de défauts trop grande constitue des centres de recombinaisons non radiatives qui dégradent fortement les propriétés optoélectroniques des matériaux III-V épitaxiés sur Si. Le report des couches III-V sur Si a donc été envisagé pour contourner ce problème et s'est avéré très efficace [31] [32] [33]. Cependant, ces procédés de report requièrent de nombreuses étapes technologiques et représentent un coût élevé. Le futur de cette intégration, tel que mentionné par Intel par exemple dans sa roadmap, reste cependant de viser une intégration monolithique de ces matériaux semi-conducteurs III-V sur Si. Une des approches alternatives, qui est actuellement très étudiée à cette fin, est d'avoir recours à une technologie en plein essor : la « technologie nanofils ».

### 1.1.3. L'intégration monolithique : la technologie « nanofils »

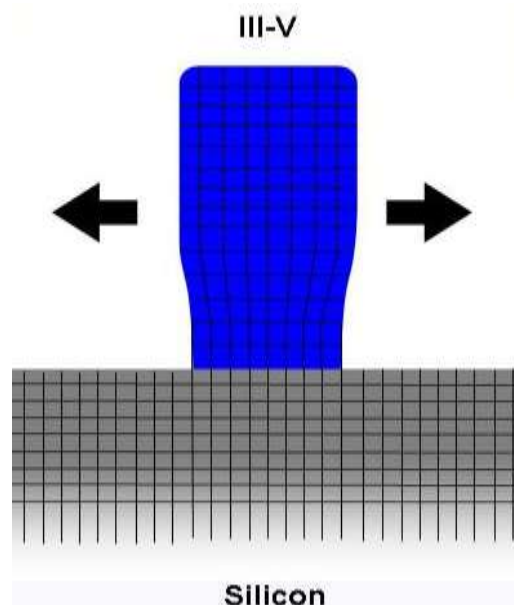
Comme mentionné précédemment, deux stratégies sont développées pour l'intégration des semi-conducteurs III-V sur Si. D'une part, l'intégration monolithique par épitaxie directe de couches ou de structures III-V sur un substrat Si. D'autre part, l'intégration hétérogène par report de couches ou de structures III-V sur un substrat Si. Cette dernière stratégie est celle qui est actuellement utilisée dans l'industrie pour l'intégration d'émetteurs III-V pour les interconnexions optiques sur Si. Elle est cependant coûteuse et l'intégration monolithique reste un objectif pour le futur.

L'épitaxie de couches 2D de semi-conducteurs III-V sur Si a fait l'objet de nombreuses études depuis ces 20 dernières années. Néanmoins, elle se heurte à deux limites principales que sont :

- Le désaccord paramétrique existant entre la plupart des semi-conducteurs III-V et le Si. Au-delà d'une certaine épaisseur critique de croissance dite pseudomorphique, les contraintes vont être relaxées en fonction du désaccord de maille, soit par la formation d'îlots 3D soit par la formation de dislocations à l'interface entre le Si et la couche du semi-conducteur III-V.
- Les domaines d'antiphase, délimités par les parois d'antiphase, liés à l'incompatibilité de l'empilement d'une monocouche III-V sur une surface de Si au voisinage d'une marche de surface.

Les mécanismes de relaxation et les parois d'antiphase vont détériorer drastiquement les propriétés structurales et optoélectroniques de ces couches de semi-conducteurs III-V. Jusqu'à ce jour, aucune procédure n'a permis de contourner de manière satisfaisante ces limites intrinsèques à l'épitaxie de couches 2D de semi-conducteurs III-V sur Si.

Une autre approche est apparue au cours de ces quinze dernières années comme alternative aux couches 2D : la croissance VLS (pour Vapeur-Liquide-Solide) de NFs III-V sur Si. Une des spécificités de la géométrie unidimensionnelle des NFs est en effet que la contrainte liée au désaccord de maille entre le substrat et le NF peut se relaxer élastiquement par le biais des facettes libres du NF (Figure 1.5), dès lors que son diamètre est inférieur à un certain diamètre critique qui est fonction du désaccord de maille [34] [35].



**Figure 1.5:** Représentation schématique de la relaxation élastique de la contrainte, permise par les facettes libres d'un NF.

Cette « technologie NFs » a permis d'intégrer de façon monolithique des semi-conducteurs III-V possédant d'excellentes propriétés structurales et optoélectroniques sur substrat de Si [36] [37] [38] [39].

C'est dans ce contexte que le projet ANR INSCOOP (Intégration de Nanofils III-V sur SOI pour Connections Optiques sur Puce) a été proposé au programme ANR P2N en 2011 avec l'objectif de réaliser des émetteurs de lumière à base de NFs III-V placés sur un guide d'onde Si sur substrat SOI.

#### **1.1.4. Les NFs pour la photonique et concept INSCOOP**

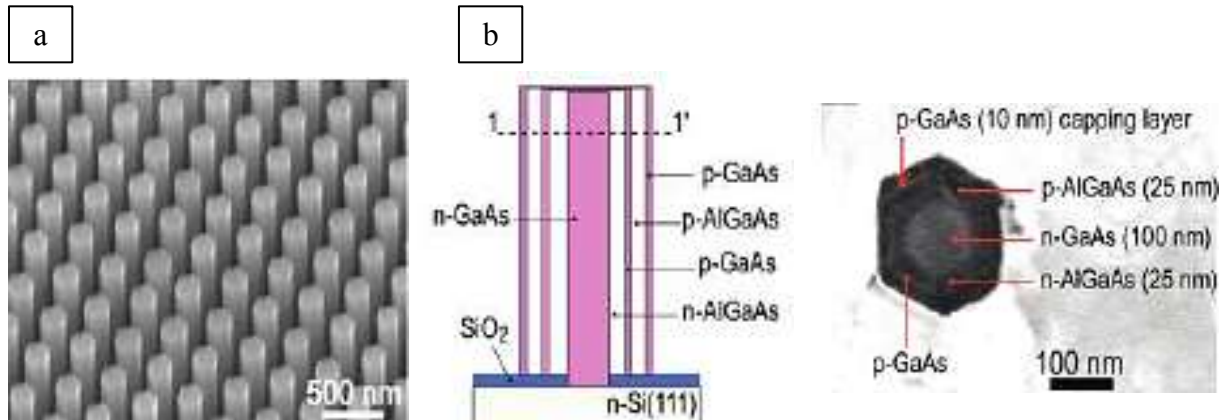
##### **1.1.4.1. Quelques réalisations préalables**

En 2004, les NFs semi-conducteurs III-V ont été considérés comme un moyen de développer des nouveaux composants photoniques. L'équipe de L. Samuelson à Lund (Suède) a notamment travaillé sur la croissance de NFs InP verticaux dans des réseaux de trous définis sur des substrats III-V [40]. Les résultats obtenus sur l'intégration monolithique de NFs III-V sur des substrats III-V et plus tard sur des substrats Si ont permis de montrer le contrôle du diamètre, de la longueur, de la position et de la direction de croissance de ces NFs. Il a été montré que ces NFs possèdent d'excellentes propriétés structurales et optoélectroniques ce qui les rend particulièrement intéressants pour la réalisation d'émetteurs optiques, de modulateurs ou de photo-détecteurs intégrés sur substrat de Si.

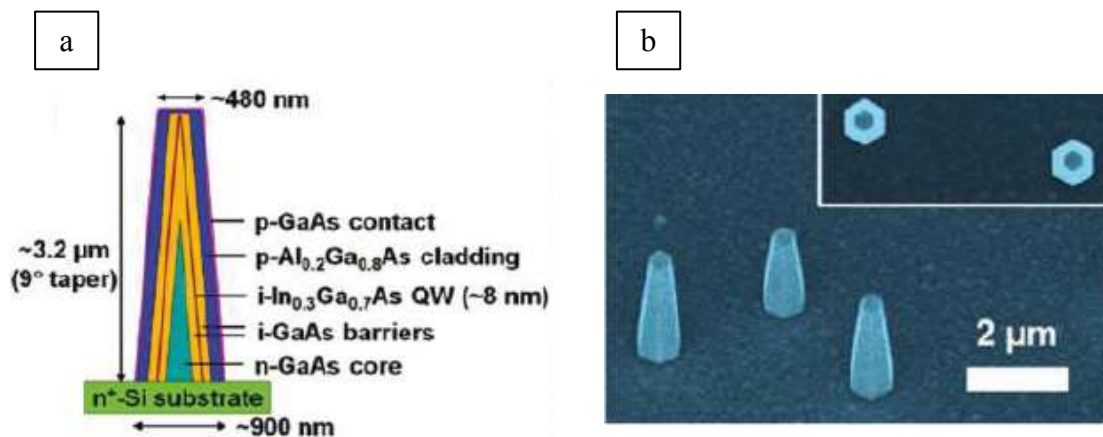
Ainsi, des photo-détecteurs à base de nano-colonnes de GaAs ont été réalisés sur des substrats structurés de GaAs avec cette technologie [41]. En 2007, des diodes électroluminescentes (DEL) à base de NFs InP/InAsP/InP ont été réalisées pour la première fois sur un substrat InP [42]. De même, des NFs avec une hétérostructure à puits quantique radial GaAs/AlGaAs [43] crus sur GaAs ont également ouvert la voie en 2011 à la réalisation de sources de photons uniques à base de NFs confirmant ainsi l'idée que la technologie NFs était bien des plus prometteuses pour la photonique.

La croissance de NFs de GaAs/InGaP sur Si [44] a permis d'accéder pour la première fois en 2008 à la fonction d'émission de lumière (DEL) sur Si à partir de NFs. Similairement, la croissance de NFs de GaAs/AlGaAs [45] sur Si (Figure 1.6) et la croissance de NFs InGaAs/GaAs (Figure 1.7) sur Si [46] ont aussi permis de réaliser des DEL à base de NFs sur Si. Dans ce dernier cas, cette émission était issue d'un puits quantique radial en InGaAs comme région active (Figure 1.7-a). La réalisation de ces NFs cœur/multicoquilles a aussi

permis de balayer un large éventail de sources DEL, en jouant sur la fraction d'indium dans les puits quantiques d'InGaAs. L'augmentation de la composition en indium a notamment induit un décalage vers le rouge de l'émission [47].



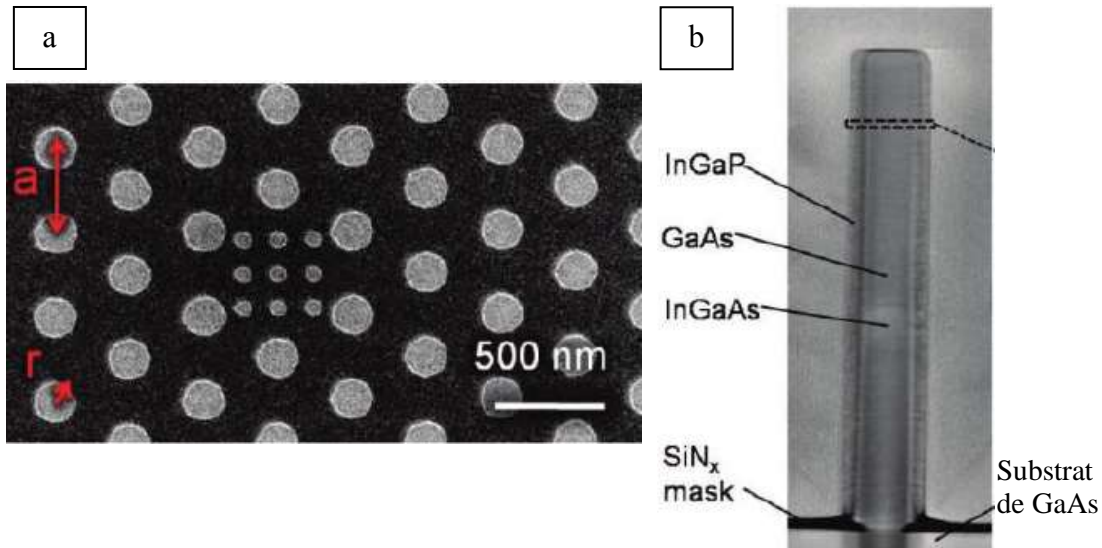
**Figure 1.6:** (a) Images MEB des NFs, (b) Représentation schématique d'une structure DEL à base d'un NF. [45].



**Figure 1.7:** (a) Représentation schématique d'une structure DEL à base d'un NF InGaAs/GaAs sur Si, (b) Images MEB des NFs. [46].

En 2011, il était démontré pour la première fois par le groupe de L. Chuang et C. Chang-Hasnain, qu'il était possible de produire un nanolaser fonctionnant à température ambiante, à partir d'une nanocolonne GaInAs/GaAs obtenue par croissance dite bottom-up sur un substrat de Si [48].

Plus proche de notre objectif, en 2011, le groupe de D. Huffaker à UCLA (USA) a montré la fabrication par croissance bottom-up localisée sur un substrat structuré, d'un cristal photonique 2D et d'une cavité résonante au sein de celui-ci par le contrôle des diamètres des nanopiliers de GaInAs/GaAs produits (Figure 1.8) [49].



**Figure 1.8:** (a) Image MEB en vue de dessus de la cavité du cristal photonique (b) Image TEM en coupe transverse d'une nano-colonne montrant le cœur axial de la structure en GaAs/InGaAs et la coquille en InGaP. [49].

Des pics résonants de cette cavité ont été observés par photoluminescence (PL) à 77 K après passivation des nanopiliers et encapsulation dans du PDMS (polydiméthylsiloxane). Il était prévu par ce groupe de coupler l'émission de cette structure avec un guide d'onde Si sur SOI (présentation de D. Huffaker à IPRM 2011, à Berlin).

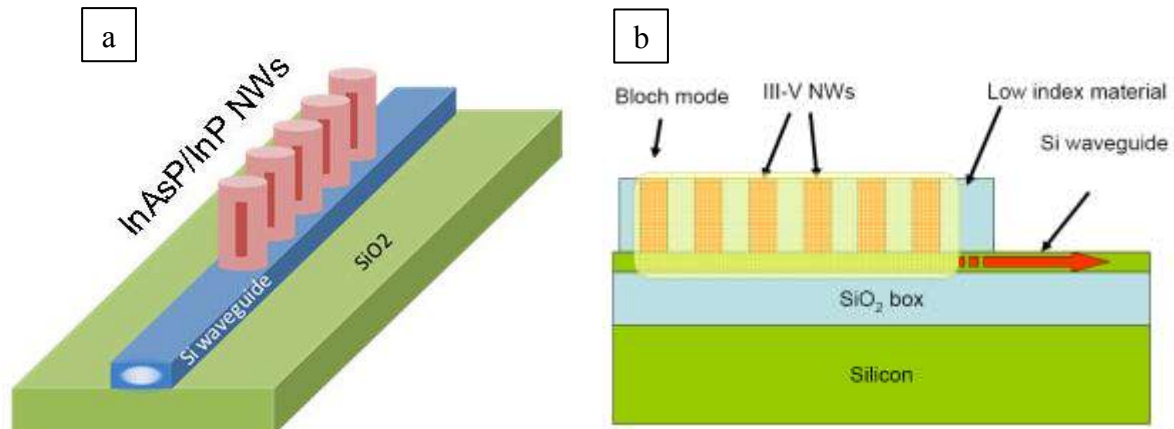
Nous venons donc de présenter quel était, pour le plus représentatif, l'état de l'art de la photonique Si à base de NFs III-V au démarrage de ce travail.

#### 1.1.4.2. Concept INSCOOP : modes optiques partagés

Ces nombreux travaux antérieurs ont fait mûrir un ensemble d'idées qui ont contribué à la proposition du projet ANR-P2N INSCOOP. Ce projet avait pour but d'intégrer une structure émettrice à base de NFs III-V sur un substrat Si. L'application visée était celle des interconnexions optiques sur puce. L'objectif était donc de réaliser une structure émettrice à base de NFs III-V et de la coupler optiquement à un guide d'onde Si sur un substrat SOI. Cette source devait émettre dans le domaine de transparence du Si et elle a été choisie pour émettre aux longueurs d'onde des télécommunications comprises entre 1.3  $\mu\text{m}$  et 1.5  $\mu\text{m}$  permettant une transmission optimale dans les fibres optiques en silice.

Pour être bien adapté à ces longueurs d'ondes il a été choisi de réaliser une micro-source optique à base de NFs cœur/coquille In(As)P/InP sur un guide d'onde Si sur SOI (Figure 1.9-a). Le choix qui a été fait pour cette micro-source est celle d'un réseau linéaire ordonné de

NFs qui vont former une cavité résonante de type de celle d'un cristal photonique dont les modes optiques seront partagés avec ceux du guide d'onde Si (Figure 1.9-b).



**Figure 1.9:** Illustration schématique du concept du projet INSCOOP (a) Réseau linéaire de NFs III-V sur un guide d'onde Si sur SOI et (b) couplage optique par partage de modes entre le réseau de NFs et le guide d'onde.

La principale tâche du projet INSCOOP concernait la croissance de NFs In(As)P/InP sur un substrat Si par Epitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur-Liquide-Solide (EJM-VLS). Plusieurs aspects devaient être plus particulièrement étudiés à l'INL, avec principalement :

- 1) l'autocatalyse des NFs InP avec des gouttelettes d'indium afin de s'affranchir de l'utilisation du catalyseur or (Au), classiquement utilisé pour la croissance en mode VLS, mais totalement proscrit dans les fonderies Si de par les centres profonds qui lui sont associés dans ce semi-conducteur,
- 2) la croissance auto-catalysée de NFs InP sur des substrats Si structurés pour conduire à un réseau ordonné de NFs,
- 3) la croissance de NFs verticaux sur Si(001). Cette étude n'ayant pas aboutie, les résultats associés ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

## 1.2. État de l'art sur la croissance des NFs III-V (As, P) sur Silicium

### 1.2.1. Bref historique

La croissance de nano-colonnes en mode VLS a été initiée au début des années 1960 dans le laboratoire BELL Téléphone dans le New Jersey. Par cette méthode, Wagner et Ellis [50] ont synthétisé des nano-colonnes en Si sur un substrat de Si. Leur croissance était catalysée par des gouttes d'or déposées sur un substrat Si et les nano-colonnes avaient un diamètre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Cette approche ascendante dite « bottom-up » consiste à apporter les éléments constituant le nanofil par des techniques de croissance épitaxiale classiques (MOCVD, EJM,

...) et à catalyser la croissance à l'endroit où siègent des particules qui vont conduire à l'émergence des nanofils. On parle de croissance épitaxiale assistée par le mode VLS pour Vapeur-Liquide-Solide.

Cette approche a permis de faire croître des nanofils de très grande qualité structurale aussi bien en volume qu'en surface. Elle est particulièrement bien adaptée pour les objectifs visant à intégrer des matériaux semi-conducteurs III-V sur un substrat de Si.

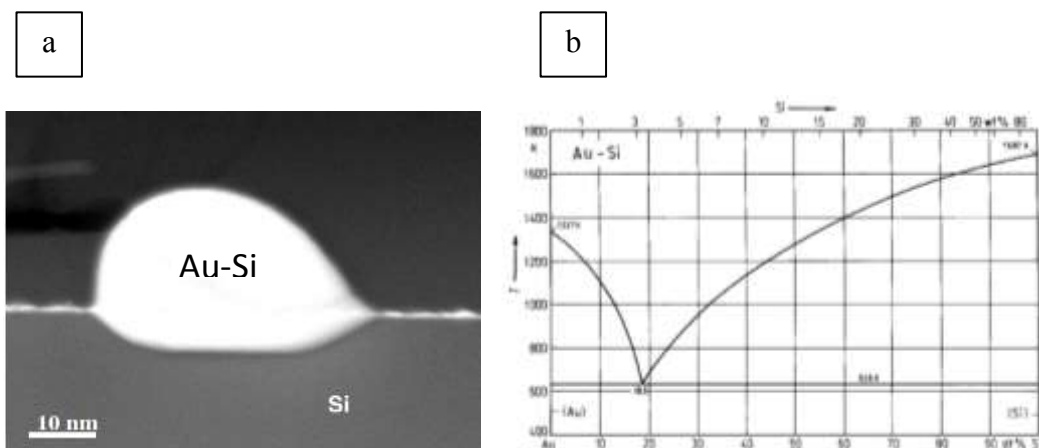
Les travaux les plus avancés sur la croissance VLS des NFs ont été menés par les groupes de C. Lieber [51] à l'Université de Harvard (USA), de P. Yang [52] à l'Université de Berkeley (USA) et de L. Samuelson [53] à l'Université de Lund (Suède).

### 1.2.2. La croissance des NFs III-V sur Si

À partir de 2004, cette approche ascendante a suscité de nombreux travaux qui ont démontré la croissance de NFs III-V sur substrat de Si. La croissance de NFs III-V sur Si par le mode VLS a été réalisée d'abord en utilisant des gouttelettes d'or, puis avec des catalyseurs alternatifs (indium, gallium) et l'on parle alors de croissance auto-catalysée.

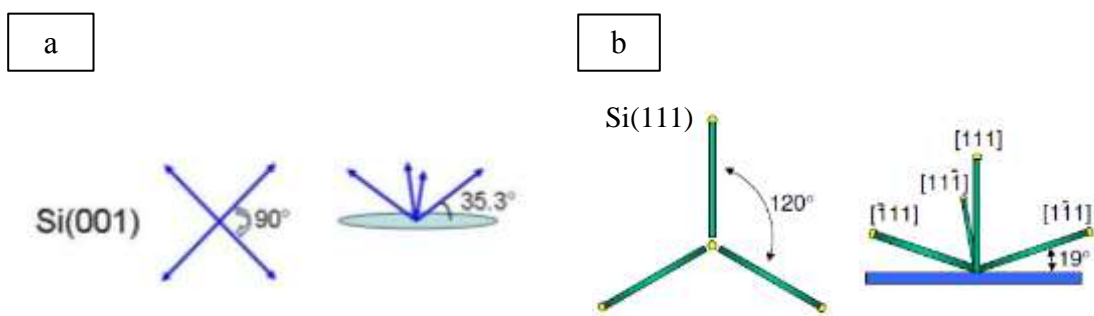
#### 1.2.2.1. La catalyse Au

Les gouttelettes d'or sont encore très utilisées comme catalyseur pour la croissance de NFs III-V (InP, InAs, GaAs,...) sur Si. Il a été démontré qu'une couche d'or (~ 1 nm d'épaisseur), démouillée à 700°C, réagissait avec un substrat de Si pour former des gouttelettes liquides d'alliage Au-Si [37] de taille nanométrique (Figure 1.10-a) à la température de l'eutectique voisine de 360°C (Figure 1.10-b) avec une composition en Si de l'ordre de 18% atomique [54].



**Figure 1.10:** (a) Goutte d'Au-Si obtenue par démouillage sur un substrat de Si(111) [37]. (b) Diagramme de phase du système Au-Si [54].

Les directions de croissance privilégiées des NFs sont généralement fixées par l'orientation du substrat qu'elle soit (001) ou (111). Sur Si(001), les NFs III-V vont généralement croître selon les quatre directions  $\langle 111 \rangle$ , faisant un angle de  $90^\circ$  entre elles et un angle de  $35^\circ$  par rapport à la surface du Si(001) [55] (Figure 1.11-a) consécutivement à la révélation des plans (111) du Si dans la goutte de Si-Au. De la même manière, les plans (111) révélés dans le cas d'un substrat Si(111) vont orienter la croissance des NFs selon les quatre directions  $\langle 111 \rangle$  de ce substrat. Ainsi, les NFs vont croître verticalement ou selon les trois autres directions  $\langle 111 \rangle$  faisant un angle de  $120^\circ$  entre elles, et un angle de  $19^\circ$  par rapport à la surface du Si(111) (Figure 1.11-b).



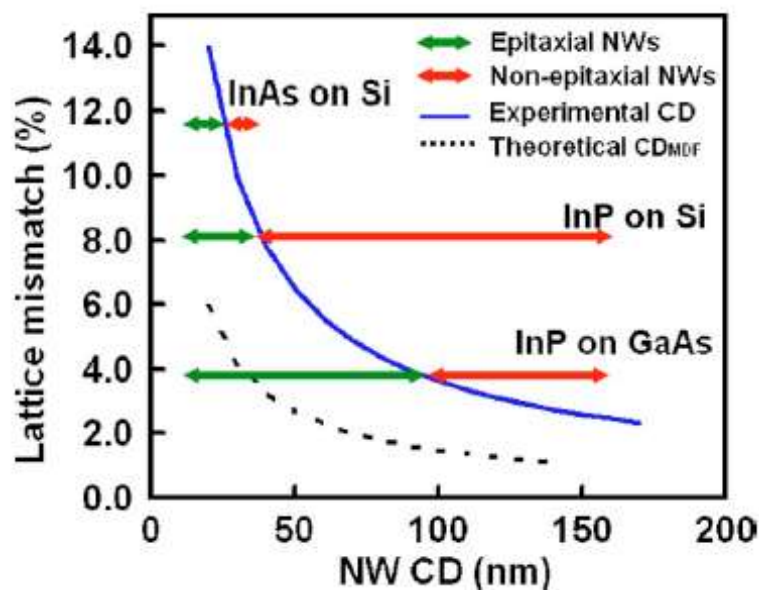
**Figure 1.11:** (a) et (b) Représentations schématiques des directions de croissance privilégiées des NFs respectivement sur une surface orientée (001) et (111).

Une étude menée sur la croissance de NFs de GaAs sur Si en EJM [56] a permis de montrer qu'il existe une plage limitée de conditions de croissance pour la température de croissance, entre  $530^\circ\text{C} \leq T_c \leq 580^\circ\text{C}$ , et le rapport  $P_V/P_{III}$   $7 \leq P_V/P_{III} \leq 11$  pour le rapport des pressions  $P_V/P_{III}$ . À  $T_c=580^\circ\text{C}$  et avec un rapport  $P_V/P_{III} = 9$ , ces NFs sont tous verticaux sur Si(111) et se trouvent être de structure Wz avec la présence de quelques fautes d'empilements (FE). Les NFs présentent un diamètre constant de 20 nm sur toute leur longueur mesurant environ  $1 \mu\text{m}$ . Il ressortait de cette étude que l'uniformité et la direction de croissance préférentielle des NFs dépendent fortement de ces paramètres de croissance.

Les prétraitements chimiques de la surface du substrat de Si peuvent aussi se révéler d'une grande importance pour orienter les NFs dans une direction de croissance privilégiée. Par exemple, il existe des divergences de résultats pour des nanofils de GaAs ou InAs crus sur un substrat de Si désoxydé dans une solution HF et sur un substrat de Si non traité dit « épi-ready » [57]. Sur un substrat désoxydé, les NFs possèdent plus fréquemment une direction de croissance privilégiée comparativement à une surface non traitée où ils ont le plus souvent une direction de croissance aléatoire.

La structure cristallographique des NFs est aussi l'une de leur propriété importante. Il a été observé pour des NFs InP crus en MOCVD à 400°C qu'élever le rapport  $P_V/P_{III}$  favorisait le passage d'une structure ZB à une structure Wz [58]. Cette tendance fut aussi observée pour des NFs InP crus en EJM [59]. De nombreux modèles traitent des paramètres influant sur la nature WZ ou ZB de la structure cristallographiques des NFs III-V. Nous y reviendrons dans le chapitre 2.

Nous avons vu précédemment que la structure 1D des NFs permet de s'affranchir du désaccord de maille existant entre les matériaux semi-conducteurs III-V et le Silicium. Il a été démontré par un modèle analytique [34] puis expérimentalement [35] que la relation d'épitaxie entre le NF et le substrat n'est cependant assurée que si le diamètre du NF III-V reste en-dessous d'un diamètre critique. Le diamètre critique pour des NFs InP sur Si a été évalué expérimentalement à 30-40 nm (Figure 1.12) [35] [60].



**Figure 1.12:** Diamètre critique expérimental (CD) et théorique ( $CD_{MDF}$ ) des NFs en fonction du désaccord de maille entre les NFs III-V et le substrat. Les flèches vertes correspondent à la plage de diamètres dans laquelle les NFs sont épitaxiés sur le substrat. Les flèches rouges représentent la plage de diamètres dans laquelle les NFs ne sont pas épitaxiés sur le substrat. L'intersection entre ces deux flèches représente le diamètre critique mesuré expérimentalement. [35].

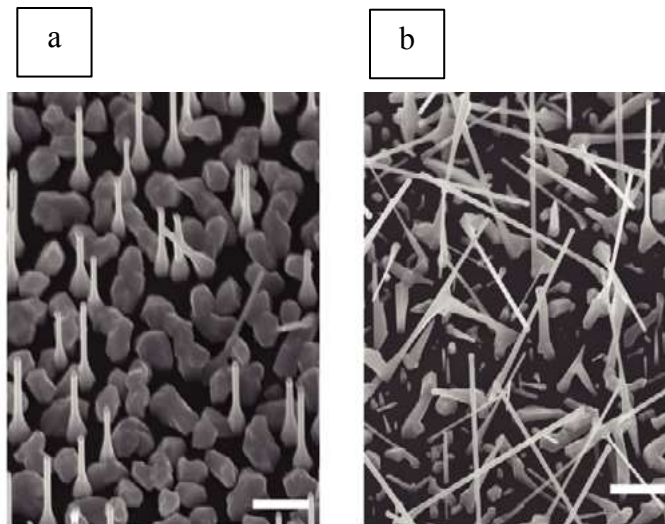
### 1.2.2.2. La croissance auto-catalysée

Bien que la croissance de NFs III-V en mode VLS assistée par l'or soit encore très exploitée pour des études fondamentales, son utilisation reste incompatible avec l'industrie de l'électronique fondée sur le Silicium. L'utilisation de catalyseurs alternatifs pour l'intégration

de NFs III-V sur Si est devenue incontournable. Pour les NFs III-V, il a été démontré dans les années 2000 que des gouttelettes de l'élément III pouvaient être ce catalyseur alternatif : on parle alors de croissance auto-catalysée.

### **1.2.2.2.1. Rôles de la chimie de surface du substrat et des conditions de croissance**

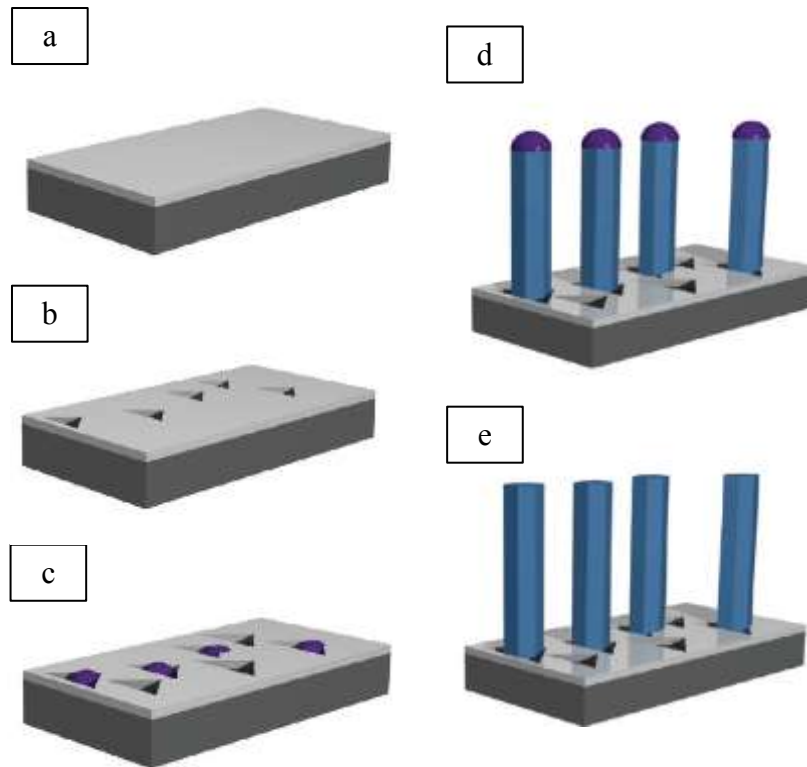
Les premières études sur l'autocatalyse des NFs III-V des filières phosphore-arséniure ont été reportées en 2006 sur la croissance par MOVPE de NFs d'InAs sur substrat de Si(001) [61]. M. Mattila a publié des résultats sur la croissance auto-catalysée par MOVPE de NFs InP sur substrat de Si(111) [62]. Il n'a pas été observé de croissance de NFs InP lorsque le substrat Si(111) était traité par une solution HF ou lorsque qu'il était recouvert d'un oxyde SiO<sub>2</sub> épais. Par contre, la croissance de NFs avait lieu lorsque le substrat de Si était recouvert de son oxyde natif. Il en a été déduit que la présence d'un oxyde natif SiO<sub>2</sub> à la surface du substrat Si jouait un rôle crucial pour la croissance auto-catalysée des NFs InP. Il en est de même pour l'autocatalyse de NFs de GaAs. Les premiers travaux sur les NFs auto-catalysés de GaAs par source solide par EJM à sources solides ont été réalisés en 2008 par A. Fontcuberta dans le groupe de G. Abstreiter à l'Institut Walter Schottky à Munich sur un substrat de GaAs(111) [63] [64] et par F. Jabeen *et al.* sur des facettes clivées d'un substrat Si(001) [65]. A. Fontcuberta *et al.* ont notamment montré que la croissance auto-catalysée de NFs de GaAs sur un substrat de GaAs était liée d'une part, à l'existence d'un oxyde de surface SiO<sub>2</sub> déposé sur ce substrat GaAs et, d'autre part, à la formation de trous dans cet oxyde qui permettaient d'orienter la croissance des NFs. Les NFs de GaAs auto-catalysés ont ensuite été produits en 2010 sur substrat Si(111) par EJM à sources solides dans le groupe de P. Caroff à l'IEMN [66] puis en 2011 par le groupe de A. Fontcuberta à l'EPFL [67]. Dans les travaux de S. Plissard *et al.* [66], une analyse par spectroscopie XPS de l'état chimique de la surface d'un substrat Si(111) non traité et d'un substrat Si(111) traité par une solution HF, a été réalisée. Le substrat Si(111) non traité possédait en surface un oxyde natif SiO<sub>2</sub> d'épaisseur environ 1 nm, oxyde qui n'était plus observé après traitement par la solution HF. La croissance auto-catalysée de NFs de GaAs sur le substrat Si(111) traité HF conduisait à des NFs présentant presque tous une direction verticale de croissance (Figure 1.13-a). Au contraire, la croissance sur le substrat de Si(111) non traité conduisait à des NFs avec des directions de croissance aléatoires (Figure 1.13-b). Il en a été conclu que la présence d'un oxyde de surface n'était pas forcément nécessaire pour la croissance auto-catalysée de NFs de GaAs verticaux.



**Figure 1.13:** Images MEB (tilt 30°, barre d'échelle de 1  $\mu\text{m}$ ) montrant les différences des directions de croissance de NFs de GaAs : (a) sur un substrat Si(111) traité HF, et (b) sur un substrat Si(111) non traité. [66].

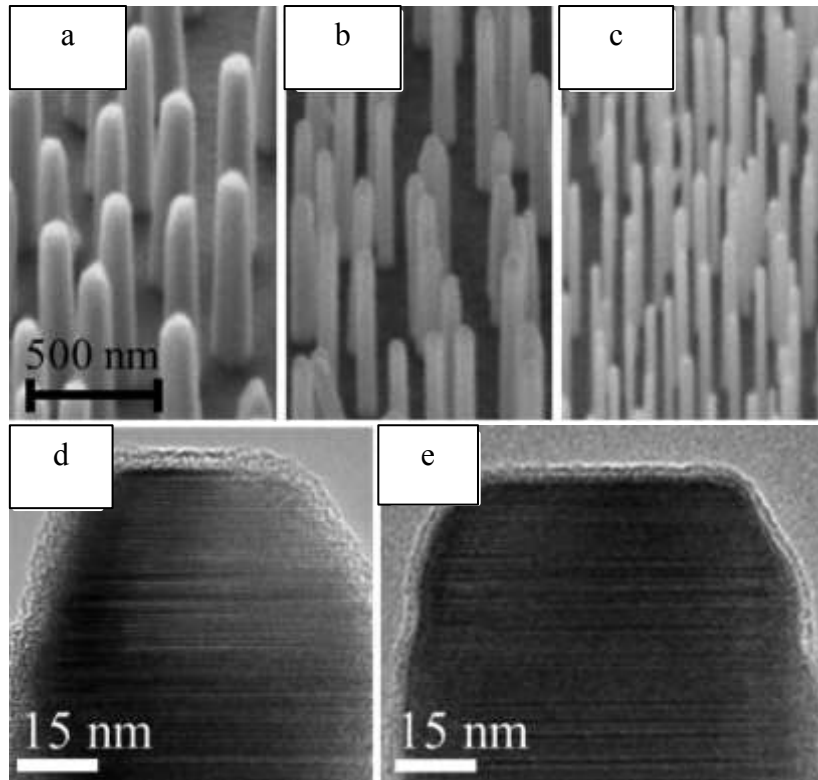
La même conclusion a été tirée par le groupe de D. Huffaker pour la croissance auto-catalysée par MOVPE de NFs InP verticaux sur un substrat Si(111) qui avait été traité par une solution HF [68].

En 2010 aussi, le groupe de L. Samuelson à Lund a détaillé le mécanisme de nucléation et croissance de l'autocatalyse des NFs III-V par des gouttelettes d'éléments III [69]. Cette description a été faite à partir de résultats expérimentaux publiés par d'autres groupes et de leurs propres résultats expérimentaux obtenus sur la croissance auto-catalysée par EPVOM de NFs InAs sur différents substrats III-V et sur Si. Il est décrit (Figure 1.14) à partir d'une surface sur laquelle a été déposée un oxyde de surface  $\text{SiO}_x$  avant la croissance (Figure 1.14-a). Il commence par la création d'ouvertures dans cet oxyde de surface lors de la montée en température du substrat (Figure 1.14-b). Des gouttes d'indium peuvent alors être formées dans ces trous (Figure 1.14-c) et initier la croissance auto-catalysée de NFs InAs localisés à l'endroit des trous (Figure 1.14-d). En fin de croissance, les gouttes d'indium se solidifient lors du refroidissement sous flux d'arsenic (Figure 1.14-e).



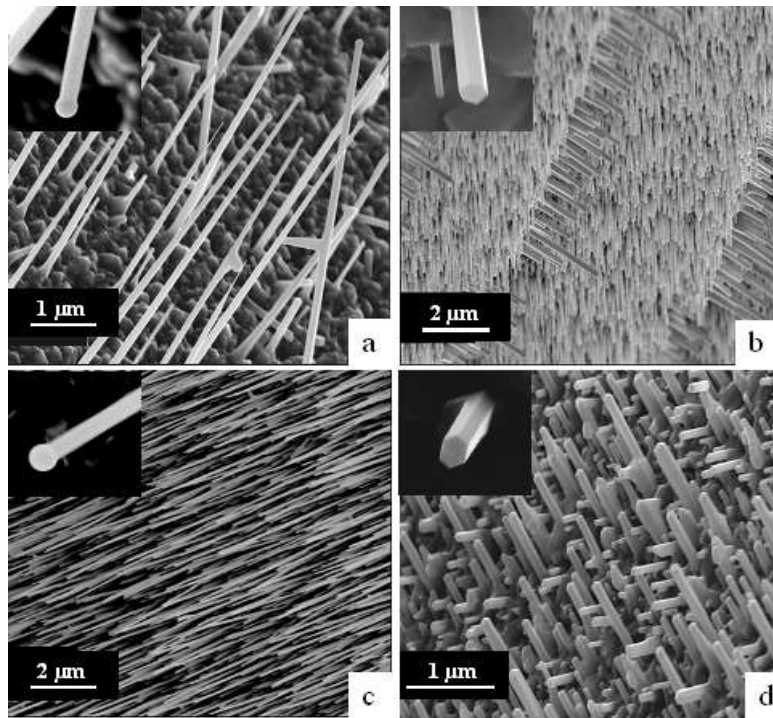
**Figure 1.14:** Illustration schématique du mécanisme de croissance auto-catalysée : (a) Couche SiO<sub>x</sub> sur un substrat, avant la croissance ; (b) Création de trous dans la couche de SiO<sub>x</sub> lors de la montée en température du substrat, ; (c) Formation de gouttelettes d'indium dans les trous, ; (d) Croissance de NFs InAs assistée par des gouttelettes d'indium, ; (e) Solidification des gouttelettes d'indium lors du refroidissement sous flux As. [69].

La croissance de NFs InAs sur Si a aussi fait l'objet d'interrogations sur la mise en place ou non d'un mécanisme VLS pour leur croissance. Afin de répondre à ces interrogations, une étude a été menée par S. Hertenberger dans le groupe de G. Abstreiter sur la croissance de NFs InAs par EJM à sources solides [70] [71]. À partir des images MEB (Figure 1.15-a-b-c) et MET (Figure 1.15-d-e) réalisées sur ces NFs, il en a été déduit que ces NFs ont crûs sans gouttelettes d'indium et que cette croissance pouvait être assimilée à une croissance auto-induite de NFs sans mécanisme VLS mis en jeu.



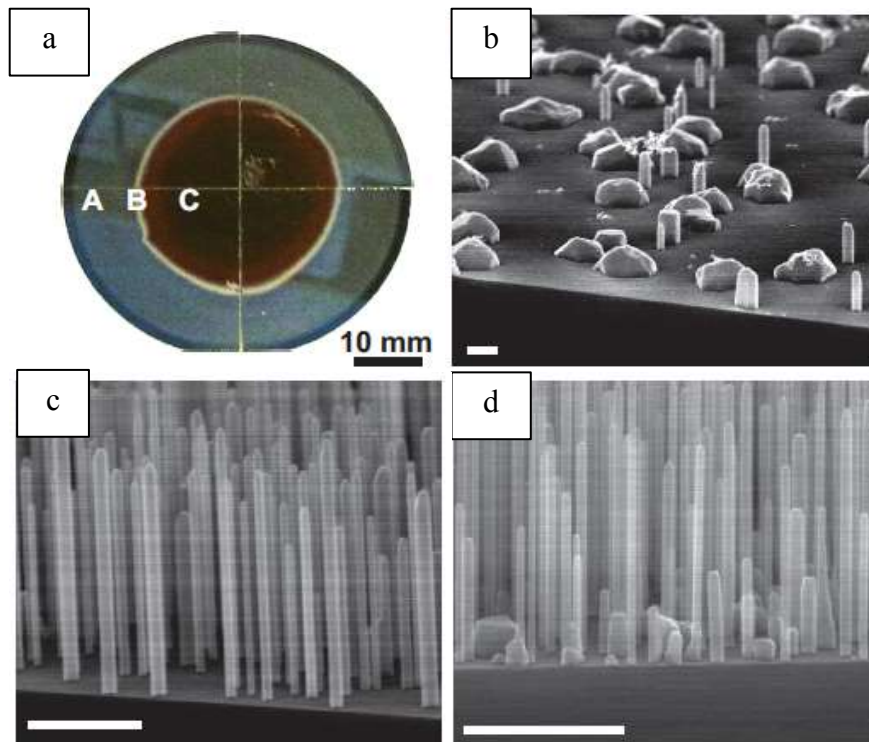
**Figure 1.15:** Images MEB de NFs InAs sur Si(111) pour différents rapports As/In et temps de croissance : (a) As/In=6.3 et  $t_c=45$  min ; (b) As/In=12.6 et  $t_c=22.5$  min ; (c) As/In=25.2 et  $t_c=12$  min. (d) et (e) Images MET du sommet des NFs InAs en fin de croissance respectivement avec arrêt du flux In et avec arrêt simultané des flux In et As. [70].

Les travaux de F. Jabeen *et al.* [65] sont très révélateurs de la difficulté de se faire une idée du sujet. Ils montraient en effet que la croissance de NFs de GaAs avec une étape de pré-déposition (Figure 1.16-a-b) de gouttelettes de gallium (Ga) pouvait conduire aussi bien à des NFs avec une gouttelette de Ga à leur sommet qu'à des NFs sans gouttelette (ce qui ne voulait pas dire qu'une gouttelette n'ait pas existé en début de croissance). Ils montraient aussi que la croissance de NFs sans étape de pré-déposition (Figure 1.16-c-d) pouvait conduire aussi bien à des NFs avec gouttelette que sans gouttelette à leur sommet.



**Figure 1.16:** Images MEB de NFs de GaAs auto-catalysés et/ou auto-induits. Avec pré-déposition du Ga avant la croissance : (a) NFs avec gouttes de Ga à leur sommet (cf. inset) ; (b) NFs sans goutte de Ga à leur sommet (cf. inset). Sans pré-déposition du Ga avant la croissance : (c) NFs avec gouttes de Ga (cf. inset) ; (d) NFs sans goutte de Ga (cf. inset). [65].

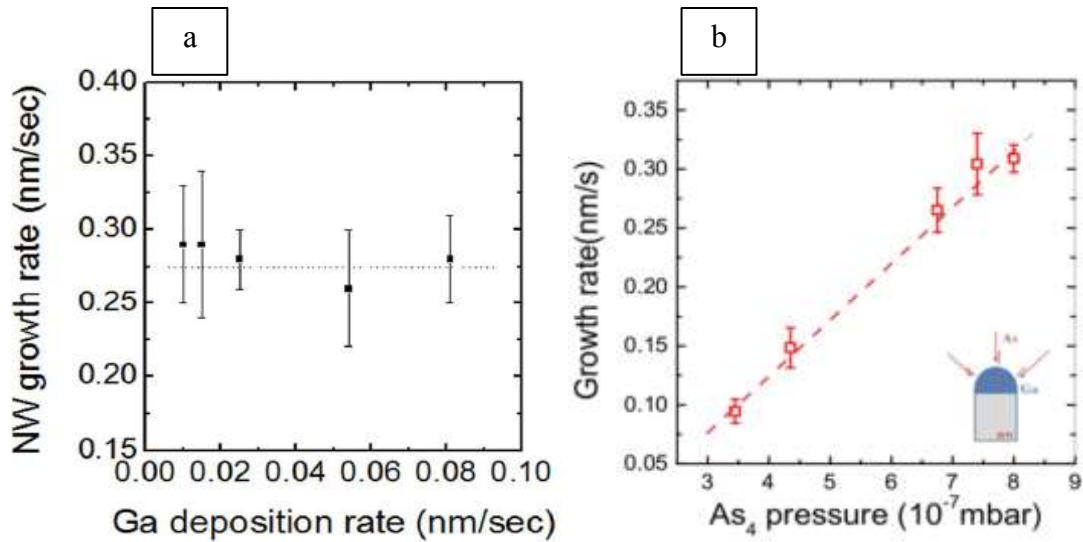
Les résultats présentés en 2011 par le groupe de J. Nygard [72] à l'Institut Niels Bohr ont montré que la croissance auto-induite de NFs InAs sur Si(111) par EJM à sources solides était dépendante de la préparation du substrat sur la croissance des NFs et plus particulièrement à l'épaisseur de l'oxyde de surface présent sur Si(111) après un traitement sous flux de gallium. Ce traitement est en effet un moyen de désoxyder une surface de silicium [73]. La morphologie des NFs InAs différait selon l'épaisseur de l'oxyde recouvrant la zone de croissance. Les inhomogénéités sur l'épaisseur de l'oxyde ont été attribuées à des inhomogénéités de la température du substrat Si. À partir d'images MEB réalisées sur trois zones de croissance (Figure 1.17-a), il a été observé que l'absence d'oxyde de surface sur Si conduisait à la croissance de petits NFs et à des cristaux en faible densité (Figure 1.17-b). Au sein des zones B et C où existait un oxyde respectivement fin et plus épais, la morphologie des NFs InAs était très différente (Figure 1.17-c-d). Les NFs présentaient une plus grande longueur et une plus forte densité (avec en plus une présence de cristaux pour la zone C).



**Figure 1.17:** Croissance auto-induite de NFs InAs sur un substrat Si(111): (a) Image optique d'un substrat de Si montrant 3 zones A-B-C en fonction de l'épaisseur d'oxyde à la surface du Si. Images MEB montrant la morphologie des NFs InAs présents à la surface d'un substrat de Si(111): (b) sur la zone A sans oxyde; (c) sur la zone B avec un oxyde fin; (d) sur la zone C avec un oxyde plus épais. Les barres d'échelles en blanc sont équivalentes à 1  $\mu\text{m}$ . [72].

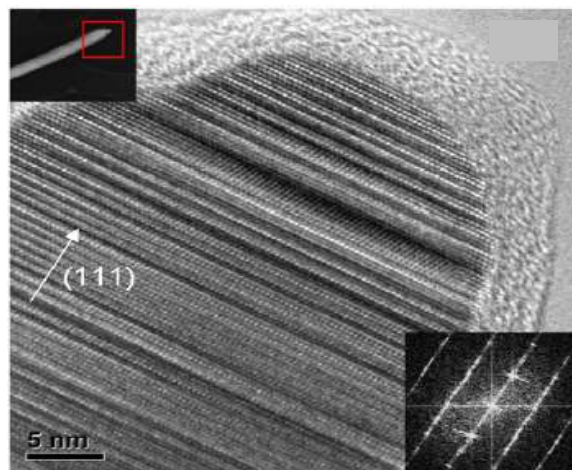
De tous ces travaux, il ressort que la nature de la surface sur laquelle est réalisée la croissance auto-catalysée est déterminante. Il apparaît aussi qu'il n'est pas toujours nécessaire de former des gouttelettes d'élément III dans une étape préalable à la croissance des NFs.

Concernant les conditions de croissance, une des principales particularités de la croissance auto-catalysée de NFs III-V est que, tel que montré dans les travaux de Colombo et al. (Figure 1.18) [64], de Ramdani et al. [74] et de D. Rudolph et al. [75], la vitesse de croissance axiale des NFs n'est pas limitée par l'élément III (Figure 1.18-a) mais par l'élément V (Figure 1.18-b). Il est aussi démontré que l'enrichissement en élément V de la goutte d'élément III se fait par l'exposition de celle-ci au flux incident direct de cet élément V et que la vitesse de croissance axiale des NFs sera donc fonction de la pression partielle de l'élément V au voisinage de la goutte [64]. Il est aussi montré qu'il peut exister une pression critique d'élément V au-delà de laquelle une croissance en mode VLS peut basculer en mode non-VLS [75].



**Figure 1.18:** Influence : (a) du flux de Ga (nm/s) et, (b) de la pression As<sub>4</sub> (mbar) sur la vitesse de croissance axiale (nm/s) des NFs de GaAs auto-catalysés. [64].

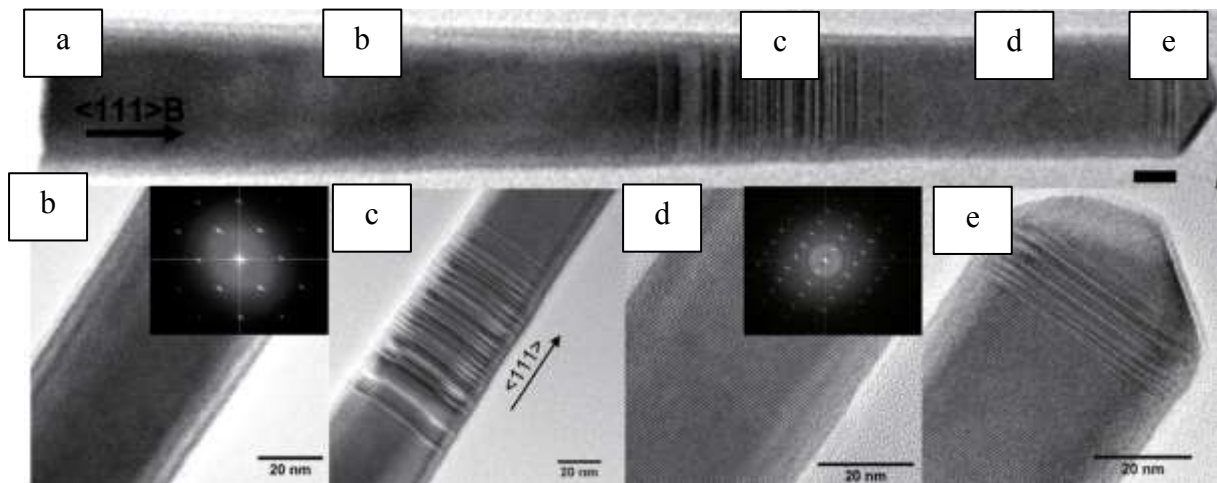
Sur le rôle de l'élément V dans la croissance auto-catalysée, on notera que la croissance auto-catalysée de NFs InP par EJM à sources solides n'a encore jamais été rapportée sur des substrats de Si. On notera aussi que, bien que des NFs InAsP auto-catalysés ont pu être récemment produits par EJM à sources solides, ils n'ont pu l'être que par une étape initiale de croissance d'un NF d'InAs de 150 nm de long [76]. Il a été ensuite observé que pour les échantillons où le flux de phosphore était ensuite présent pour faire croître le NF d'InAsP, la densité de NFs diminuait de manière non expliquée par les auteurs. Les propriétés de ces NFs InAsP se sont avérées aussi très défectueuses (Figure 1.19) avec un mélange de phase Wz et ZB sur toute la longueur des NFs. La présence de gouttelettes d'indium au sommet des NFs n'a pas été observée. Ces résultats peuvent laisser présager d'une certaine difficulté à faire croître des NFs InP, voire d'InAsP, auto-catalysés sur un substrat Si.



**Figure 1.19:** Image MET d'un NF InAsP [76].

### 1.2.2.2.2. Propriétés structurales des NFs auto-catalysés

Pour ce qui concerne les propriétés structurales des NFs auto-catalysés, il s'avère que celles-ci sont d'une manière générale assez défectueuses et plus difficiles à contrôler que celles des NFs catalysés Au. À la différence des NFs GaAs catalysés Au qui sont préférentiellement de structure Wz, les NFs GaAs auto-catalysés présentaient une structure préférentiellement ZB, ou bien un mélange de phases ZB et Wz avec la séquence suivante souvent observée (Figure 1.20-a) [65] [66] [77] [78] : une phase ZB au pied du NF (Figure 1.20-b), une phase ZB avec des fautes d'empilements (FE) et micro-macles (Figure 1.20-c), une phase Wz (Figure 1.20-d), puis à nouveau une phase ZB avec des FE et micro-macles se terminant par une phase ZB au sommet du NF (Figure 1.20-e)

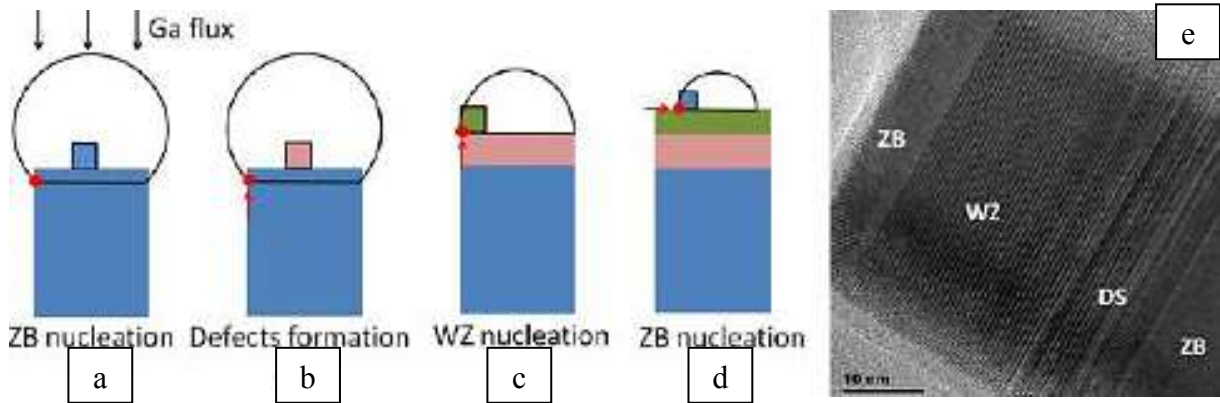


**Figure 1.20:** (a) Image MET d'un NF de GaAs auto-catalysé et observé selon l'axe de zone (1-10), ; (b) Le pied du NF, accompagné par son cliché de diffraction, qui indique une structure ZB, ; (c) Le milieu du NF est une région de transition et présente une forte densité de FE et de micro-macles, ; (d) Segment Wz dans le NF indiqué par le cliché de diffraction, ; (e) Extrémité du NF : zone de transition avec de nombreuses FE, puis structure ZB. [66].

Cette séquence a pu être expliquée [78] sur la base du modèle développé par P. Krogstrup [79] sur le rôle joué par la forme et le volume de la goutte du catalyseur. Pour développer son modèle, P. Krogstrup s'est appuyé sur le modèle analytique développé par F. Glas [80] qui expliquait l'origine de la structure Wz des NFs III-V catalysés Au, dès lors que les conditions de croissance ( $T_c$  et rapport  $P_V/P_{III}$ ) [81] assuraient une sursaturation suffisante en paires III-V. Nous reviendrons sur la présentation de ces modèles dans le Chapitre 2.

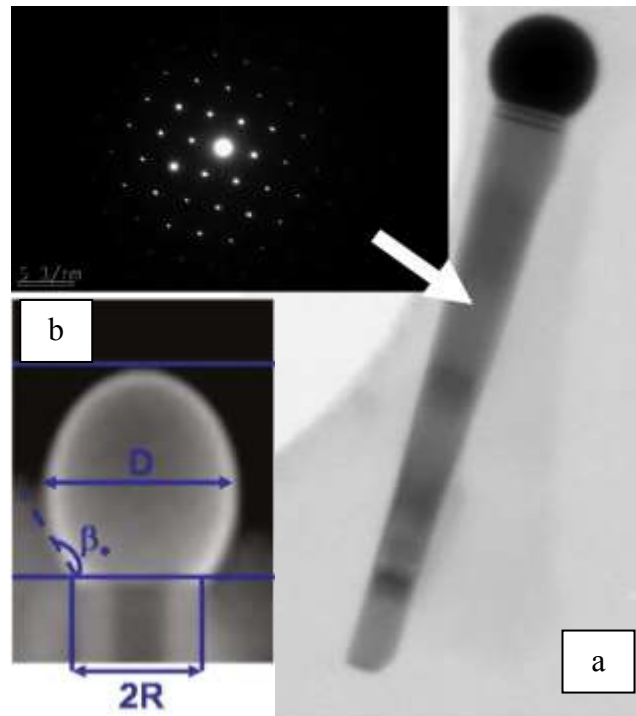
Le modèle de P. Krogstrup permettait d'expliquer la séquence de phases cristallines observées dans ces travaux, par l'évolution du volume de la goutte de Ga au cours de la croissance du NF et du déplacement associé de la ligne triple, tel que schématisés sur la Figure 1.21-a-b-c-d

[78]. Avec la nature ZB ou Wz des germes associés à la position de la ligne triple, il était alors expliqué la séquence observée de la structure cristalline le long du NF allant d'une phase ZB (a) et (b) à une phase Wz (c) puis à une phase à nouveau ZB (d).



**Figure 1.21:** (a)-(d) Illustrations de l'impact de la forme de la goutte de Ga sur la structure cristalline d'un NF de GaAs auto-catalysée. Les points et flèches rouges indiquent la position et le déplacement de la TL. Les couleurs bleue, rose et verte correspondent respectivement à une phase ZB, à des défauts et à une phase Wz. (e) Image MET de la séquence ZB-Wz-ZB. [78].

V. Dubrovskii *et al.* [82] ont exploité le régime de croissance, pour lequel la goutte de Ga mouillait les facettes latérales des NFs (tel que schématisé sur la Figure 1.21-a), pour produire des NFs de GaAs présentant une structure ZB sur toute leur longueur (Figure 1.22). L'absence de ligne triple sur la face supérieure du NF conduit à ne former que des germes ZB. Il démontre que ce nouveau mode de croissance était possible par l'utilisation du Ga comme catalyseur en raison de sa faible énergie de surface.

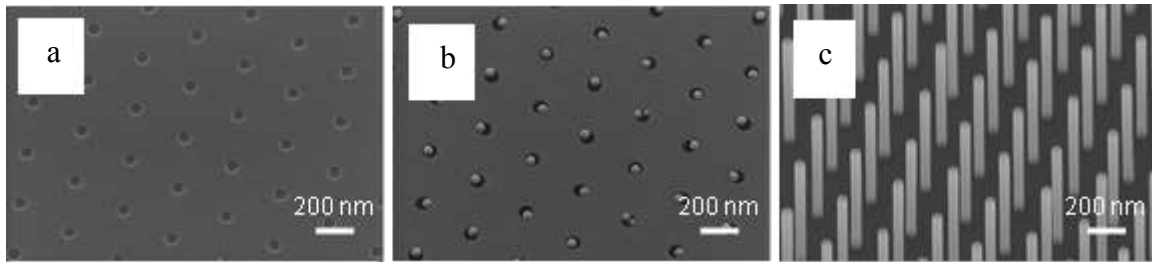


**Figure 1.22:** (a) Images MET et diagramme SAD (Selective Area Diffraction) associé montrant la structure pure ZB du NF de GaAs, (b) Image MET de la goutte mouillant les facettes latérales d'un NF. [82].

### 1.2.2.2.3. Croissance sur substrat structuré

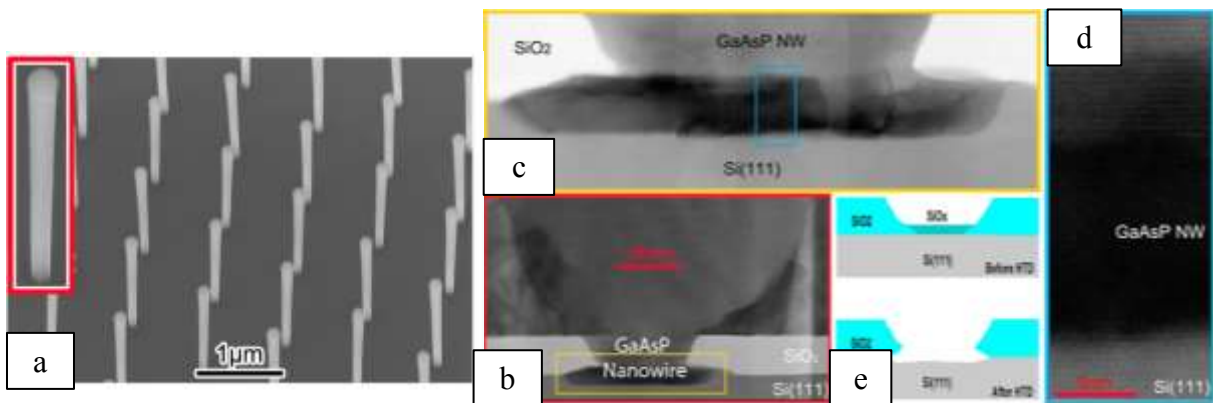
La structuration des substrats consiste généralement en la réalisation d'un réseau de trous dans un masque dur de  $\text{SiO}_2$  (ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) préalablement formé ou déposé sur le substrat.

Les travaux de S. Plissard en 2011 ont permis de déterminer les paramètres influençant la croissance par EJM à sources gaz des NFs auto-catalysés de GaAs sur des substrats Si(111) structurés [83]. Avant l'introduction dans le réacteur d'épitaxie, les substrats structurés ont été traités par une solution HF très diluée (1%) pour éliminer la couche de  $\text{SiO}_x$  native au fond des trous. Ce traitement a aussi induit une réduction de l'épaisseur du masque  $\text{SiO}_2$ . La croissance a révélé d'une part, que les NFs de GaAs présentaient un meilleur taux de verticalité pour une épaisseur de  $\text{SiO}_2$  égale à 15 nm. D'autre part, il a été observé que rajouter une étape de pré-déposition du gallium à 630°C durant 45 secondes (à 1 MC/s) avant la croissance des NFs de GaAs permettait d'augmenter le pourcentage de NFs ayant crus dans le réseau de trous jusqu'à 95% (Figure 1.23).



**Figure 1.23:** Images MEB montrant les différentes étapes de fabrication du réseau de NFs de GaAs auto-catalysés: (a) Réseau de trous dans le masque dur de  $\text{SiO}_2$ , (b) gouttelettes de gallium localisées dans les trous, (c) Réseau de NFs de GaAs. [83].

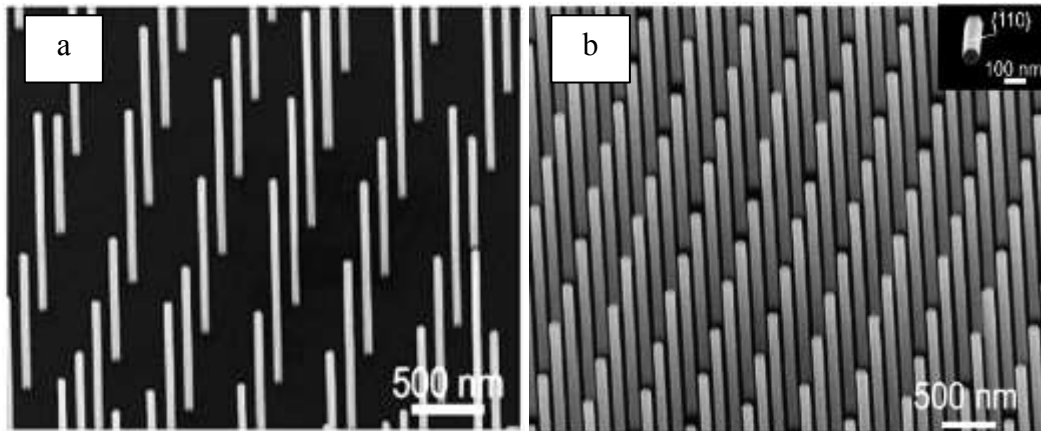
Des résultats un peu différents ont été obtenus pour des NFs de GaAsP, en particulier pour ce qui concerne l'élimination de la couche de  $\text{SiO}_2$  au fond des trous [84]. Il a été montré qu'un traitement HF 5% n'était pas suffisant pour éliminer la couche de  $\text{SiO}_x$  native au fond des trous. Il était nécessaire de réaliser un traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$  (Figure 1.24-e) pendant 20 minutes (dans le réacteur EJM préalablement à la croissance des NFs) pour l'éliminer complètement. Alors, tous les trous conduisaient à la formation de NFs de GaAsP (Figure 1.24-a-b-c-d).



**Figure 1.24:** (a) Image MEB d'un réseau de NFs de GaAsP sur  $\text{SiO}_2$ -Si structuré, ; (b) Image MET de l'interface entre le NF GaAsP et le substrat Si, ; (c) Image MET à plus fort grossissement de la zone jaune dans (b), ; (d) Image MET-HR de la zone bleue dans (c), ; (e) Illustration de l'effet du traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$  pour la désoxydation de la couche native de  $\text{SiO}_x$  au fond des trous sur Si. [84].

On mentionnera ici que sur ces surfaces  $\text{SiO}_2$ -Si structurées, il a été possible de réaliser des réseaux de NFs par épitaxie sélective en EPVOM, ne nécessitant pas la présence d'un catalyseur. Le diamètre des trous fixait le diamètre des NFs. Ce sont principalement des réseaux de NFs d'InAs (Figure 1.25-a) et de GaAs (Figure 1.25-b) qui ont été ainsi produits [85] [86] [87] [88]. Les premières réalisations ont d'abord été des réseaux de NFs de GaAs sur des substrats de GaAs(111). Il a été avancé que le mécanisme de croissance sous-jacent à

la croissance de ces NFs, typiquement de diamètre égal à 100 nm, est le développement de facettes de faible énergie de surface.



**Figure 1.25:** (a) NFs InAs obtenus par croissance sélective EPVOM sur un réseau de trous dans  $\text{SiO}_2\text{-Si}(111)$  [86] ; Idem pour des NFs de GaAs [87].

## Bibliographie du Chapitre 1

- [1] R. Feynman, Caltech, 1959. [Online].
- [2] Chrysler and Filco, Directors, *World's First Transistor Invented by Bell Telephone Laboratories*. [Film]. 1955.
- [3] Texas Instruments. [Online].
- [4] *Nobel Prize Foundation*, 1986.
- [5] M. Browne, "2 Researchers Spell 'I.B.M.,' Atom by Atom," *New-York Times*, 1990.
- [6] R. Merritt, "Google, Facebook rivalry highlights data centre networking," *EET India*, 2014.
- [7] "Industry leaders to establish open interconnect consortium to advance interoperability for internet of things," *Intel Newsroom*, 2014.
- [8] *L'électronique en France*, Dossier Final 2014.
- [9] "Global Mobile Data Traffic Forecast Update: 2013-2018," CISCO, 2014.
- [10] "L'ère du Zettabyte," *Le journal du geek*, 2011.
- [11] J.-F. Prévéreud, "Silicium: la loi de Moore s'essoufle," *Industrie et Technologies*, 2013.
- [12] L. Doyen, *Thèse de Doctorat*, 2009, pp. 24-26.
- [13] G. Chen, H. Chen, M. Haurylau, N. Nelson, D. Albonesi, P. Fauchet and E. Friedman, *IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, vol. 3, pp. 2514-2517, 2005.
- [14] D. Miller, *IEEE in Quantum Electronics*, vol. 6, pp. 1312-1317, 2000.
- [15] W. C. Choi, "Introduction to Silicon Photonics," 2012.
- [16] D. Miller, *Int. J. Optoelectronics*, vol. 11, pp. 155-168, 1997.

- [17] H. Cho, P. Kapur and K. Saraswat, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 22, pp. 2021-2033, 2004.
- [18] M. Pez, "Comparaison des liaisons optiques et électriques," *Techniques de l'Ingénieur*, 2003.
- [19] M. Pez, "Interconnexions optiques," *Techniques de l'Ingénieur*, 2014.
- [20] G. Chen, H. Chen, M. Haurylau, N. Nelson, P. Fauchet and E. Friedman, *Integration, the VLSI journal*, vol. 40, pp. 434-446, 2007.
- [21] D. Miller, "Optical interconnects: the challenge of silicon photonics," Conférence Paris CNRS, 2013.
- [22] L. Pavesi, *J. Phy.: Condens. Matter*, vol. 15, pp. R1169-R1196, 2003.
- [23] N. Magen, A. Kolodny, U. Weiser and N. Shamir, *ACM proceeding of the 2004 international workshop on system level interconnect prediction*, pp. 7-13, 2004.
- [24] A. Naeemi, A. Ceyhan and V. Kumar, *ACM Proceeding of the 51st Annual Design Automation Conference*, pp. 1-6, 2014.
- [25] "International Technology Roadmap for Semiconductors Systems Drivers Abstract," 2013.
- [26] G. Roosen, *Matériaux Semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique*, Hermes science publ. Lavoisier, 2003.
- [27] L. Pavesi, "Monolithically integrated light sources for silicon photonics," Conférence Paris CNRS, 2013.
- [28] C.-H. Yeh, Z. Lu, S. Froyen and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 12130-12133, 1992.
- [29] Z. Liliental-Weber, H. Sohn and J. Washburn, "Structural defects in Epitaxial III-V Layers in Semiconductors and Semimetals: Imperfections in III-V Materials," pp. 397-447, 1993.

- [30] T. Chong, C. Phua, W. S. Lau and L. S. Tan, "Direct Evidence of Threading Dislocation Suppression in GaAs/Si, Epilayer by Using Low Temperature Grown GaAs Intermediate Layer," *Materials Research Society*, 1996.
- [31] M. Bruel, *Electronics Letters*, vol. 31, pp. 1201-1202, 1995.
- [32] U. Gosele and Q. Y. Tong, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 215-241, 1998.
- [33] U. Gosele, Y. Bluhm, G. Kastner, P. Kopperschmidt, G. Krauter, R. Scholz and T. H. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, p. 1145, 1999.
- [34] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and T. D. Sands, *J. of Appl. Physics*, vol. 97, p. 114325, 2005.
- [35] L. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 043115, 2007.
- [36] T. Martensson, C. P. Svensson, B. A. Wacaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Nanoletters*, vol. 4, pp. 1987-1990, 2004.
- [37] A. Roest, M. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem and E. Bakkers, *Nanotechnology*, vol. 17, pp. S271-S275, 2006.
- [38] S. Reitzenstein, S. Munch, C. Hofmann, A. Forchel, S. Crankshaw, L. C. Chuang, M. Moewe and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 091103, 2007.
- [39] S. Crankshaw, S. Reitzenstein, L. C. Chuang, M. Moewe, S. Munch, C. Bockler, A. Forchel and C. Chang-Hasnain, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 235409, 2008.
- [40] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert and L. Samuelson, *Nanoletters*, vol. 4, pp. 699-702, 2004.
- [41] P. Senanayake, A. Lin, G. Mariani, J. Shapiro, C. Tu, A. Scofield, P.-S. Wong, B. Liang and D. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 203108, 2010.
- [42] E. Minot, F. Kelkensberg, M. Kouwen, J. van Dam, L. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. Borgstrom, O. Wunnicke, M. Verheijen and E. Bakkers, *Nanoletters*, vol. 7, pp. 367-371,

2007.

- [43] J. Heinrich, A. Huggenberger, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Hofling, L. Worschech and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 211117, 2010.
- [44] C. Svensson, T. Martensson, J. Tragardh, C. Larsson, M. Rask, D. Hessman, L. Samuelson and J. Ohlsson, *Nanoletters*, vol. 19, p. 305201, 2008.
- [45] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, *Nanoletters*, vol. 10, pp. 1639-1644, 2010.
- [46] C. Chuang, F. Sedgwick, R. Chen, W. S. Ko, M. Moewe, K. W. Ng, T.-T. Tran and C. Chang-Hasnain, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 385-390, 2011.
- [47] M. Moewe, L. Chuang, S. Crankshaw, K. W. Ng and C. Chang-Hasnain, *Optics express*, vol. 17, pp. 7831-7836, 2009.
- [48] R. Chen, T.-T. Tran, K. W. Ng, W. S. Ko, L. Chuang, F. Sedgwick and C. Chang-Hasnain, *Nature Photonics*, vol. 5, pp. 170-175, 2011.
- [49] A. Scofield, J. Shapiro, A. Lin, A. Williams, P.-W. Wong, B. Liang and D. Huffaker, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 2242-2246, 2011.
- [50] R. Wagner and W. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, p. 89, 1964.
- [51] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang and C. Lieber, *Nature*, vol. 409, pp. 66-69, 2001.
- [52] Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 3165, 2001.
- [53] L. Samuelson, M. Bjork, K. Deppert, M. Larsson, J. Ohlsson, N. Panev, A. Persson, N. Skold, C. Thelander and L. Wallenberg, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 21, p. 560, 2004.
- [54] Y. -C. Lin, M. Baum, M. Haubold, J. Fromel, M. Wiemer, T. Gessner and M. Esashi, *Solid State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, pp. 244-247, 2009.
- [55] S. Fortuna and X. Li, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, p. 024005, 2010.

- [56] S. Ihn, J.-I. Song, Y.-H. Kim, J. Y. Lee and I.-H. Ahn, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 6, pp. 384-389, 2007.
- [57] F. Jabeen, S. Rubini and F. Martelli, *Microelectronics*, vol. 40, pp. 442-445, 2009.
- [58] S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, K. Pemasiri, M. Montazeri, H. Jackson, L. Smith, J. Yarrison-Rice, X. Zhang and J. Zou, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 225606, 2009.
- [59] M. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 035704, 2013.
- [60] G. Cirlin, V. Dubrovskii, I. Soshnikov, N. Sibirev, Y. Samsonenko, A. Bouravleuv, J.-C. Harmand and F. Glas, *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 3, pp. 112-114, 2009.
- [61] B. Mandl, J. Stangl, T. Martensson, A. Mikkelsen, J. Eriksson, L. Karlsson, G. Bauer, L. Samuelson and W. Seifert, *Nanoletters*, vol. 6, pp. 1817-1821, 2006.
- [62] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang and E. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 063119, 2006.
- [63] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol and J. Morante, *Appl. Phys. Letters*, vol. 92, p. 063112, 2008.
- [64] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155326, 2008.
- [65] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini and F. Martelli, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 275711, 2008.
- [66] S. Plissard, K. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart and P. Caroff, *Nanotechnology*, vol. 21, p. 385602, 2010.
- [67] E. Uccelli, J. Arbiol, C. Magen, P. Krogstrup, E. Russo-Averchi, M. Heiss, G. Mugny, F. Morier-Genoud, J. Nygard, J. Morante and A. Fontcuberta i Morral, *Nanoletters*, vol. 11, p. 3827, 2011.
- [68] L. Gao, R. Woo, B. Liang, M. Pozuelo, S. Prikhodko, M. Jackson, N. Goel, M. Hudait, D. Huffaker, M. Goorsky, S. Kodambaka and R. Hicks, *Nanoletters*, vol. 9, pp. 2223-

2228, 2009.

- [69] B. Mandl, J. Stangl, Hilner E, A. Zakharov, K. Hillerich, A. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert and A. Mikkelsen, *Nanoletters*, vol. 10, pp. 4443-4449, 2010.
- [70] S. Hertenberger, D. Rudolph, S. Bolte, M. Doblinger, M. Bichler, D. Spirkoska, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Appl. Phys. Letters*, vol. 98, p. 123114, 2011.
- [71] S. Hertenberger, D. Rudolph, J. Becker, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Nanotechnology*, vol. 23, p. 235602, 2012.
- [72] M. Madsen, M. Aagesen, P. Krogstrup, C. Sorensen and J. Nygard , *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 516, 2011.
- [73] S. Wright and H. Kroemer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pp. 210-211, 1980.
- [74] M. Ramdani, J.-C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche and L. Travers, *Crystal Growth Design*, vol. 13, pp. 91-96, 2013.
- [75] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte , W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Doblinger, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 3848-3854, 2011.
- [76] I. Isakov, M. Panfilova, M. Sourribes, V. Tileli, A. Porter and P. Warburton, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 085707, 2013.
- [77] G. Cirlin, V. Dubrovskii, Y. Samsonenko, A. Bouravleuv, K. Durose, Y. Proskuryakov , B. Mendes, L. Bowen , M. Kaliteevski, R. Abram and D. Zeze, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035302, 2010.
- [78] X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong and S. von Molnar, *Nanoletters*, vol. 12, pp. 5436-5442, 2012.
- [79] P. Krogstrup, S. Curitto, E. Johnson, M. Aagesen, J. Nygard and D. Chatain, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 125505, 2011.
- [80] F. Glas, J.-C. Harmand and G. Patriarche, *Phys. Rev. Letters*, vol. 99, p. 146101, 2007.

- [81] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M. Madsen, J. Nygard and H. Shtrikman, *Nanoletters*, vol. 10, pp. 4475-4482, 2010.
- [82] V. Dubrovskii, G. Cirlin, N. Sibirev, F. Jabeen, J.-C. Harmand and P. Werner, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 1247-1253, 2011.
- [83] S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart and P. Caroff, *Nanotechnology*, vol. 22, p. 275602, 2011.
- [84] Y. Zhang, J. Wu, M. Aagesen, J. Holm, S. Hatch, M. Tang, S. Huo and H. Liu, *Nanoletters*, vol. 14, pp. 4542-4547, 2014.
- [85] K. Ikejiri, J. Noborisaka, S. Hara, J. Motohisa and T. Fukui, *Journal of Crystal Growth*, vol. 298, pp. 616-619, 2007.
- [86] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui, *Nanoletters*, vol. 8, pp. 3475-3480, 2008.
- [87] K. Tomioka, Y. Kobayashi, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 145302, 2009.
- [88] S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmüller, *J. of Appl. Physics*, vol. 108, p. 114316, 2010.





# Chapitre 2

## L'épitaxie par jets moléculaires en mode VLS

2.1.	L'Épitaxie par Jets Moléculaires .....	63
2.1.1.	Le mécanisme de croissance .....	63
2.1.2.	Les réacteurs Compact 21 III-V et Riber 32 III-V .....	66
2.2.	La croissance de NFs par EJM en mode VLS catalysé Au .....	68
2.2.1.	Potentiels chimiques et mécanismes de croissance associés.....	68
2.2.2.	Nucléation et structure cristalline.....	73
2.3.	Croissance auto-catalysée et structure cristalline .....	75



La description des outils et des mécanismes relatifs à l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et à l'EJM en mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) est l'objet de ce deuxième chapitre.

L'étymologie grecque du mot épitaxie se décompose en deux locutions « épi » qui signifie « sur » et « taxis » qui signifie « ordre ». La combinaison de ces deux termes signifie donc « ordonner sur ». Empiler et organiser les atomes traduit la ligne de conduite à suivre pour l'épitaxie de couches 2D et l'épitaxie en mode VLS de NFs.

Les NFs réalisés dans le cadre du projet INSCOOP ont été obtenus par la technique de croissance dénommée Épitaxie par Jets Moléculaires qui fut développée au début des années 1970. Cette technique de production d'hétéro-structures ou de nanostructures monocristallines est un moyen parmi d'autres tels que :

- l'Épitaxie en Phase Vapeur par décomposition de précurseurs Organo-Métalliques (EPVOM ou MOCVD)
- l'Épitaxie par Jets Chimiques (CBE pour Chemical Beam Epitaxy),
- l'Épitaxie en Phase Liquide (LPE pour Liquid Phase Epitaxy).

### **2.1. L'Épitaxie par Jets Moléculaires**

#### **2.1.1. Le mécanisme de croissance**

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique d'évaporation/condensation sous ultravide. L'ultravide qui règne dans la « chambre » d'un réacteur d'épitaxie est de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  Torr ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  mbar ou  $\sim 10^{-8}$  à  $10^{-9}$  Pa). Une succession de systèmes de pompage primaire, turbo-moléculaire, ionique, à sublimation de titane et cryogénique permet d'accéder à un vide adapté au bon contrôle des flux atomiques ou moléculaires. L'enceinte du réacteur est d'une rare propreté relativement à d'éventuels résidus de contamination tels que la présence de vapeur d'eau, d'oxygène, de carbone ou autres composés susceptibles de polluer la surface du substrat et la qualité chimique des éléments à évaporer.

Les différentes cellules d'effusions connectées au réacteur fournissent un flux d'atomes ou de molécules qui interagissent avec le substrat. Ces flux d'atomes ou de molécules « s'écoulent » en régime moléculaire et arrivent sur le substrat sans avoir interagi entre eux. Ce flux  $F_i$  (nombre d'atomes ou de molécules/m<sup>2</sup>s) s'exprime selon l'équation suivante :

$$F_i = P_i \sqrt{\frac{N_A}{2k_b M_i T_i \pi}} \{\text{Équation 2.1}\}$$

Avec :

- $P_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$  ou pression équivalente dans le flux PEF (en Pa),
- $N_A=6.022 \times 10^{23}$  est le nombre d'Avogadro,
- $k_b=1.38 \times 10^{-23}$  J/°K la constante de Boltzmann,
- $M_i$  le poids atomique de l'espèce  $i$  (en kg),
- $T_i$  la température de la cellule d'effusion (en K).

Un flux typique d'éléments III correspondant à la croissance d'une monocouche par seconde d'un composé III-V est de l'ordre de quelques  $10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>s.

La PEF  $P_i$  d'un élément mesurée par une jauge Bayard Alpert (B.A.) dépend fortement du coefficient d'efficacité d'ionisation  $n_i$  de l'élément considéré relativement à celui de l'azote selon l'équation suivante :

$$P_i = \frac{P_i(\text{B. A.})}{n_i} \{\text{Équation 2.2}\}$$

Dans l'équation précédente, le coefficient  $n_i$  est, lui-même, dépendant du numéro atomique  $Z$  de l'espèce ionisée et s'exprime suivant:

$$n_i = \frac{0,4Z}{14} + 0,6 \{\text{Équation 2.3}\}$$

Les atomes provenant de la cellule d'effusion diffusent sur la surface du substrat et se fixent sur les sites d'incorporation disponibles de celle-ci. La qualité d'une couche épitaxiale III-V va donc être en grande partie contrôlée par la diffusion de surface des adatoms III. Cette diffusion est limitée principalement par la température du substrat, par le flux d'éléments V et la présence éventuelle d'impuretés. La longueur de diffusion d'un adatome  $\lambda_D$  est évaluée selon :

$$\lambda_D = \sqrt{2Dt} \{\text{Équation 2.4}\}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion thermiquement activé de l'adatome :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T_c}\right) \{\text{Équation 2.5}\}$$

Et avec :

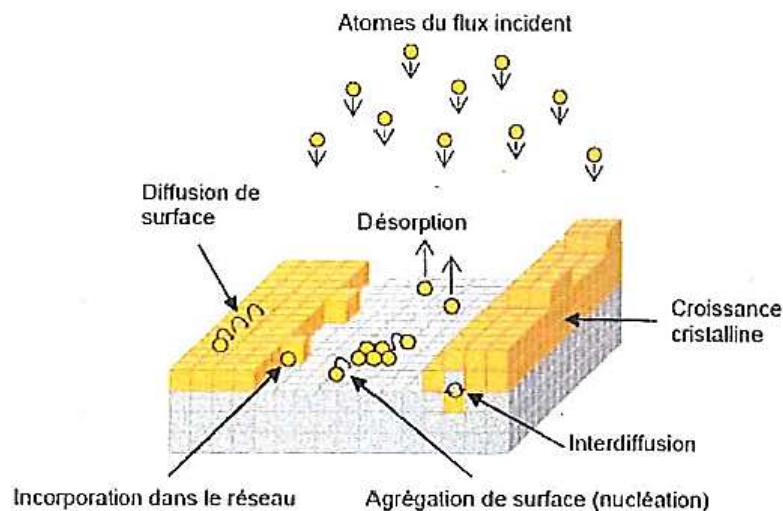
- $E_D$  l'énergie d'activation à la diffusion de surface,
- $T_c$  la température de croissance,
- $t = \frac{N_S}{F_i}$  la durée de diffusion de l'adotome avant incorporation lors de la croissance d'une monocouche,

Avec :

- $N_S$  le nombre de sites d'incorporation disponibles par unité de surface,
- $F_i$  le flux des atomes incidents.

Dès lors que l'adotome s'incorpore sur un site préférentiel, une liaison chimique se forme et il devient chimisorbé. Si la température du substrat est trop élevée il peut désorber avant de s'incorporer.

Les mécanismes associés à la croissance par EJM que sont l'adsorption, la diffusion de surface, l'incorporation, la nucléation et la désorption sont illustrés (Figure 2.1).



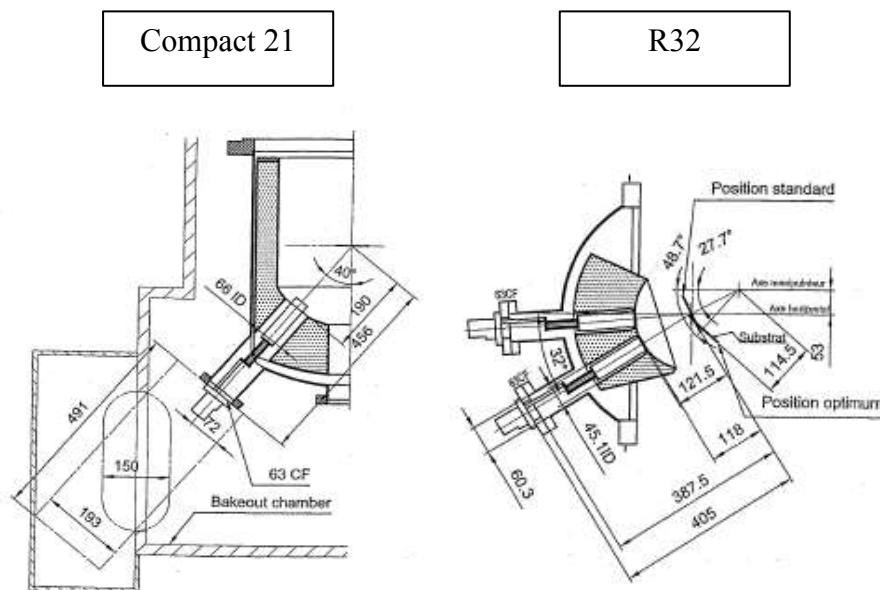
**Figure 2.1:** Mécanismes associés à la croissance EJM.

Aux températures de croissance des composés III-V respectant la règle des 3 températures :  $T_V < T_c < T_{III}$ , le coefficient de collage des adatoms III est égal à 1 et tous les atomes III vont se condenser sur la surface du substrat. Les atomes V, plus volatiles, ne se condenseront que s'ils se lient aux éléments III par la formation d'une liaison chimique. La stoechiométrie III-V est ainsi toujours respectée et le flux des atomes III régit donc la vitesse de croissance d'un composé III-V.

### 2.1.2. Les réacteurs Compact 21 III-V et Riber 32 III-V

À l'INL, nous disposons de deux réacteurs d'épitaxie III-V de la société Riber, situés dans une salle blanche, et dédiés à la croissance de matériaux semi-conducteurs III-V : le Compact 21 et le R32. De nombreuses cellules sont connectées à ces deux réacteurs telles que : l'Aluminium (Al), l'Indium (In), le Gallium (Ga), le Phosphore (P), l'Arsenic (As), le Silicium (Si), le Beryllium (Be) ou encore l'Or (Au). Le Compact 21 a l'avantage de disposer de deux cellules d'indium et de deux cellules de gallium à double filaments, contrairement au R32 qui ne dispose que d'une cellule d'indium et d'une cellule de gallium à simple filament.

Entre ces deux réacteurs, une différence notable repose sur leur géométrie (Figure 2.2). Le Compact 21 présente des cellules dont les flux sont tous orientés à 40° par rapport à la normale du substrat en position de croissance. Les cellules du R32 sont, elles, orientées à 13° et 32° par rapport à cette normale du substrat. La distance  $l$  entre la cellule et le substrat dans le C21 est de 190 mm et de 121.5 mm dans le R32.



**Figure 2.2:** Schéma d'implantation des cellules d'effusion dans un Compact 21 et un R32.

Or, une expression tient compte de cette distance  $l$  pour le flux d'atomes ou de molécules interagissant avec le substrat. Cette expression s'écrit de la manière suivante :

$$F_i = 1.118 \times 10^{22} \frac{P_i A_i}{l^2 (M_i T_i)^{0.5}} \text{ \{Équation 2.6\} }$$

Avec :

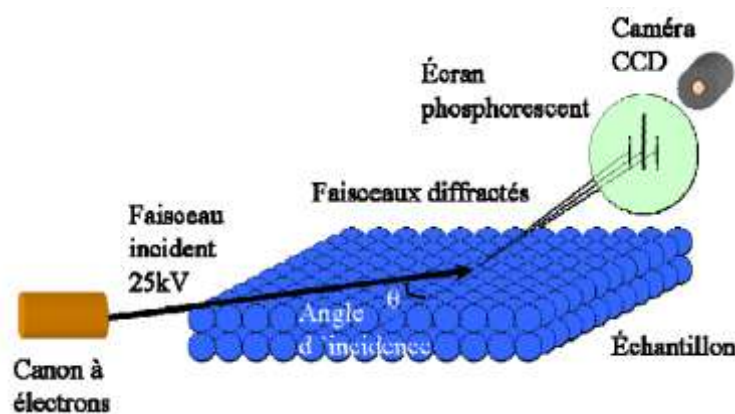
- $l$  la distance cellule-substrat (en m),

- $A_i$  l'ouverture de la cellule de l'espèce  $i$  (en  $m^2$ ),
- $P_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$  (en Pa),
- $M_i$  le poids atomique de l'espèce  $i$  (en kg),
- $T_i$  la température de la cellule d'effusion de l'espèce  $i$  (en K).

Ainsi, à température égale de cellule, le flux d'élément III interagissant avec le substrat sera 1.8 fois plus grand dans le R32 que le C21.

Une spécificité du R32 est qu'il se trouve connecté sous ultravide à une chambre d'analyse de surface par spectroscopie XPS. Une analyse précise des propriétés chimiques de la surface d'un substrat et de l'interaction du catalyseur avec cette surface a pu ainsi être réalisée.

Les réacteurs EJM sont équipés d'un système de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction). La diffraction RHEED est une technique d'analyse de surface qui permet d'évaluer la qualité cristalline d'une surface et de contrôler in-situ l'évolution de celle-ci durant la croissance. Elle est constituée d'un faisceau d'électrons de haute énergie qui interagit en incidence rasante ( $1^\circ$  à  $3^\circ$ ) avec la surface de l'échantillon afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons aux premiers plans atomiques (Figure 2.3).



**Figure 2.3:** Schéma de principe de la diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion (RHEED).

Les électrons qui sont diffractés par la surface constituent le diagramme de diffraction qui est visualisé sur un écran fluorescent. L'évolution de ce diagramme au cours de la croissance peut être enregistrée et numérisée à l'aide d'une caméra CCD. Le diagramme de diffraction résulte d'une projection de l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald caractéristique du faisceau d'électrons diffusés. Ce diagramme donne des informations sur la structure cristalline de la surface, sur la morphologie 2D ou 3D et sur les reconstructions de

surface. À partir de ces reconstructions de surface, il nous a ainsi été permis d'étalonner la température lue au thermocouple à partir des reconstructions de surface d'un substrat InP(001) (substrat semi-isolant et d'épaisseur voisine de 350  $\mu\text{m}$ ). Elle est étalonnée par rapport à la température de 470°C (sous une PEF de Phosphore de  $10^{-5}$  Torr) correspondant à la transition d'une reconstruction (2x4) à une reconstruction (2x1) observée selon la direction [1-10] de la surface de l'InP(001). Cette température de 470°C a elle-même été étalonnée par rapport à la température de fusion de l'InSb égale à 517°C sous ultravide. Cet étalonnage est donc absolu pour des substrats d'InP et d'épaisseur voisine de 350  $\mu\text{m}$  et l'est donc de façon relative pour les autres substrats tels que les substrats de Si utilisés dans ce travail.

Enfin, à l'aide des « oscillations RHEED », la variation dans le temps de l'intensité du faisceau spéculaire (faisceau purement réfléchi par la surface) au cours de la croissance et dont une période de ces oscillations correspond à la croissance d'une monocouche, il est possible de mesurer les vitesses de croissance des matériaux III-V épitaxiés sous forme de couches bidimensionnelles (2D).

### **2.2. La croissance de NFs par EJM en mode VLS catalysé Au**

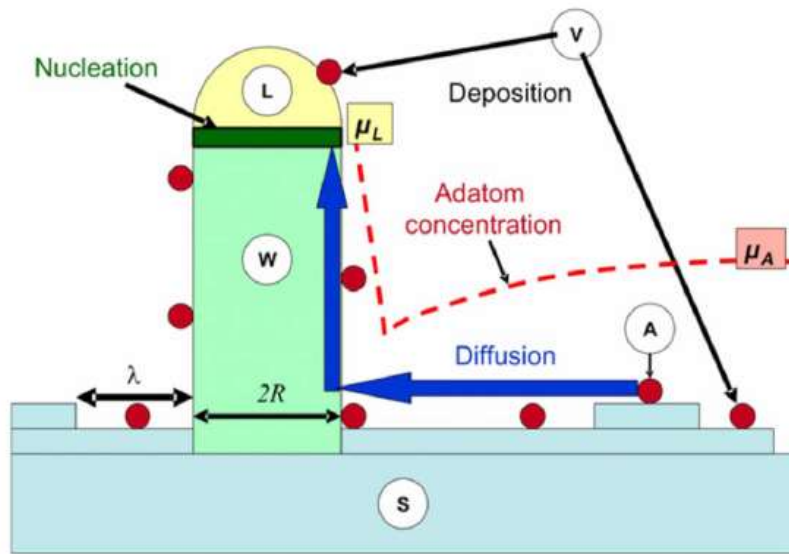
En mode VLS, la croissance des NFs est contrôlée et assurée par l'utilisation d'un catalyseur à l'état liquide. Les différences de potentiels chimiques mises en jeu entre ces trois états de la matière mis en jeu, vapeur, liquide et solide, vont être la force motrice à la croissance des NFs.

#### **2.2.1. Potentiels chimiques et mécanismes de croissance associés**

V. Dubrovskii *et. al* [1] ont présenté un premier modèle en 2008 qui a permis de décrire les mécanismes mis en jeu au cours de la croissance de NFs catalysée par des gouttes d'or par EJM en mode VLS. Ce modèle adapté aux composés III-V, tenait compte d'effets physiques connus et d'observations expérimentales.

La croissance d'un NF en mode VLS est schématisée sur la Figure 2.4. Les espèces en phase vapeur (V) interagissent avec le milieu considéré de deux manières : soit directement sur la surface de la goutte liquide (L) soit par adsorption sur la surface du substrat (S). Dans le second cas, les atomes sont adsorbés sur la surface du substrat. Ces adatoms (A) vont diffuser sur la surface du substrat, puis sur les facettes des NFs, jusqu'à la goutte liquide et s'incorporer dans celle-ci qui va alors se sursaturer, dans le cas des NFs III-V, en paires III-V.

La sursaturation de la goutte conduit à la nucléation d'une monocouche III-V à l'interface entre la goutte liquide et la surface du sommet du NF.



**Figure 2.4:** Illustration schématique des mécanismes impliqués lors de la croissance de NFs par EJM en mode VLS : diffusion des adatoms A provenant de la phase vapeur V sur la surface du substrat S vers la goutte liquide L. La nucléation se produit à l'interface entre le liquide et le nanofil de rayon R. [1].

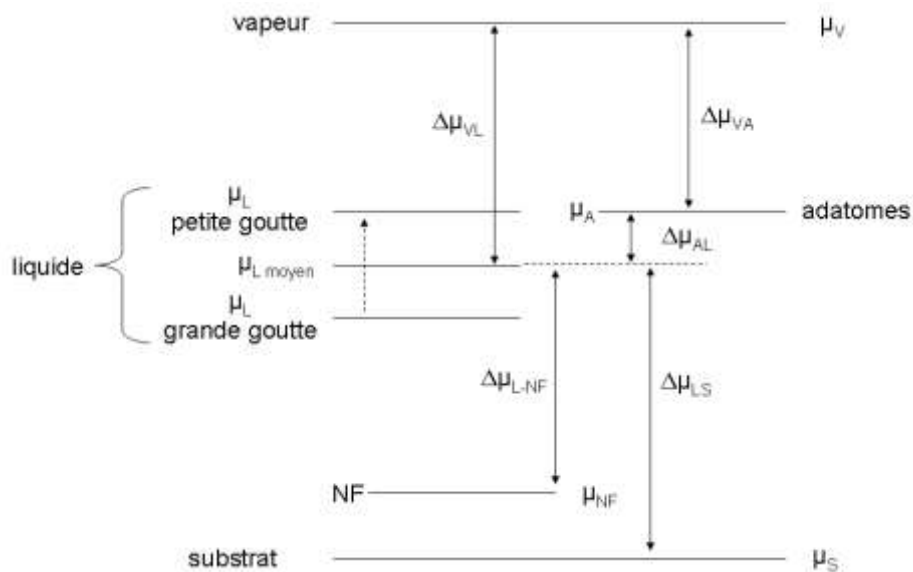
Ainsi, la coexistence de cinq phases au cours de la croissance de NFs en mode EJM-VLS se traduit par l'existence de cinq potentiels chimiques différents :

- le potentiel chimique  $\mu_V$  des atomes dans la phase vapeur V,
- le potentiel chimique  $\mu_A$  des adatoms A,
- le potentiel chimique  $\mu_L$  des atomes dans la goutte L,
- le potentiel chimique  $\mu_{NF}$  du nanofil NF,
- le potentiel chimique  $\mu_S$  de la surface du substrat S.

L'alimentation de la goutte repose donc sur la diffusion des adatoms sur la surface du substrat, puis sur les facettes du NF, vers la goutte (pour l'élément III), sur l'adsorption directe des atomes sur la surface de la goutte (pour l'élément V) et sur l'incorporation des atomes dans la goutte.

Ce sont les différences de potentiels chimiques entre ces différentes phases, telles que représentées sur la Figure 2.5, qui vont conditionner ces mécanismes induisant la croissance du NF, en activant la diffusion des adatoms vers la goutte liquide, l'alimentation de la goutte

qui va entretenir sa sursaturation, et la nucléation et croissance du NF consécutive à cette sursaturation.



**Figure 2.5:** Contribution des potentiels chimiques et des différences de potentiels chimiques pour les cinq phases (V, A, L, NF, S) dans la croissance de NFs par EJM en mode VLS.

D'une manière générale, la force motrice à la croissance épitaxiale repose sur la différence des potentiels chimiques entre la phase V et le substrat S :

$$\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S = k_B T \ln \frac{V}{V_0^S} \quad \{\text{Équation 2.7}\}$$

Avec :

- T la température de surface,
- V la vitesse de dépôt (en nm/s),
- $V_0^S$  la vitesse de dépôt à l'équilibre à une température donnée à laquelle la vitesse de dépôt est égale à la vitesse de désorption.

La qualité de la croissance repose ensuite sur la facilité qu'ont les atomes adsorbés (adatoms) à diffuser sur cette surface pour s'incorporer sur des sites préférentiels.

Dans la croissance EJM-VLS, la présence d'une phase liquide (goutte du catalyseur) va donc fortement influencer cette diffusion en dirigeant les adatoms, de potentiel chimique  $\mu_A^\infty$  (loin du NF), vers la goutte du catalyseur dans lequel leur potentiel chimique  $\mu_L$  sera plus faible.

La croissance de NFs est aussi fortement influencée par l'effet Gibbs-Thomson (GT) qui rend compte de l'augmentation du potentiel chimique  $\mu_L$  d'une goutte liquide au fur et à mesure que son rayon diminue. Ce potentiel chimique se définit par l'équation suivante :

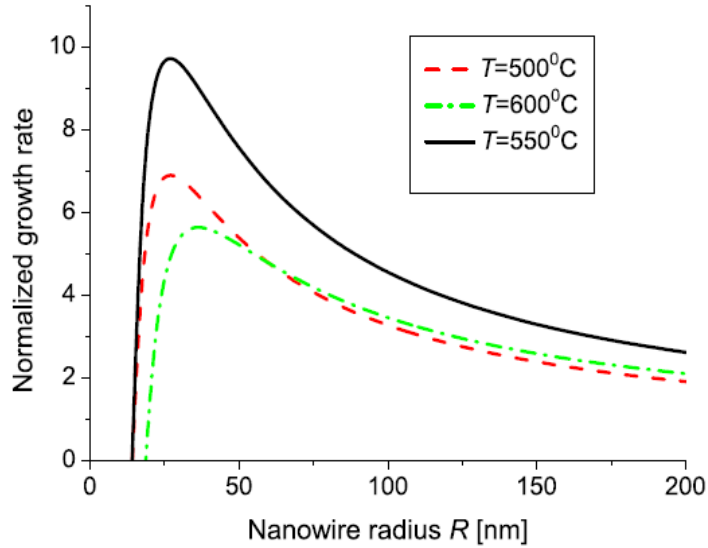
$$\mu_L = \mu_L^\infty + \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L} \text{ \{Équation 2.8\}}$$

Avec dans le cas de la croissance d'un composé III-V :

- $\gamma_{LV}$  correspond à l'énergie de surface LV de la goutte,
- $\Omega_L$  représente le volume élémentaire d'une paire III-V dans la phase liquide,
- $R_L=R/\sin\beta$  est le rayon de la goutte, R le rayon du NF et  $\beta$  l'angle de contact de la goutte.

Par conséquent, la différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{AL}$  entre les adatoms et la goutte liquide sera d'autant plus faible que la goutte sera petite, jusqu'à devenir nulle pour une taille critique de la goutte en dessous de laquelle la croissance VLS n'est plus activée.

Ce modèle a ainsi permis d'expliquer quel était l'influence de ces deux contributions sur la croissance des NFs par EJM-VLS, en particulier en fonction de leur diamètre. Le modèle montre en effet qu'il existe un maximum dans l'évolution de la vitesse de croissance axiale des NFs en fonction de leur diamètre (Figure 2.6). Ce maximum est la conséquence de l'effet GT pour les petits diamètres et de la limitation par la diffusion de surface des adatoms pour les grands diamètres.



**Figure 2.6:** Évolution théorique de la vitesse de croissance de NFs de GaAs sur substrat GaAs(111) en fonction du rayon des NFs et selon trois températures de croissance. [1].

En-deçà de ce maximum, l'effet GT contrôle donc majoritairement la croissance des NFs. En effet, la diminution du rayon  $R$  du NF conduit à une augmentation du potentiel chimique dans la goutte liquide  $\mu_L$ . La différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{AL}$  entre les adatoms  $A$  et la phase liquide  $L$  va donc diminuer (voir Figure 2.5) impliquant une diminution de la vitesse de croissance quand le rayon  $R$  diminue. La vitesse de croissance peut même être nulle en-dessous d'un rayon  $R_{\min}$  :

$$R_{\min} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin\beta}{\Delta\mu_{AS} - \Delta\mu_{LS}^{\infty}} \quad \{\text{Équation 2.9}\}$$

Dans ce dernier cas, la différence  $\Delta\mu_{AL}$  est nulle, voire négative pour des rayons plus petits, et la goutte n'est plus alimentée les adatoms réduisant ainsi la sursaturation dans la goutte et inhibant donc la croissance du NF.

Au-delà de ce maximum, la croissance sera principalement limitée par la diffusion de surface des adatoms. Il y correspond en effet une augmentation de volume de la goutte qui sera d'autant plus difficile à sursaturer, à diffusion de surface donnée (valeur du flux incident, température du substrat), que son diamètre augmentera. La vitesse de croissance diminuera donc avec l'augmentation du diamètre du NF. Tel que montré sur la Figure 2.6, la position et la valeur de ce maximum dépendent donc de la température de croissance.

### 2.2.2. Nucléation et structure cristalline

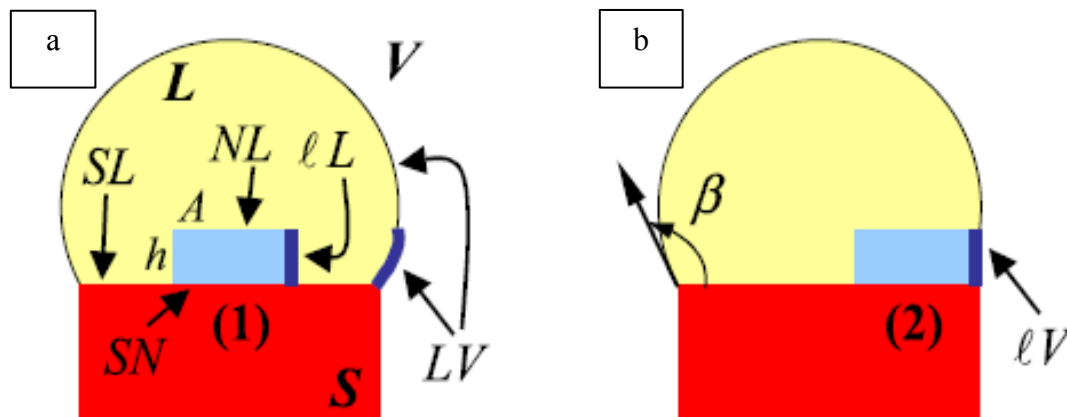
Comme déjà évoqué dans le chapitre 1, un modèle analytique pionnier a été développé en 2007 par F. Glas *et al.* [2] afin d'expliquer l'origine des phases cristallines ZB ou Wz observées dans les NFs III-V catalysés avec de l'or. Expérimentalement, il avait été par exemple observé par MET que la structure des NFs GaAs était préférentiellement Wz, excepté au pied du NF et à l'extrémité du NF sous la goutte (en fin de croissance) où la structure était ZB.

Dans ce modèle, la probabilité de formation de différents germes à l'interface liquide-NF a donc été évaluée en comparant leur enthalpie libre de formation, en considérant que la force motrice à la nucléation est liée à la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_{L-NF}$  entre le liquide et le NF.

Il a été considéré que les facettes latérales de périmètre  $P$  et la surface supérieure d'aire  $A$  du germe sont entièrement recouvertes par la phase liquide. Ainsi, la nucléation d'un germe 2D de surface supérieure  $A$ , de périmètre latéral  $P$  et de hauteur  $h$  (une monocouche III-V) (voir Figure 2.7), nécessite de fournir un travail minimum représenté par la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe:

$$\Delta G = -Ah\Delta\mu_{L-NF} + Ph\gamma_{IL} + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \quad \{\text{Équation 2.10}\}$$

avec  $\gamma_{IL}$  l'énergie par unité de surface de l'interface latérale entre le germe et le liquide,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SN}$  et  $\gamma_{NL}$  les énergies par unité de surface respectivement des interfaces substrat-liquide, substrat-germe et germe-liquide.



**Figure 2.7:** Illustrations des grandeurs mises en jeu dans le modèle de F.Glas [2].

Il est d'abord déduit, au regard des énergies de cohésion des structures ZB et Wz, que  $\Delta G^{Wz}$  étant supérieure à  $\Delta G^{ZB}$ , en dehors d'une nucléation à la ligne de triple phases (ligne triple), la nucléation d'un germe « en position ZB » sera toujours favorable.

Le modèle a ensuite comparé l'enthalpie libre de formation d'un germe pour deux positions différentes dans la goutte : i) au centre de l'interface liquide-NF (Figure 2.7-a), dite position ZB car conduisant à un empilement ABCA... de la structure ZB, et ii) à la ligne triple en bord de goutte (Figure 2.7-b), dite position Wz car conduisant à un empilement ABAB... de la structure Wz.

Pour une goutte liquide de volume constant, le transfert du germe de la position centrale à la ligne de phase triple implique qu'une portion de l'interface liquide-vapeur d'aire  $\tau s$  est éliminée et remplacée par une interface germe-vapeur. En supposant que  $\alpha$  représente la fraction du périmètre du germe en contact avec la phase vapeur, l'enthalpie de formation d'un germe est égale à :

$$\Delta G(\alpha) = -Ah\Delta\mu_{LS} + Ph[(1 - \alpha)\gamma_{IL} + \alpha(\gamma_{IV} - \tau\gamma_{LV})] + A\gamma_{SN} \text{ \{Équation 2.11\}}$$

Pour un germe donné (ZB ou Wz), la différence d'enthalpie libre de formation d'un germe entre ces deux positions est égale à :

$$\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) = \alpha Ph(\gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \tau\gamma_{LV}) \text{ \{Équation 2.12\}}$$

Le facteur  $\tau$  est estimé en considérant un germe axisymétrique, ce qui conduit à  $\tau = \sin\beta$  avec  $\beta$  l'angle de contact entre la goutte et le NF.

La nucléation du germe aura donc lieu à la ligne triple si l'inégalité suivante est satisfaite :

$$\Delta\gamma = \gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\beta < 0 \text{ \{Équation 2.13\}}.$$

En assumant que  $\gamma_{IV} \approx \gamma_{IL}$  et que l'angle de contact de  $\beta$  estimé par des observations par MET est compris entre  $90^\circ \leq \beta \leq 125^\circ$ , ce qui donne  $\sin\beta \geq 0.82$ , l'inégalité précédente est donc satisfaite. Cela indique ainsi que la nucléation à la ligne triple sera toujours favorable par rapport à la nucléation hors de cette ligne triple (dite « au centre de la goutte »), et conduira donc à privilégier la nucléation d'un germe Wz. Il est ensuite montré que pour poursuivre cette structure Wz, il est nécessaire d'avoir une sursaturation en paires III-V supérieure à une sursaturation critique  $\Delta\mu^*$ . C'est ainsi qu'a donc été expliquée la structure Wz des NFs III-V

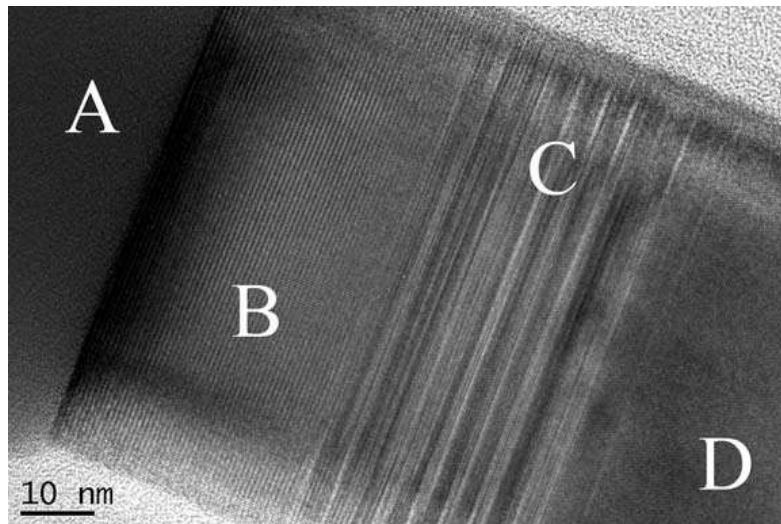
catalysés Au, dès lors que les conditions de croissance ( $T_c$  et rapport  $P_V/P_{III}$ ) assuraient une sursaturation suffisante en paires III-V.

Une des conclusions principales de ce modèle statue que c'est le gain en énergie accompagnant le remplacement d'une partie de la surface de la goutte d'or, d'énergie de surface relativement élevée, par la facette latérale du germe, d'énergie plus faible, qui va donc gouverner la structure du NF, en favorisant la nucléation de ce germe à la ligne triple et donc conduire à un germe Wz. La nature du catalyseur a donc un rôle central dans la structure cristalline du NF ayant cru avec ce catalyseur.

### 2.3. Croissance auto-catalysée et structure cristalline

Les résultats, présentés ci-après, sont tous relatifs à la croissance auto-catalysée de NFs de GaAs qui a été la plus étudiée et qui sert de base expérimentale à la plupart des modèles développés sur le sujet.

La croissance auto-catalysée de NFs III-V, à partir de gouttes de Ga ou In, conduit le plus souvent à une structure ZB [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] à l'opposé de la structure Wz couramment observée en catalyse Au, Au-In ou Au-Ga, et expliquée par le modèle de F. Glas. Il s'agit cependant le plus souvent d'un mixage de phases cristallines ZB et Wz, de phase ZB avec des fautes d'empilements (FE) et micro-macles, voire des segments WZ (Figure 2.8).



**Figure 2.8:** Image MET haute résolution de la partie supérieure d'un NF de GaAs auto-catalysé par une goutte de Ga (zone A) montrant les différentes transitions de structures lors de la croissance. La zone D est pure ZB. La zone C est un mixage de FE et de micro-macles. La zone B est pure Wz [5].

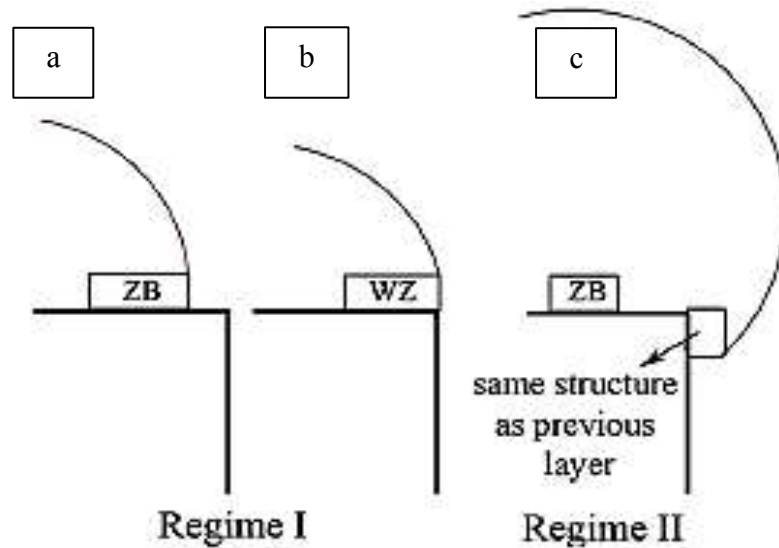
En se basant sur le modèle de F. Glas *et al.* [2], il a cependant été argumenté qu'avec un catalyseur de plus faible énergie de surface que l'or, comme celle du Ga liquide pour l'autocatalyse des NFs de GaAs, la nucléation en-dehors de la ligne triple était moins défavorable, voire favorable [5]. En effet, en raison de l'énergie de surface liquide-vapeur d'une goutte de Ga  $\gamma_{LV}=0.72 \text{ J/m}^2$ , qui est plus faible que celle d'une goutte d'Au  $\gamma_{LV}=1.14 \text{ J/m}^2$  (ces valeurs tiennent compte de la température ( $590^\circ\text{C}$ ) à laquelle la croissance est réalisée), l'inégalité  $\gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\beta < 0$  évoquée dans le modèle de F. Glas (équation 2.13) n'est plus vérifiée, puisque  $\gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\beta$  devient positif et compris entre :

$$0.08 \text{ J/m}^2 \leq \gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\beta \leq 0.16 \text{ J/m}^2$$

avec les valeurs de  $\gamma_{IV} = 1.3 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{IL} = 0.59 \text{ J/m}^2$  et pour des valeurs de  $\beta$  mesurées post-croissance entre  $90^\circ$  et  $120^\circ$  [5]. C'est sans doute la raison principale qui explique pourquoi les NFs GaAs auto-catalysés vont pouvoir présenter une structure ZB.

Comme évoqué dans le Chapitre 1, et comme le montre la Figure 2.8, il a cependant souvent été observé qu'ils présentaient les deux phases ZB et Wz selon la séquence suivante : une phase cristalline ZB au pied du NF, une phase cristalline ZB avec des fautes d'empilements (FE) et micro-macles, une phase cristalline Wz, puis à nouveau une phase ZB avec des FE et micro-macles se terminant par une phase ZB au sommet du NF. Cette séquence va être expliquée [7] en se basant sur un modèle analytique développé par K. Krogstrup qui prédisait le rôle que peut jouer la forme de la goutte de catalyseur sur la structure cristalline du NF [11].

En prenant en compte la forme de la goutte et son angle de mouillage, qui vont dépendre de son volume, il démontrait leurs impacts sur le positionnement de la ligne triple et donc sur la structure cristalline du NF (Figure 2.9). Deux régimes de croissance étaient considérés : Régime I : la goutte repose sur la face supérieure (111) du NF et, Régime II : la goutte déborde sur les facettes latérales du NF. Le modèle traite plutôt du Régime I avec deux possibilités : (a) l'angle de mouillage de la goutte sur la face supérieure du NF augmente et provoque l'éloignement de la ligne triple des bords de la face supérieure du NF, et (b) l'angle de mouillage diminue et la ligne triple se situe sur les bords de la face supérieure.



**Figure 2.9:** Régime I: la goutte repose sur la facette haute (111) du NF, avec deux possibilités: (a) l'angle de mouillage augmente avec la LT qui s'éloigne du bord des facettes du NF et la nucléation d'une phase ZB est favorable, (b) l'angle de mouillage diminue avec la LT au sommet des facettes et la nucléation d'une phase WZ est favorable. (c) Régime II: la goutte déborde sur les facettes du NF et la LT se retrouve sur ces facettes et la phase ZB est favorable. [11].

Le modèle montre alors que dans le régime I-a, l'éloignement de la ligne triple du bord de la face supérieure conduit à la nucléation d'un germe ZB (Figure 2.9-a). Au contraire, dans le cas du régime I-b, analogue à celui traité par F. Glas *et al.* [2], la position de la ligne triple sur le bord de la face supérieure conduit à la nucléation d'un germe Wz (Figure 2.9-b). Le régime II (Figure 2.9-c) représente le régime où la goutte est en contact avec les facettes latérales du NF conduisant à la nucléation d'un germe ZB qui reproduit la structure du NF. À partir de ce modèle, l'évolution observée de la structure cristalline le long du NF allant d'une phase ZB, à une phase Wz, puis à nouveau à une phase ZB, s'expliquait par la consommation de la goutte au cours de la croissance [7].

Il est aussi conclu de ce modèle (comme beaucoup d'autres) que le paramètre le plus important qui contrôlait le volume et donc la forme de la goutte était le rapport  $P_V/P_{III}$ . Le changement de volume de la goutte est principalement induit par l'élément III puisque l'élément V est présent en de très faibles concentrations dans la goutte. Un fort rapport  $P_V/P_{III}$  induit une diminution du volume de la goutte et le germe va alors nucléer préférentiellement en position ZB (régime I-a), ce qui est le cas en fin de croissance. Un faible rapport  $P_V/P_{III}$  induit une augmentation du volume de la goutte, ce qui conduira à déplacer la ligne triple jusqu'au bord du NF et le germe va alors nucléer en position Wz.

## Chapitre 2 L'épitaxie par jets moléculaires en mode VLS

Comme signalé dans l'état de l'art du Chapitre 1, une des principales particularités de la croissance auto-catalysée de NFs III-V est que la vitesse de croissance axiale des NFs n'est pas limitée par l'élément III mais par l'élément V [12] [13] [14] [15]. Pour finir, on signalera donc le modèle quantitatif récemment développé par F. Glas *et al.* [16] qui rend bien compte des paramètres physiques qui gèrent la vitesse de croissance des NFs III-V auto-catalysés en EJM-VLS.

## Bibliographie du Chapitre 2

- [1] V. Dubrovskii, N. Sibirev, J.-C. Harmand and F. Glas, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 235301, 2008.
- [2] F. Glas, J.-C. Harmand and G. Patriarche, *Phys. Rev. Letters*, vol. 99, p. 146101, 2007.
- [3] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini and F. Martelli, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 275711, 2008.
- [4] S. Plissard, K. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart and P. Caroff, *Nanotechnology*, vol. 21, p. 385602, 2010.
- [5] G. Cirlin, V. Dubrovskii, Y. Samsonenko, A. Bouravleuv, K. Durose, Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. Kaliteevski, R. Abram and D. Zeze, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035302, 2010.
- [6] T. Rieger, M. Lepsa, T. Schapers and D. Grutzmacher, *Journal of Crystal Growth*, vol. 378, pp. 506-510, 2013.
- [7] X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong and S. von Molnar, *Nanoletters*, vol. 12, pp. 5436-5442, 2012.
- [8] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 245325, 2009.
- [9] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M. Madsen, J. Nygard and H. Shtrikman, *Nanoletters*, vol. 10, pp. 4475-4482, 2010.
- [10] A. M. Munshi, D. Dheeraj, J. Todorovic, A. van Helvoort, H. Weman and B.-O. Fimland, *Journal of Crystal Growth*, vol. 372, pp. 163-169, 2013.
- [11] P. Krogstrup, S. Curiotto, E. Johnson, M. Aagesen, J. Nygard and D. Chatain, *Phys. Rev.*

*Lett.*, vol. 106, p. 125505, 2011.

[12] C. Colombo , D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155326, 2008.

[13] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol and J. Morante, *Appl. Phys. Letters*, vol. 92, p. 063112, 2008.

[14] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Dobliger, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 3848-3854, 2011.

[15] M. Ramdani, J.-C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche and L. Travers, *Crystal Growth Design*, vol. 13, pp. 91-96, 2013.

[16] F. Glas, R. Ramdani, G. Patrirarche and J.-C. Harmand, *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 195304, 2013.





# Chapitre 3

## Croissance auto-catalysée de NFs InP sur Silicium

3.1.	Traitement de surface et gouttelettes d'indium .....	85
3.1.1.	Traitements de surface des substrats Si.....	85
3.1.1.1.	Caractéristiques des substrats.....	85
3.1.1.2.	Traitements chimiques des substrats.....	85
3.1.1.3.	Caractérisations morphologique et chimique de l'état de surface .....	87
3.1.2.	Formation des gouttelettes d'indium.....	90
3.1.2.1.	Influence de la vitesse de dépôt d'indium $v_d$ .....	90
3.1.2.2.	Influence du nombre de monocouches déposées $N_d$ .....	93
3.1.2.3.	Influence de la température de dépôt $T_d$ .....	94
3.1.3.	Bilan .....	98
3.2.	La croissance auto-catalysée de NFs InP sur Si.....	98
3.2.1.	Étude menée avec des gouttelettes d'indium de $D_g=38 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$ .....	98
3.2.1.1.	Premières observations: une distribution bimodale des NFs .....	99
3.2.1.2.	Étude des conditions de croissance .....	102
3.2.1.2.1.	Influence de la pression d'indium $P_{In}$ à rapport $P_V/P_{III}$ constant .....	102
3.2.1.2.2.	Influence de la pression de phosphore $P_{P_2}$ .....	106
3.2.1.3.	Influence de la température de croissance $T_c$ .....	112
3.2.2.	Étude menée avec des gouttelettes d'In de $D_g=17 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$ .....	117
3.2.2.1.	Influence de $P_{P_2}$ .....	118
3.2.2.2.	Évolution avec le temps de croissance $t_c$ .....	123

3.2.2.3. Influence de la température de croissance (pour des conditions de fortes $P_{In}$ et $P_{P2}$ ) .....	126
3.3. Conclusion.....	130

Ce troisième chapitre porte sur la description des procédures expérimentales associées à la croissance auto-catalysée des NFs InP sur Si par EJM-VLS et à l'analyse des résultats obtenus. Nous commencerons par présenter les traitements de surface réalisés sur les substrats Si et l'influence qu'ils peuvent avoir sur les propriétés morphologiques et chimiques de la surface évaluées respectivement par microscopie AFM (en collaboration avec A. Benamrouche-INL) et par spectroscopie XPS (en collaboration avec C. Botella et G. Grenet-INL). Nous poursuivrons par montrer comment la formation in-situ des gouttelettes d'indium sur Si peut être maîtrisée en fonction des conditions de dépôt. De ces résultats nous tirerons un bilan sur la formation des gouttelettes d'indium sur le Si en fonction de la nature de l'oxyde de surface. Cette première partie portant sur la formation du catalyseur sera suivie d'une seconde sur la nucléation et la croissance auto-catalysée des NFs InP. Les propriétés morphologiques (densité, diamètre, longueur, etc...) de ces NFs seront détaillées en fonction des paramètres de croissance.

### **3.1. Traitement de surface et gouttelettes d'indium**

#### **3.1.1. Traitements de surface des substrats Si**

##### **3.1.1.1. Caractéristiques des substrats**

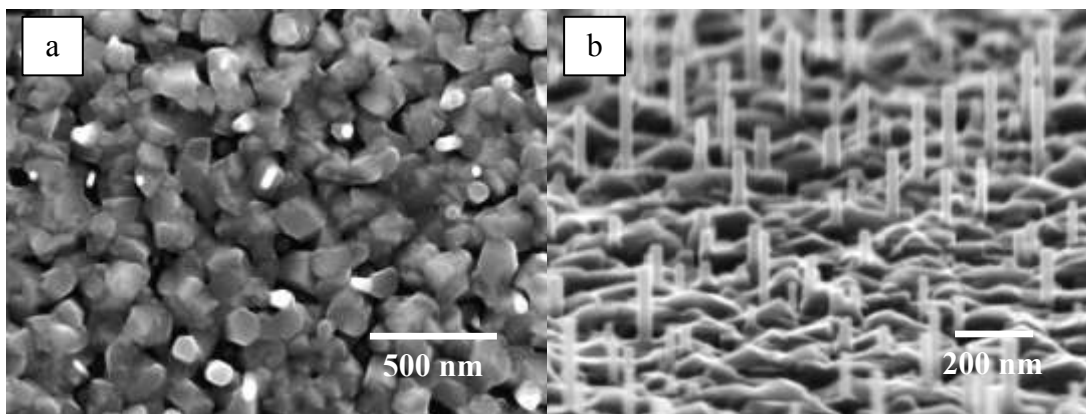
La formation des gouttelettes d'indium a été réalisée sur des substrats de Silicium. La nature de la surface va directement influencer les futures interactions avec les flux atomiques ou moléculaires. Deux substrats d'orientations différentes ont été utilisés : le Si(111) et le Si(001). Ce sont des substrats nominaux (avec un miscut au maximum de  $\pm 0,5^\circ$ ), (dopés de type P(Bore) à  $10^{16}/\text{cm}^{-3}$ ). L'épaisseur des substrats est typiquement de 300  $\mu\text{m}$ . Ils sont recouverts d'un oxyde natif  $\text{SiO}_2$ , d'épaisseur moyenne voisine de 2 nm. Ces substrats sont nommés « épi-ready » c'est-à-dire prêts à l'épitaxie dès lors que l'on peut les désoxyder thermiquement dans le réacteur d'épitaxie (à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ ).

##### **3.1.1.2. Traitements chimiques des substrats**

Les résultats obtenus sur la croissance auto-catalysée par EJM ou MOCVD de NFs de GaAs, d'InAs et d'InP sur un substrat de Si ont démontré que disposer d'un oxyde  $\text{SiO}_2$  en surface pouvait faciliter la nucléation des NFs sur le substrat et qu'il n'était donc pas recommandé de traiter chimiquement les substrats de Si pour retirer cet oxyde [1] [2] [3]. Il est maintenant admis, en particulier pour les NFs de GaAs, que l'élément III peut réduire localement cet oxyde de surface en formant un composé volatil à haute température. L'élément III perce ainsi

localement l'oxyde pour former des sites favorables à la nucléation de gouttelettes de cet élément III. Ces sites favorables correspondent à des ouvertures d'une dizaine de nanomètres de diamètre au sein de l'oxyde. Ces ouvertures permettent alors la croissance des NFs en relation d'épitaxie avec le substrat de Si.

Sur la base de ces résultats, nous avons d'abord réalisé les croissances sur des substrats de Si avec leur oxyde de surface dit « épi-ready ». Dans ce cas, et quelles que soient les (nombreuses) conditions de croissance testées, nous n'avons pu obtenir que des NFs inclinés, de façon aléatoire, sur les surfaces de Si(111) et souvent en faible densité (Figure 3.1-a). Nous avons interprété ce résultat comme étant dû à l'absence d'ouvertures dans cet oxyde de surface, ouvertures qui permettent la relation épitaxiale avec le substrat de Si. Nous avons cherché à réduire l'épaisseur de l'oxyde présent sur la surface des substrats épi-ready de Si. Nous avons donc gravé cet oxyde avec une solution BOE (Buffered Oxide Etching) et un oxyde natif de plus faible épaisseur a été reformé (voir études ci-après) lors du collage à l'indium des échantillons sur le molyblock, qui est réalisé à 250°C à l'air. C'est avec ce type de traitement de surface que nous avons obtenu des NFs auto-catalysés verticaux sur Si(111) (Figure 3.1-b) indiquant une relation d'épitaxie possible entre les NFs InP et le substrat de Si(111).



**Figure 3.1:** Images MEB de la croissance auto-catalysée de NFs InP montrant des directions de croissance (a) inclinées sur un substrat de Si avec son oxyde de surface épi-ready; (b) verticales sur un substrat de Si traité par une solution BOE et collé à 200°C à l'air.

Nous allons maintenant comparer les propriétés morphologiques et chimiques de ces différentes surfaces que nous avons étudiées par microscopie AFM et par spectroscopie XPS. Pour ce qui est du traitement chimique BOE, nous avons testé trois types de traitement :

- 1- Le substrat de Si(111) traité BOE directement (noté BOE)

- 2- Le substrat de Si(111) dégraissé puis traité BOE (noté Dégraiss. + BOE)
- 3- Le substrat de Si(111) traité UV-ozone puis traité BOE (noté UV + BOE)

Ces trois surfaces ont été comparées avec une surface d'un substrat de Si épi-ready (noté oxyde épi-ready).

1- Le traitement BOE réalisé sur les surfaces « épi-ready » des substrats de Si permet de graver l'oxyde  $\text{SiO}_2$  selon une réaction de substitution nucléophile [4]. Cette réaction s'effectue en deux temps : a- la protonation des liaisons Si-O conduisant à la formation de groupements  $\text{Si-O(H)}^+$  et, b- la réaction nucléophile de ces groupements d'attaque par des ions  $\text{HF}_2^-$ , conduisant à la formation de groupes Si-F. Cette surface est ensuite passivée par des liaisons Si-H au cours du rinçage par  $\text{H}_2\text{O}$ , la liaison Si-F étant substituée par une liaison Si-H [5]. Une solution commerciale BOE a été utilisée à cet effet. Cette solution HF est tamponnée en pH par du  $\text{NH}_4\text{F}$  pour avoir des cinétiques de gravure plus reproductibles qu'avec le HF. Elle est constituée d'un volume de HF pour sept volumes de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Dans notre cas, la cinétique de gravure à la température ambiante de  $21^\circ\text{C}$  est de 1.2 à 1.3 nm/s. Cette procédure de traitement BOE a été réalisée sous une sorbonne. Le substrat Si est d'abord plongé dans une solution BOE pendant 30 secondes. Il est ensuite été rincé pendant 2 minutes dans de l'eau dé-ionisée et séché sous un flux d'azote sec. Le substrat est alors transporté dans une autre sorbonne de travail, dédiée au collage à l'indium de l'échantillon sur le molyblock à  $250^\circ\text{C}$  à l'air. Ce collage a duré environ 30 secondes et l'échantillon est ensuite immédiatement introduit dans le SAS ultravide.

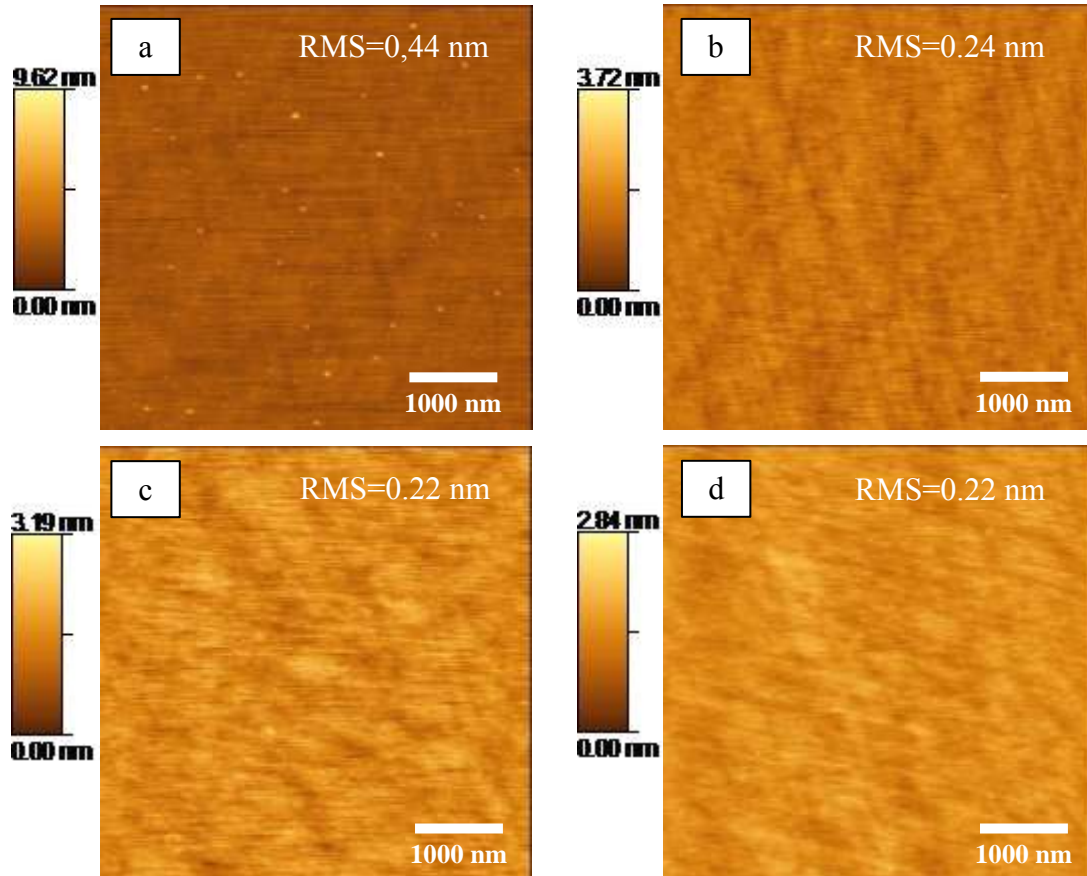
2- Le traitement Dégraiss. + BOE : préalablement au traitement BOE, un dégraissage à l'acétone, éthanol et trichloroéthane est réalisé pour enlever la présence éventuelle de contaminants organiques résiduels en surface.

3- Le traitement UV + BOE : préalablement au traitement BOE, le substrat de Si est placé dans un ozoneur UV/ $\text{O}_3$  pendant 2 minutes. Ce traitement a aussi été utilisé comme traitement alternatif pour enlever la présence éventuelle de contaminants organiques résiduels.

### **3.1.1.3. Caractérisations morphologique et chimique de l'état de surface**

Des substrats de Si(111) et Si(001) ont été sujets aux divers traitements chimiques précédemment décrits et étudiés par microscopie AFM. Les images topographiques pour les substrats Si(111) sont présentées sur la Figure 3.2. Les images obtenues sur Si(001), étant sensiblement identiques, ne sont pas présentées. Nous constatons que la surface du substrat Si

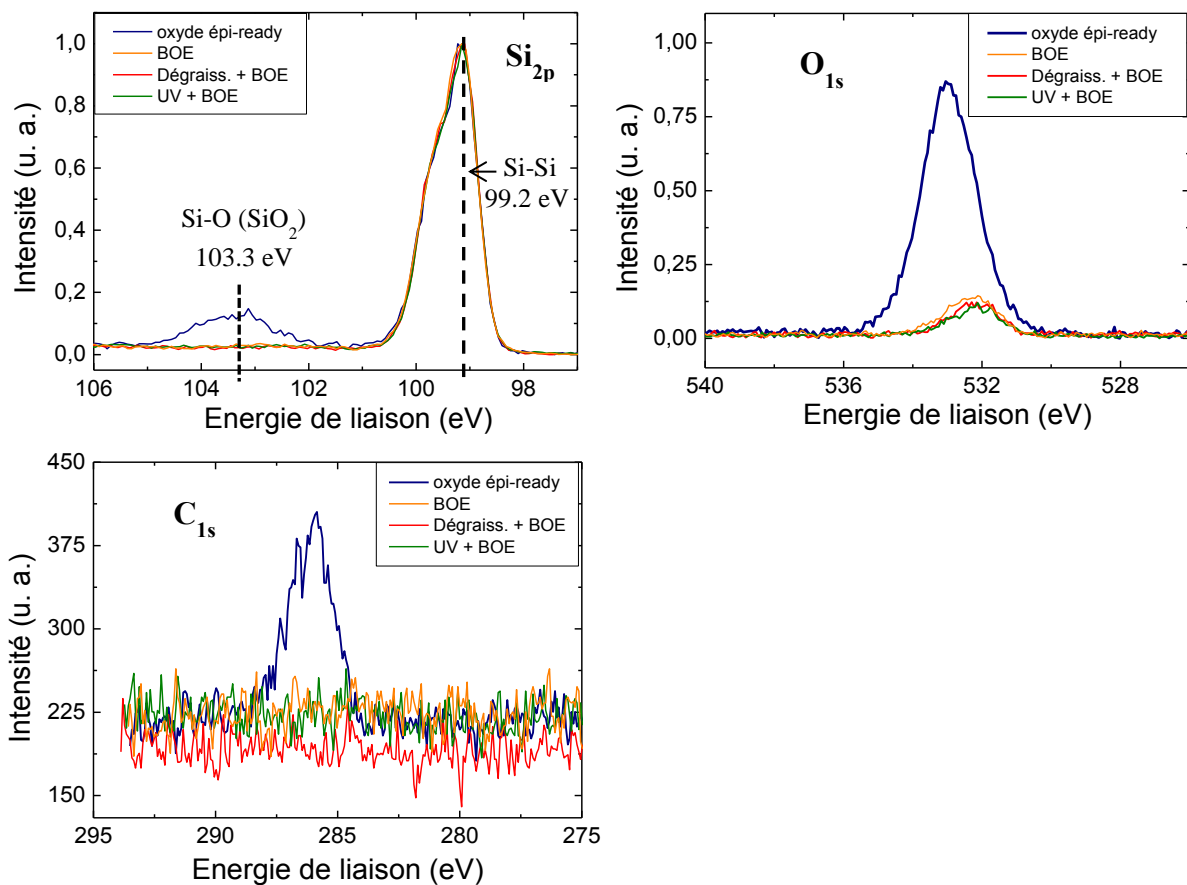
épi-ready présente de petits « îlots » de quelques nanomètres de haut (Figure 3.2-a). La rugosité moyenne de la surface d'un oxyde épi-ready est ainsi quasi-double de celles des surfaces traitées (Figure 3.2-b-c-d). La valeur quadratique moyenne (RMS) de ces surfaces traitées est de 0,22 à 0,24 nm et du même ordre de grandeur que celles des surfaces désoxydées thermiquement à haute température (1000°C) [6].



**Figure 3.2:** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) des surfaces Si(111) après différents traitements chimiques : (a) oxyde épi-ready non traité, (b) traité BOE, (c) Dégraiss. + BOE, (d) UV + BOE.

De même, une analyse XPS a été menée afin d'évaluer la nature et la qualité chimique de ces surfaces après un traitement thermique à 250°C à l'air (collage à l'indium sur le molyblock). Les quatre échantillons, précédemment décrits, ont été collés sur le même molyblock, introduits sous ultravide, dégazés à 200°C pendant 20 minutes puis introduits dans la chambre d'analyse XPS. Les photoélectrons émis ont été collectés avec un angle de détection (angle polaire)  $\theta=90^\circ$ . Les niveaux de cœur  $\text{Si}_{2p}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{C}_{1s}$  ont été plus spécifiquement étudiés (Figure 3.3). Les spectres du  $\text{C}_{1s}$  révèlent l'absence de contamination carbonées sur les surfaces ayant subi les traitements chimiques BOE contrairement au substrat Si épi-ready qui présente le pic du  $\text{C}_{1s}$  à 285,8 eV. Les spectres du  $\text{F}_{1s}$  (non montrés ici) ont aussi indiqué l'absence de

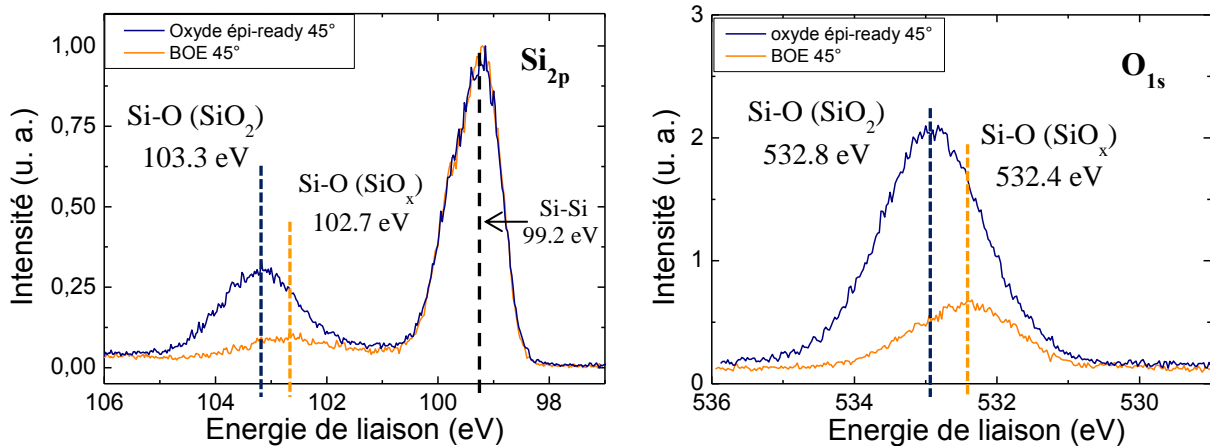
contamination fluor sur les surfaces ayant subi les traitements chimiques BOE. Concernant les spectres  $Si_{2p}$ , ils ont été alignés par rapport au pic principal  $Si_{2p}$  centré à 99,2 eV (valeur associée à la liaison Si-Si). Ces pics  $Si_{2p}$  présentent une largeur à mi-hauteur identique. Pour le Si épi-ready, un pic à 103,3 eV est observé. Le décalage de 4,1 eV par rapport au pic Si-Si permet d'attribuer ce pic à de la silice  $SiO_2$  stœchiométrique [7]. Ce pic n'est plus présent sur les surfaces traitées chimiquement BOE ce qui atteste de la gravure de l'oxyde épi-ready. Le pic  $O_{1s}$ , centré à 533 eV pour l'oxyde épi-ready est aussi fortement réduit après les différents traitements BOE. Ce pic  $O_{1s}$  n'est cependant pas absent pour les différents traitements et il est centré à 532 eV.



**Figure 3.3:** Spectres XPS des niveaux de coeur  $Si_{2p}$ ,  $O_{1s}$ ,  $C_{1s}$  pour les quatre échantillons Si(111) ayant subi différents traitements de surface. Angle de détection  $\theta=90^\circ$ .

Afin de mieux exploiter ces derniers résultats, il a été convenu de procéder à une acquisition similaire en collectant les photoélectrons avec un angle de détection  $\theta=45^\circ$  pour être plus sensible à la surface. Cette étude a été menée sur les substrats Si(111) épi-ready et Si(111) traité BOE. La Figure 3.4 nous permet de comparer les spectres XPS  $Si_{2p}$  et  $O_{1s}$  pour ces deux surfaces. Pour cet angle d'analyse, nous observons, pour la surface traitée BOE, un pic de faible intensité centré à 102,7 eV et décalé de 0.6 eV par rapport au pic Si-O du  $SiO_2$

stœchiométrique. Nous avons attribué ce pic à un oxyde de silicium non stœchiométrique  $\text{SiO}_x$  de faible épaisseur que nous estimons être inférieure ou égale à 1 nm. Nous pensons que cet oxyde est l'oxyde natif qui se forme lors du traitement thermique à  $250^\circ\text{C}$  à l'air lorsque l'échantillon est collé à l'indium sur le molyblock. C'est avec cet oxyde que des NFs d'InP ont pu être obtenus verticaux sur Si(111), indiquant qu'il avait pu être percé pour permettre la relation d'épitaxie entre les NFs InP et le substrat de Si. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 3.3.



**Figure 3.4:** Spectres XPS des niveaux de cœur  $\text{Si}_{2p}$  et  $\text{O}_{1s}$  pour les surfaces Si(111) épi-ready et Si traitée (111) BOE. Angle de détection  $\theta=45^\circ$ .

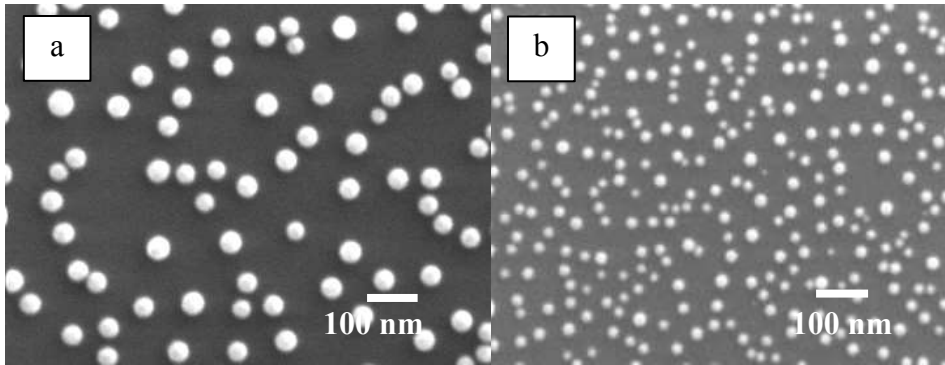
C'est avec ce traitement de surface : traitement chimique BOE + traitement thermique à  $250^\circ\text{C}$  à l'air, que les substrats de Si ont été traités pour la suite de l'étude présentée ci-après.

### 3.1.2. Formation des gouttelettes d'indium

Afin de contrôler la distribution (diamètre, densité) des gouttelettes d'indium, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt (vitesse de dépôt  $v_d$ , température de dépôt  $T_d$ , nombre de monocouches MC d'indium déposées  $N_d$ ) sur les propriétés des gouttelettes d'indium produites in-situ dans le réacteur EJM. Les études ont été menées sur quatre surfaces notées  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ ,  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  et  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$ .

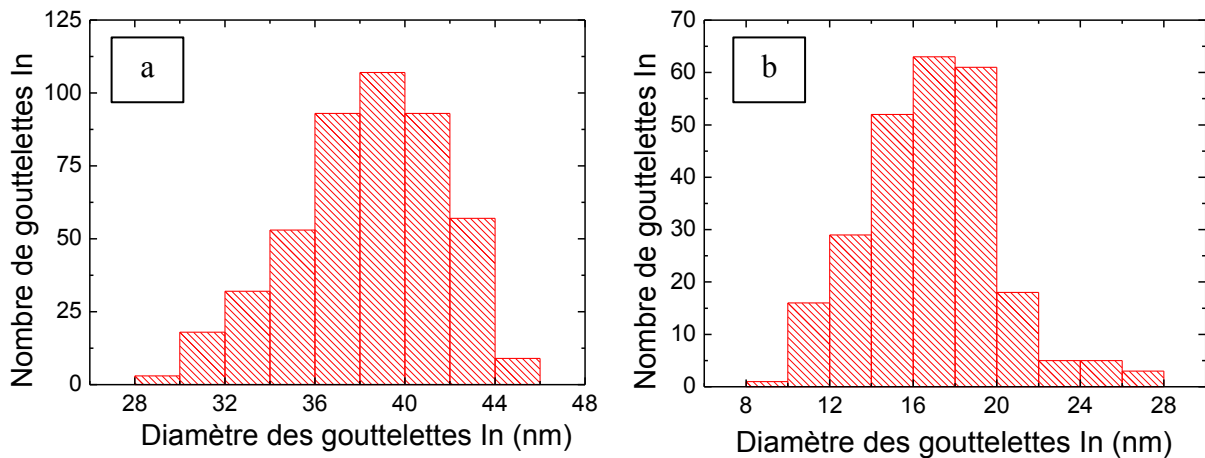
#### 3.1.2.1. Influence de la vitesse de dépôt d'indium $v_d$

Pour cette étude,  $N_d=6$  MC d'indium ont été déposées à  $T_d=420^\circ\text{C}$  à deux vitesses de dépôt  $v_d$  différentes :  $0,02$  MC/s et  $0,2$  MC/s. Les images MEB des gouttelettes d'indium produites pour ces deux vitesses de dépôt sont présentées sur la Figure 3.5.



**Figure 3.5:** Images MEB en vue de dessus des gouttelettes d'indium formées sur SiO<sub>x</sub>/Si(111) en fonction de la vitesse de dépôt  $v_d$  de l'indium : (a)  $v_d=0,02$  MC/s et (b)  $v_d=0,2$  MC/s.  $N_d=6$  MC et  $T_d=420^\circ\text{C}$ .

La Figure 3.6 montre le profil de distribution des gouttelettes d'indium donné par le logiciel image J puis traité par le logiciel Origin pour les deux vitesses de dépôt  $v_d=0,02$  MC/s (Figure 3.6-a) et  $v_d=0,2$  MC/s (Figure 3.6-b). À  $0,02$  MC/s, le diamètre moyen des gouttelettes d'indium est  $D_g=38$  nm $\pm$ 5 nm, avec des diamètres allant de 28 à 46 nm et la densité des gouttelettes d'indium est  $d\sim 140/\mu\text{m}^2$ . À  $0,2$  MC/s,  $D_g=17$  nm $\pm$ 5 nm avec des diamètres allant de 8 à 28 nm et  $d\sim 580/\mu\text{m}^2$ .



**Figure 3.6:** Profil de distribution des gouttelettes d'indium sur SiO<sub>x</sub>/Si(111) avec: (a)  $v_d=0,02$  MC/s et (b)  $v_d=0,2$  MC/s.  $N_d=6$  MC et  $T_d=420^\circ\text{C}$ .

Avec l'augmentation de la vitesse de dépôt, de manière attendue, nous observons une augmentation de la densité des gouttelettes d'indium qui s'accompagne d'une diminution de leur diamètre. De l'équation sur la longueur de diffusion  $\lambda_d$  des adatoms, mentionnée dans le chapitre 2 :

$$\lambda_d = \sqrt{D\tau} \text{ \{Équation 3.1\}}$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion et  $\tau$  le temps de diffusion (ou d'incorporation) avant de former la gouttelette, on s'attend en effet à une diminution de la longueur de diffusion des adatoms d'indium avec l'augmentation de la vitesse de dépôt ( $\tau$  diminue). Cette longueur de diffusion peut être évaluée à partir de la densité «  $d$  » des gouttelettes d'indium selon une formule empirique [8] :

$$2\lambda_d = \frac{1}{\sqrt{d}} \text{ \{Équation 3.2\}}$$

Nous obtenons ainsi  $\lambda_d=42$  nm pour  $v_d=0,02$  MC/s et  $\lambda_d=20$  nm pour  $v_d=0,2$  MC/s.

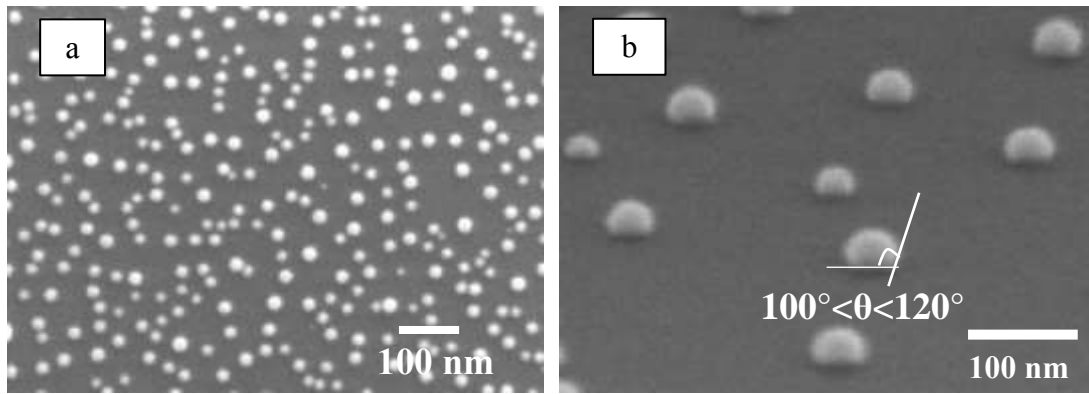
Les gouttelettes d'indium déposées sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  à 0,2 MC/s ont aussi fait l'objet d'une étude au MEB en vue de dessus (Figure 3.7-a) et sous un angle d'incidence de  $15^\circ$  (Figure 3.7-b). Les gouttelettes présentent une forme semi-sphérique avec un angle de contact relativement élevé, ce qui est caractéristique d'une surface peu mouillante vis-à-vis de l'indium. Sur la base de ces images, nous avons pu estimer cet angle de contact à une valeur comprise entre  $100^\circ$  et  $120^\circ$ . On notera que cette valeur est très légèrement plus faible que celle mesurée à  $125^\circ$  pour des gouttelettes d'indium formées sur l'oxyde épi-ready d'un substrat  $\text{Si}(111)$  [1]. En prenant en compte la formule de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \text{ \{Équation 3.3\}}$$

avec :

- $\gamma_{SV}$  : l'énergie de surface à l'interface solide-vapeur,
- $\gamma_{SL}$  : l'énergie de surface à l'interface solide-liquide,
- $\gamma_{LV}$  : l'énergie de surface à l'interface liquide-vapeur,
- $\theta$  : l'angle de contact entre la surface liquide et la surface solide.

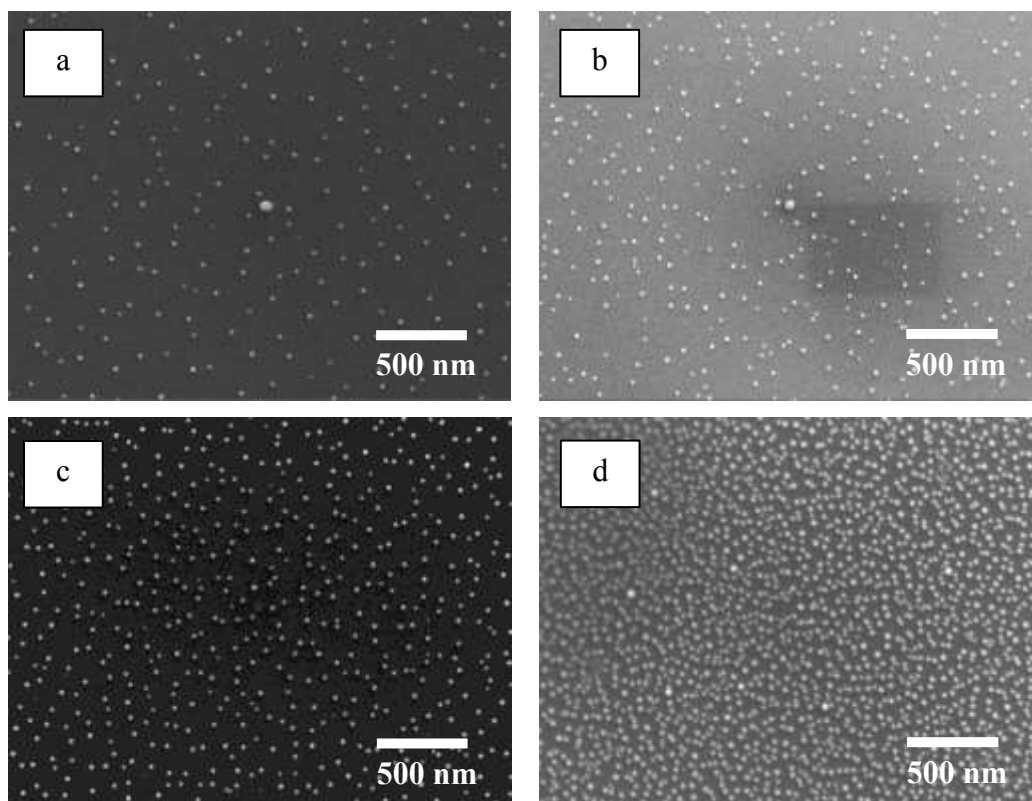
nous pouvons en conclure, comme on pouvait s'y attendre, que l'énergie de surface  $\gamma_{SV}^{\text{SiO}_x}$ , de l'oxyde  $\text{SiO}_x$  à l'interface solide-vapeur, est légèrement supérieure à l'énergie de surface  $\gamma_{SV}^{\text{SiO}_2}$  de l'oxyde  $\text{SiO}_2$ , à l'interface solide-vapeur, ce qui conduit à des valeurs de  $\theta$  légèrement supérieures sur  $\text{SiO}_2$  que sur  $\text{SiO}_x$ . Une autre possibilité, cependant, est que l'énergie de surface  $\gamma_{SL}^{\text{SiO}_x}$ , de l'oxyde  $\text{SiO}_x$  à l'interface solide-liquide, soit légèrement inférieure à l'énergie de surface  $\gamma_{SL}^{\text{SiO}_2}$  de l'oxyde  $\text{SiO}_2$ , à l'interface solide-liquide.



**Figure 3.7:** Images MEB de gouttelettes d'indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  : (a) en vue de dessus, (b) en vue inclinée tiltée de  $15^\circ$ , indiquant un angle de contact compris entre  $100^\circ$  et  $120^\circ$ .

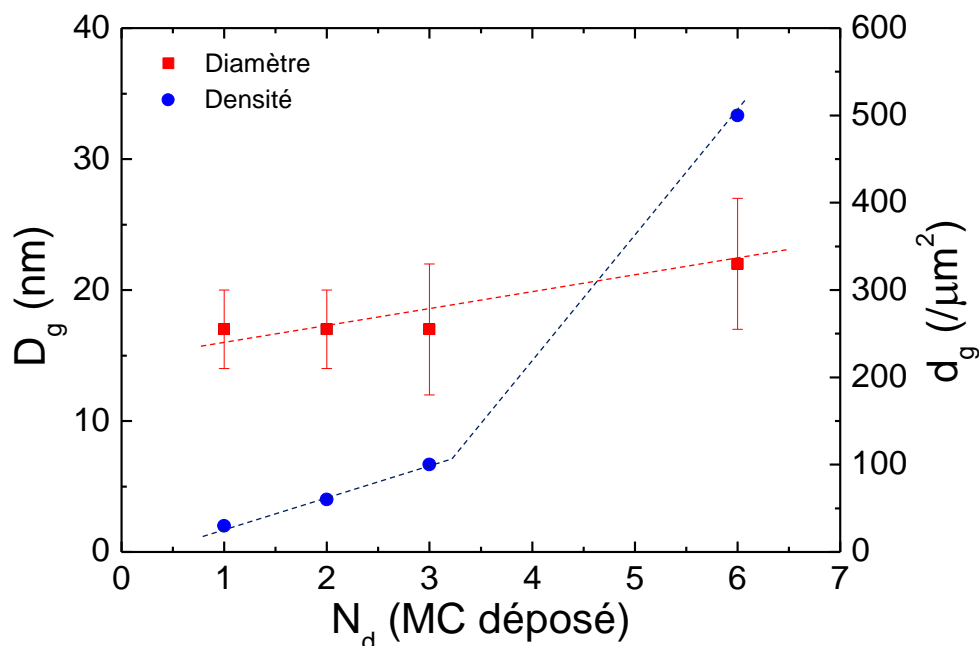
### 3.1.2.2. Influence du nombre de monocouches déposées $N_d$

La Figure 3.8 montre l'influence du nombre  $N_d$  de MC d'indium déposé ( $N_d=1, 2, 3$  et  $6$  MC) sur la formation des gouttelettes d'indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ . Les dépôts d'indium ont été réalisés avec  $v_d=0,2$  MC/s et  $T_d=420^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.8:** Images MEB de gouttelettes d'indium formées sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  en fonction du nombre de MC d'indium déposé : (a)  $N_d=1$  MC, (b)  $N_d=2$  MC, (c)  $N_d=3$  MC, (d)  $N_d=6$  MC.  $v_d=0,2$  MC/s et  $T_d=420^\circ\text{C}$ .

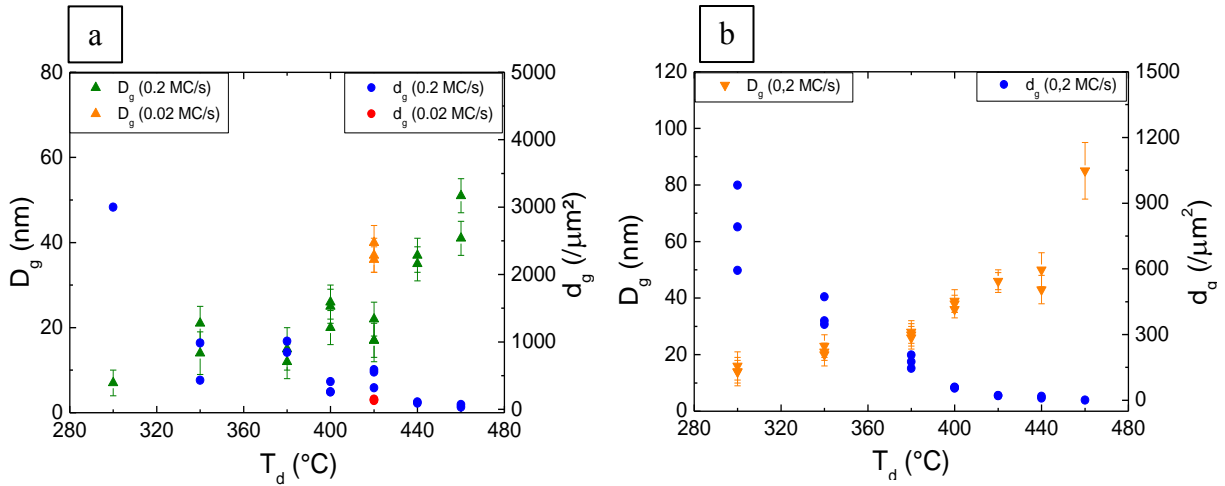
La Figure 3.9 montre l'évolution du diamètre et de la densité des gouttelettes d'indium en fonction de  $N_d$ . Nous constatons qu'il n'y a qu'une très faible influence de  $N_d$  sur le diamètre des gouttelettes d'indium. Par contre, avec l'augmentation de  $N_d$ , nous remarquons une augmentation significative de la densité des gouttelettes d'indium, en particulier entre 3 MC et 6 MC où elle passe de  $\sim 100 /\mu\text{m}^2$  à  $\sim 500 /\mu\text{m}^2$ .



**Figure 3.9:** Évolution du diamètre  $D_g$  et de la densité  $d_g$  des gouttelettes d'indium en fonction du nombre de MC d'indium déposé.  $v_d=0,2$  MC/s et  $T_d=420^\circ\text{C}$ .

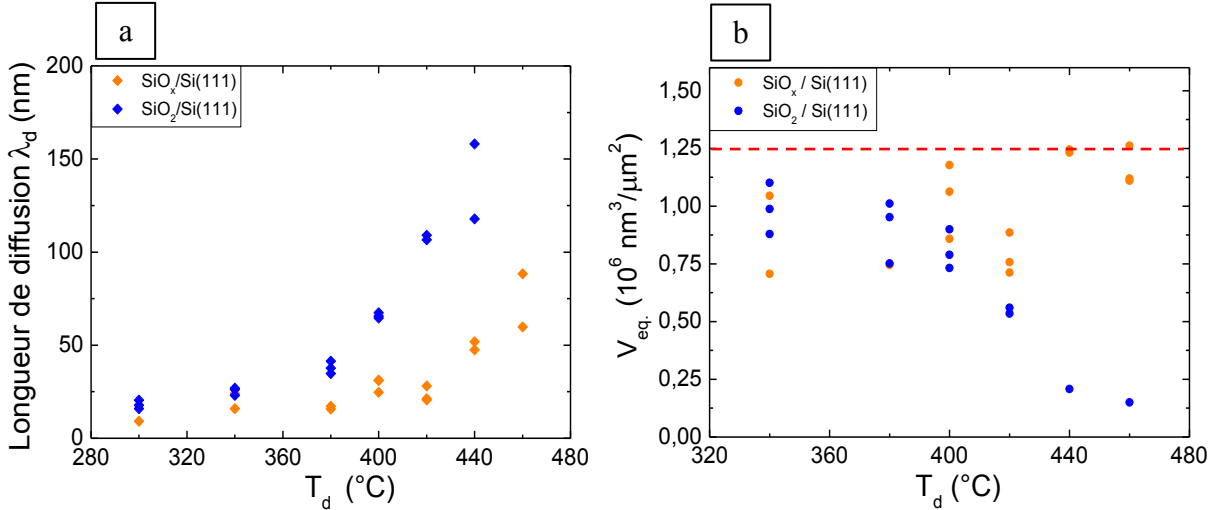
### 3.1.2.3. Influence de la température de dépôt $T_d$

La quatrième et dernière condition de dépôt étudiée pour le contrôle morphologique des gouttelettes d'indium a été de déterminer l'action de la température de dépôt  $T_d$  sur l'évolution du diamètre, de la densité et du  $V_{eq}$  des gouttelettes d'indium. Nous avons déposé  $N_d=6$  MC d'indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  en faisant varier la température de dépôt de  $T_d=300^\circ\text{C}$  à  $T_d=460^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de dépôt  $v_d=0,2$  MC/s et un temps de maintien  $t_m=3$  minutes. À titre d'information, cette série a aussi été réalisée sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.10. Les valeurs obtenues sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  à  $T_d=420^\circ\text{C}$  avec  $v_d=0,02$  MC/s ont aussi été reportées sur cette Figure 3.10-a. Sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , on observe une augmentation continue du diamètre  $D_g$ , associée à une diminution continue de la densité, avec l'augmentation de la température de dépôt  $T_d$ . Les diamètres sont cependant plus importants et les densités plus faibles sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  que sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ .



**Figure 3.10:** Évolution du diamètre  $D_g$  et de la densité  $d_g$  des gouttelettes d’indium en fonction de la température de dépôt  $T_d$  sur: (a)  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et, (b)  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ .  $N_d=6$  MC et  $v_d=0,2$  MC/s. Les valeurs obtenues sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  avec  $v_d=0,02$  MC/s sont aussi reportées sur la figure (a) (points oranges pour le diamètre  $D_g$  et rouges pour la densité  $d_g$ ).

La Figure 3.11 compare l’évolution des longueurs de diffusion des adatoms d’indium sur les deux surfaces (Figure 3.11-a)  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  en fonction de la température de dépôt  $T_d$ . On peut noter que pour  $T_d=420^\circ\text{C}$ , la longueur de diffusion  $\lambda_d$  augmente de  $\lambda_d \sim 20$  nm sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  à  $\lambda_d \sim 100$  nm sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ .



**Figure 3.11:** (a) Longueur de diffusion  $\lambda_d$  des adatoms d’indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  en fonction de la température de dépôt  $T_d$  et, (b) Volume équivalent  $V_{eq}$  des gouttelettes d’indium formées sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , en fonction de la température de dépôt  $T_d$ .  $v_d=0,2$  MC/s et  $N_d=6$  MC.

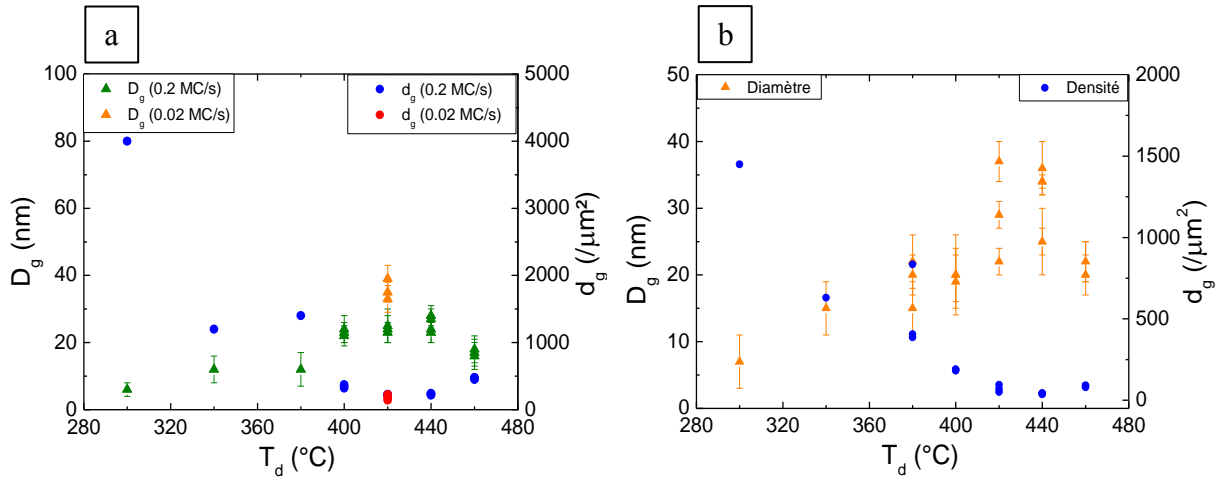
Il est aussi utile de savoir quelle est l’influence de  $T_d$  sur le volume équivalent  $V_{eq}$  d’indium dans les gouttelettes et de comparer ce volume équivalent au volume théorique  $V_{théo}$  déposé. La Figure 3.11-b montre l’évolution du  $V_{eq}$  des gouttelettes d’indium en fonction de  $T_d$  sur les surfaces  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ . Le volume équivalent  $V_{eq}$  d’indium dans les

gouttelettes par  $\mu\text{m}^2$  (Figure 3.11-b) a été estimé en multipliant le nombre de gouttelettes par  $\mu\text{m}^2$  par le volume moyen  $V_g$  des gouttelettes en faisant l'approximation d'une forme de gouttelette semi-sphérique :  $V_g = \frac{2}{3} \pi R^3$ . En prenant le rayon atomique de l'indium égal à 0,166 nm et un arrangement carré pour les atomes d'indium dans un plan d'indium, nous avons pu estimer le volume théorique  $V_{\text{théo.}}$  d'indium déposé par  $\mu\text{m}^2$  dans 6 MC :  $6 \text{ (MC)} \times 0,332 \text{ (} 2 \times r_{\text{at.}}) \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2 = 1,99 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$ . Le nombre de monocouches d'indium que nous exprimons étant en fait le nombre de MC d'InP déduit de la vitesse de croissance d'InP, une correction sur ce nombre de MC a été faite pour prendre en compte la différence entre la surface de la maille carrée d'un plan d'indium dans une maille cubique faces centrées (CFC) d'InP de paramètre de maille  $a_{\text{InP}} = 0,587 \text{ nm}$  ( $S_{\text{cfc}} = 0,587^2 \text{ nm}^2 = 0,344 \text{ nm}^2$  pour 2 atomes d'indium par maille soit  $0,172 \text{ nm}^2$  pour un atome d'indium) et la surface de la maille carrée de l'indium de paramètre de maille  $a_{\text{In}} = 0,332 \text{ nm}$  ( $S_c = 0,332^2 \text{ nm}^2 = 0,109 \text{ nm}^2$  pour un atome d'indium). La correction à faire est donc de prendre  $\frac{0,109}{0,172} = 63\%$  de  $1,99 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$ . Le volume théorique  $V_{\text{théo.}}$  d'indium déposé dans 6 MC a donc été estimé à  $1,25 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$  (ligne pointillée en rouge sur la Figure 3.11-b).

La Figure 3.11-b indique que sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ , aux erreurs près sur les mesures expérimentales et sur le calcul de  $V_{\text{théo.}}$ ,  $V_{\text{eq.}}$  reste constant à une valeur moyenne voisine de  $1 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$  dans le domaine de  $T_d$  allant de  $340^\circ\text{C}$  à  $460^\circ\text{C}$ . Nous avons supposé que dans ce domaine de  $T_d$ , le coefficient de collage de l'indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  est égal à 1. Sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , on observe au contraire une diminution de  $V_{\text{eq.}}$  au-delà de  $T_d=380^\circ\text{C}$ . En comparant les Figures 3.11-a et 3.11-b, nous pouvons remarquer que sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  la longueur de diffusion  $\lambda_d$  des adatoms d'indium augmente avec  $T_d$  sans qu'il n'y ait de désorption d'indium (dans le domaine de  $T_d$  étudié). Au contraire sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , cette augmentation de  $\lambda_d$  avec  $T_d$  s'accompagne de la désorption de l'indium au-delà de  $T_d=380^\circ\text{C}$ , cette désorption augmentant avec  $T_d$ . Nous noterons ici qu'à  $460^\circ\text{C}$ , l'indium est pratiquement complètement désorbé, il ne reste qu'une « trace » à l'emplacement des gouttelettes qui ont pu se former. Nous pouvons conclure de ces résultats que la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  est beaucoup plus « réactive » vis-à-vis de l'indium que la surface de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ .

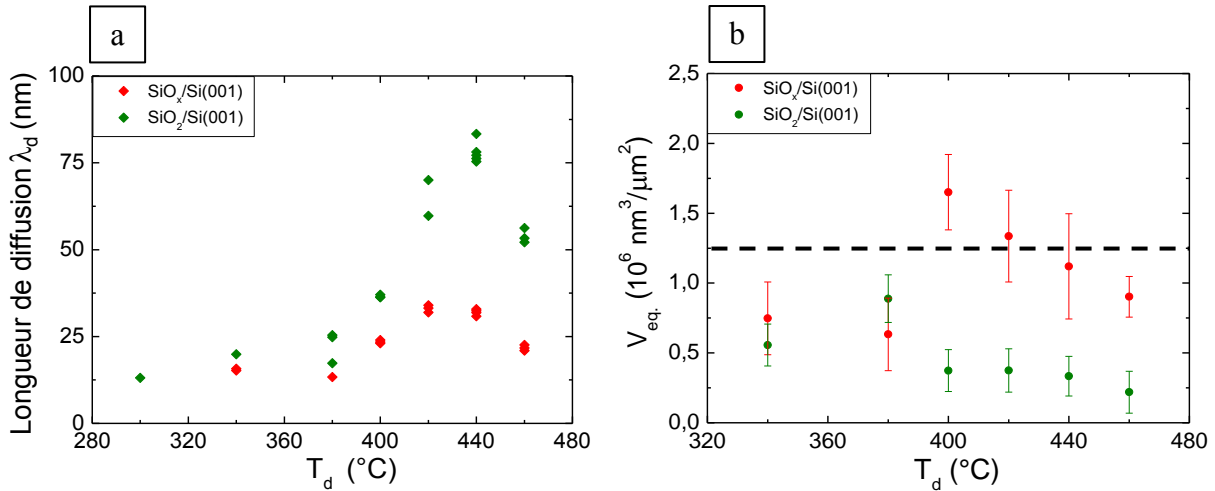
Nous venons de voir que les conditions de dépôt d'indium ( $v_d$ ,  $T_d$ ) affectent la longueur de diffusion des adatoms d'indium et donc la morphologie des gouttelettes d'In sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . À titre de comparaison, cette étude a aussi été menée sur  $\text{Si}(001)$ . Les Figures 3.12-a et 3.12-b

montrent l'évolution de la densité et du diamètre des gouttelettes d'indium en fonction de  $T_d$ , respectivement sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  et sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$



**Figure 3.12:** Évolution du diamètre  $D_g$  et de la densité  $d_g$  des gouttelettes d'indium en fonction de la température de dépôt  $T_d$  sur: (a)  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  et, (b)  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ .  $N_d=6$  MC et  $v_d=0,2$  MC/s. Les valeurs obtenues sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  avec  $v_d=0,02$  MC/s sont aussi reportées sur la figure (a) (points oranges pour le diamètre  $D_g$  et rouges pour la densité  $d_g$ ).

Les Figures 3.13-a et 3.13-b comparent l'évolution de  $\lambda_d$  et de  $V_{eq}$  sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  et sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ . Comme sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  les mêmes types d'évolution sont observés avec l'augmentation de  $T_d$ : une diminution continue de la densité associée à une augmentation continue de  $\lambda_d$  et une augmentation continue du diamètre des gouttelettes d'indium (dans le domaine de  $T_d$  allant de 300°C à 440°C). Par contre un comportement étonnant est observé à 460°C. Le même type de comportement est observé sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  au-dessus de  $T_d=420^\circ\text{C}$ : la densité des gouttelettes d'indium se stabilise à 440°C puis réaugmente à nouveau à 460°C. Le diamètre des gouttelettes aussi se stabilise à 440°C puis diminue à 460°C sans qu'il n'y ait de désorption notable d'indium ( $V_{eq}$  reste à peu près constant). L'hypothèse que nous avançons pour expliquer ce comportement serait que ces couches de  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiO}_2$  posséderaient une épaisseur suffisamment fine sur  $\text{Si}(001)$ , tel qu'observé par XPS (non montré) et qu'elles puissent être percées en de nombreux points jusqu'au Si par l'indium (par réduction de l'oxyde  $\text{SiO}_x$ ). Ce mécanisme conduirait ainsi à la formation d'un nombre plus important de sites de nucléation (ouvertures) pour les gouttelettes d'indium.



**Figure 3.13:** (a) Longueur de diffusion  $\lambda_d$  des adatoms d'indium sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  et sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  en fonction de la température de dépôt  $T_d$  et, (b) Volume équivalent  $V_{eq}$  des gouttelettes d'indium formées sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  en fonction de la température de dépôt  $T_d$ .  $v_d=0,2 \text{ MC/s}$  et  $N_d=6 \text{ MC}$ .

### 3.1.3. Bilan

Dans cette première partie, nous avons étudié l'influence des traitements de surface du Si et des conditions de dépôt de l'indium sur le diamètre et la densité des gouttelettes d'indium formées. Nous avons ainsi montré que sur Si(111) les propriétés des gouttelettes d'indium étaient fonction de la nature  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiO}_2$ , et de l'épaisseur de l'oxyde de surface. Pour la suite de l'étude sur Si(111), nous avons opté pour un traitement de surface BOE conduisant à l'oxyde de surface  $\text{SiO}_x$  qui, de par sa faible épaisseur et sa composition non stœchiométrique, semble pouvoir être percé localement par le catalyseur indium et permettre la relation d'épitaxie avec le substrat Si. Nous avons aussi mis en évidence un comportement particulier sur Si(001) au-delà de  $T_d \sim 420^\circ\text{C}-440^\circ\text{C}$  qui pourrait s'expliquer par la création d'ouvertures plus favorables que sur Si(111).

## 3.2. La croissance auto-catalysée de NFs InP sur Si

### 3.2.1. Étude menée avec des gouttelettes d'indium de $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$

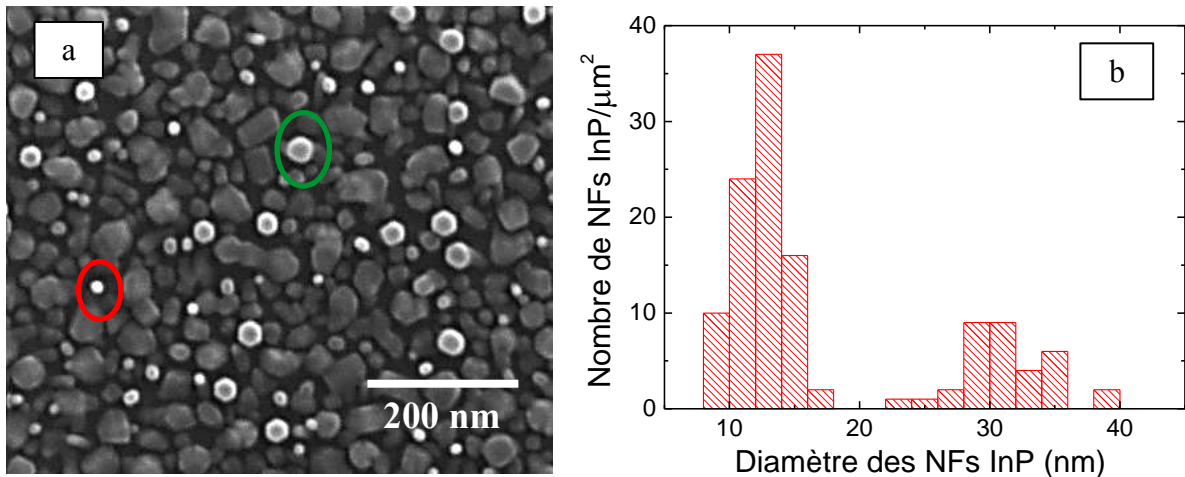
Les résultats expérimentaux publiés sur la croissance auto-catalysée des NFs III-V sur Si montraient des diamètres de NFs, et donc de gouttelettes d'éléments III typiquement de 50 nm pour les NFs InP par EPVOM [1] [9], de 30 à 100 nm pour les NFs InAs par source solide EJM [3] [10] [11] [12], de 60 à 100 nm pour les NFs de GaAs [2] [13] [14] [15].

Pour étudier les conditions de croissance des NFs InP auto-catalysés sur Si et sur la base de ces résultats publiés, nous avons opté pour des conditions de dépôt d'indium conduisant à un

diamètre de gouttelettes supérieur à 30 nm. Les conditions de dépôt choisies étaient les suivantes :  $N_d=6$  MC à  $v_d=0,02$  MC/s et à  $T_d=420^\circ\text{C}$  pour conduire à des gouttelettes d'indium de diamètre  $D_g=38$  nm  $\pm 5$  nm avec une distribution gaussienne allant de 29 à 45 nm et une densité égale à  $140/\mu\text{m}^2$  (Figures 3.5-a et 3.5-b). L'étude a été menée sur des surfaces  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  telles que décrites précédemment. La croissance est réalisée selon la procédure suivante : préalablement à la déposition de l'indium, le substrat  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  est porté à une température de  $500^\circ\text{C}$  avant de redescendre à la température de dépôt  $T_d=420^\circ\text{C}$  des gouttelettes d'In. Les gouttelettes d'indium sont formées par l'ouverture du cache indium à  $T_d=420^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes, avec une vitesse de dépôt  $v_d=0,02$  MC/s. La température de l'échantillon est alors amenée à une température de croissance  $T_c$  pour la croissance des NFs InP. La température de croissance était comprise entre  $T_c=360^\circ\text{C}$  et  $T_c=440^\circ\text{C}$ . Ce passage de  $T_d=420^\circ\text{C}$  à  $T_c$  est généralement effectué en 6 minutes. Une fois la  $T_c$  stabilisée, la croissance des NFs InP est alors réalisée en ouvrant simultanément le cache indium et la vanne phosphore pour des conditions de croissance données (pression d'indium  $P_{\text{In}}$ , pression de phosphore  $P_{\text{P}_2}$ , température de croissance  $T_c$ , temps de croissance  $t_c$ ). La croissance se termine par un refroidissement de la température de l'échantillon sous un flux de phosphore pendant 3 minutes. L'échantillon est sorti pour de futures analyses morphologiques, structurales et optiques.

### 3.2.1.1. Premières observations: une distribution bimodale des NFs

Une des premières conclusions que nous avons tirées de l'étude des conditions de croissance (pression d'indium, pression de phosphore, température de croissance, etc), avec les gouttelettes d'indium de diamètre égal à  $D_g=38$  nm  $\pm 5$  nm, était que, quelles que soient ces conditions de croissance, elles conduisaient à une distribution bimodale de NFs au regard de leur diamètre. Cette distribution est illustrée sur la Figure 3.14 pour une croissance réalisée à  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{In}}=1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr,  $P_{\text{P}_2}=2,4 \cdot 10^{-6}$  Torr et un temps de croissance  $t_c=5$  minutes. La pression d'indium correspond à une vitesse de croissance 2D équivalente de l'InP égale à  $0,1$   $\mu\text{m}/\text{h}$ , soit  $0,28$   $\text{\AA}/\text{s}$ . La distribution se décompose en des NFs que nous avons appelés « NFs colonne – NFs col. » (NFs pointés en vert sur la Figure 3.14-a) et des NFs que nous avons appelés « NFs bâtonnet – NFs bât. » (NFs pointés en rouge sur la Figure 3.14-a). La Figure 3.14-b montre cette distribution bimodale.

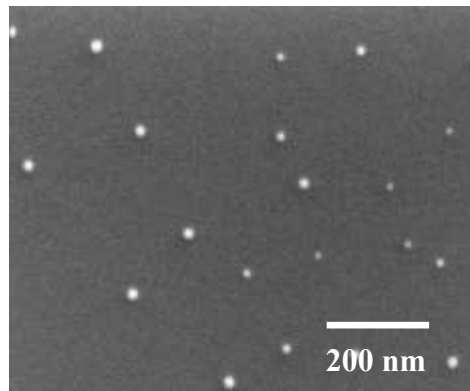


**Figure 3.14:** Mise en évidence de la distribution bimodale des NFs InP crus avec des gouttelettes de diamètre  $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  : (a) Image MEB en vue de dessus indiquant des « NFs colonne » pointés en vert et des « NFs bâtonnet » pointés en rouge. (b) Distribution montrant la bimodalité en diamètre des NFs.

Comme nous pouvons le voir sur les images MEB, les NFs col. et bât. ont une forme hexagonale. Les NFs émergent d'une couche 2D, présente entre les NFs, dont l'épaisseur peut être estimée ici à 8 nm pour les 5 min de croissance. Cette épaisseur a été prise en compte dans la mesure de la longueur des NFs col. et bât.. De ces longueurs, on en déduit une vitesse de croissance axiale, pour cette condition de croissance, de 10 nm/min pour les NFs col. et de 14 nm/min pour les NFs bât.. Si la présence des NFs col. peut s'expliquer comme ayant nucléé à partir des gouttelettes d'indium préalablement formées (nommées « préformées » par la suite), au regard de leur diamètre moyen supérieur à 30 nm qui est voisin du diamètre moyen des gouttelettes d'In  $D_g=38 \text{ nm}$ , au contraire, la présence des NFs bât. de diamètre moyen égal à 13 nm ne peut pas s'expliquer comme ayant nucléé à partir des gouttelettes d'indium préformées. Pour expliquer la présence de ces NFs bât., nous avons imaginé une nucléation à partir des gouttelettes d'indium se formant dans les premiers instants de la croissance. Nous pensons que la formation de telles gouttelettes était possible au regard des « mécaniques » d'ouvertures du cache de la cellule d'indium et de la vanne de la cellule de phosphore. Comme mentionné précédemment, pour le démarrage de la croissance, les ouvertures du cache indium et de la vanne phosphore étaient programmées pour être simultanées. Cependant, la réalisation des ordres d'ouverture conduisait à un déclenchement de l'ouverture de la vanne phosphore 0,5 seconde après l'ouverture du cache indium. La vanne phosphore mettait ensuite un temps moyen (fonction de la pression souhaitée) de 0,5 seconde pour atteindre l'ouverture demandée. Nous pouvons penser que pendant environ 1 seconde, le seul flux d'indium atteindra la surface du substrat et qu'il puisse être à l'origine de la formation de

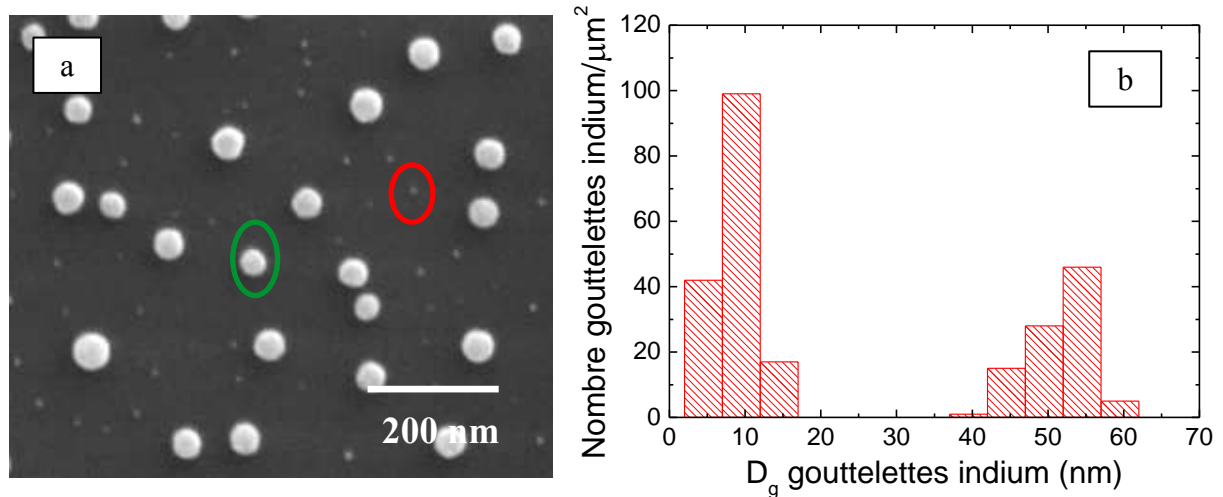
gouttelettes d'indium que nous avons appelées « spontanées ». Pour valider cette hypothèse, nous l'avons simulée expérimentalement. Pour se faire, nous avons exposé une surface  $\text{SiO}_x\text{-Si}(111)$  nue pendant 1 seconde à un flux d'indium dans les conditions typiques de croissance des NFs InP :  $T_c=380^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{In}}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr. La pression d'indium peut s'exprimer en une grandeur équivalente au flux d'indium  $F_{\text{In}}$  en  $\text{\AA}/\text{s}$  à partir de la vitesse de croissance d'InP 2D mesurée par oscillations RHEED avec la  $P_{\text{In}}$  considérée. Nous mentionnerons maintenant cette valeur de  $F_{\text{In}}$  à côté de la valeur de  $P_{\text{In}}$ . Pour  $P_{\text{In}}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr, la valeur de  $F_{\text{In}}$  ainsi mesurée est de  $0,64 \text{ \AA}/\text{s}$ . Le résultat est présenté sur la Figure 3.15. L'image MEB montre la présence de gouttelettes d'indium de diamètre compris entre 5 et 20 nm avec une densité d'environ  $25 /\mu\text{m}^2$ .

Remarque : Nous pensons cependant que, pour cette expérience, ces gouttelettes ne se sont formées que parce que le dépôt d'indium n'a pas été poursuivi par une croissance d'InP à la fin de la seconde de dépôt, laissant ainsi le temps à ces gouttelettes de se former.



**Figure 3.15:** Image MEB montrant la formation de petites gouttelettes d'indium spontanées pour un temps de dépôt de 1 seconde, à  $0,2 \text{ MC}/\text{s}$  ( $P_{\text{In}}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr /  $F_{\text{In}}=0,64 \text{ \AA}/\text{s}$ ).  $T_d=380^\circ\text{C}$ .

Pour être plus proche de la réalité, nous avons ensuite réalisé cette même exposition sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  sur laquelle des gouttelettes d'indium de diamètre égal à  $D_g=38 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$  avaient été préalablement déposées. Nous avons exposé cette surface pendant 1 seconde au même flux d'indium que précédemment. Le résultat est présenté sur la Figure 3.16. L'image MEB (Figure 3.16-a) montre bien la présence d'une deuxième famille de petites gouttelettes de diamètre moyen égal à  $D_g=10 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$  à côté des plus grosses préalablement formées dont le diamètre est maintenant de  $D_g=52 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$ , pour aboutir à une distribution bimodale telle que le montre la Figure 3.16-b. L'hypothèse avancée semble être plausible.



**Figure 3.16:** Mise en évidence de deux familles de gouttelettes d'indium dites préformées et spontanées: (a) Image MEB en vue de dessus indiquant des gouttelettes « préformées » pointées en vert et des gouttelettes « spontanées » pointées en rouge. (b) Distribution montrant la bimodalité en diamètre des gouttelettes.

Il pouvait cependant alors être remarqué qu'il n'était plus obligatoirement nécessaire de pré-déposer des gouttelettes puisque des NFs pouvaient nucléer à partir des gouttelettes qui se formaient « spontanément » au démarrage de la croissance. Pour en savoir plus sur cette possibilité, nous avons réalisé de telles croissances d'InP sur des surfaces de SiO<sub>x</sub>/Si(111) sans gouttelettes préformées. Le résultat a été que, dans ces conditions, nous n'avons jamais observé de nucléation de NFs sur ces surfaces. Nous en avons conclu que l'étape de pré-déposition des gouttelettes d'indium était donc nécessaire pour la formation de ces gouttelettes d'indium spontanées. Nous reviendrons sur ce point dans les paragraphes suivants traitant des mécanismes de nucléation de ces NFs. Voyons maintenant quelles ont été les influences des différentes conditions de croissance sur la nucléation et la croissance des NFs col. et bât.. Nous les avons principalement étudiées sur la densité des NFs formés, qui est une propriété qui rend compte du taux de nucléation des NFs (par exemple par rapport à la densité de gouttelettes d'indium). Nous montrerons aussi les influences sur le diamètre (et éventuellement la longueur) des NFs.

### 3.2.1.2. Étude des conditions de croissance

#### 3.2.1.2.1. Influence de la pression d'indium $P_{In}$ à rapport $P_V/P_{III}$ constant

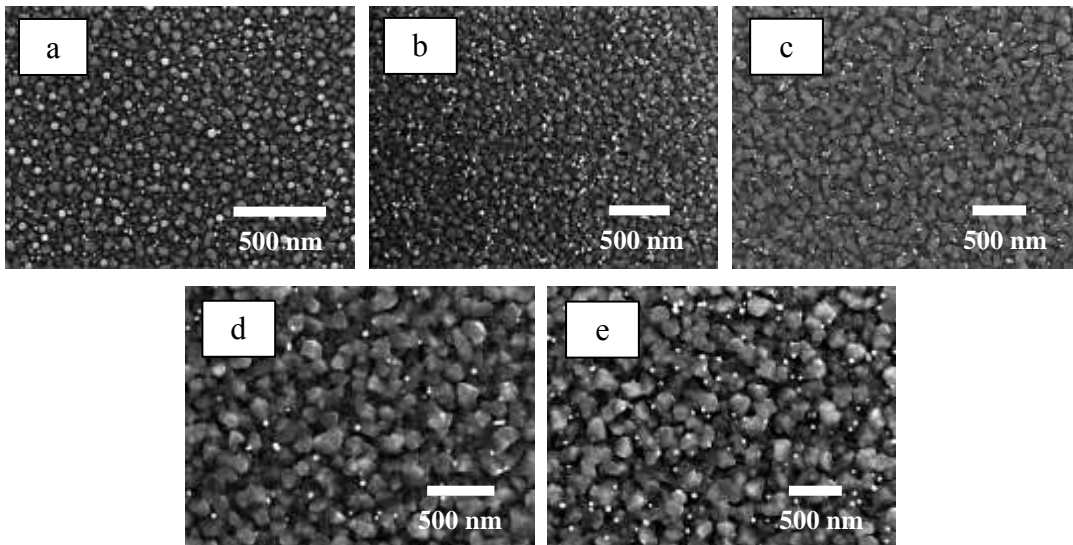
Nous avons réalisé une première série de croissance (Tableau 3.1) pour étudier l'influence de la pression équivalente dans le flux (PEF) d'indium  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) à rapport des pressions  $P_V/P_{III}$  constant de 20, sur la densité, la longueur et le diamètre des NFs col. et bât.. La densité et le

diamètre des NFs sont évalués à partir des images MEB en vue de dessus. La longueur des NFs est évaluée à partir d'images MEB tiltée à 30° après correction du tilt. À la longueur mesurée sur l'image MEB tiltée, est ajoutée l'épaisseur moyenne de la couche 2D/3D.

	$P_{In}$ $10^{-7}$ Torr	$F_{In}$ (Å/s) ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	$P_{P2}$ $10^{-6}$ Torr	$P_V$ / $P_{III}$	$d_{col.}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	$D_{col.}$ (nm)	$L_{col.}$ (nm)	$d_{bât.}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	$D_{bât.}$ (nm)	$L_{bât.}$ (nm)
A <sub>1</sub>	1,2	0,28 (0,1)	2,4	20	25-45	23-35	20-30	58-60	9-15	30-65
B <sub>1</sub>	2,8	0,64 (0,2)	5,6	20	1-4	35-50	45-70	28-43	8-24	75-100
C <sub>1</sub>	6	1,39 (0,5)	12	20	1-2	30-50	∅	19-27	14-25	∅
D <sub>1</sub>	9,6	2,22 (0,8)	19,2	20	0	-	-	7-12	20-40	∅
E <sub>1</sub>	12	2,78 (1)	24	20	1	56-62	80-100	4-12	25-40	140-240

**Tableau 3.1:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux pour/de l'étude, avec un rapport  $P_V/P_{III}$  constant, de l'influence de  $P_{In}$  (et/ou de  $P_{P2}$ ) sur la densité, le diamètre et la longueur des NFs d'InP col. et bât..  $T_c=380^\circ\text{C}$  et  $t_c=5$  minutes.

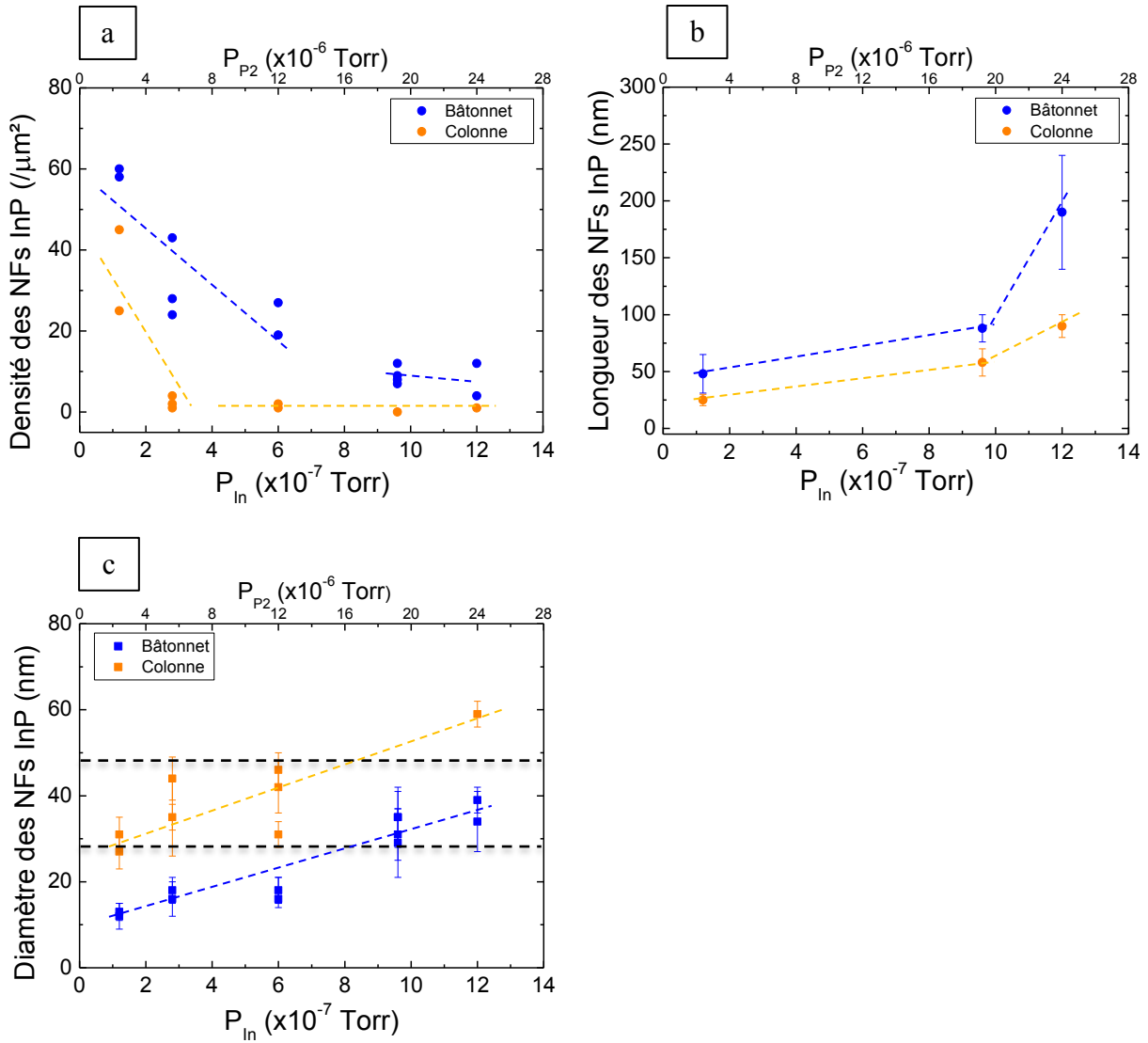
La Figure 3.17 montre les images MEB des 5 échantillons produits.



**Figure 3.17:** Images MEB des échantillons réalisés pour l'étude de l'influence de  $P_{In}$  (et/ou de  $P_{P2}$ ) : (a) A<sub>1</sub>,  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr, (b) B<sub>1</sub>,  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr, (c) C<sub>1</sub>,  $P_{In}=6 \cdot 10^{-7}$  Torr, (d) D<sub>1</sub>,  $P_{In}=9,6 \cdot 10^{-7}$  Torr, (e) E<sub>1</sub>,  $P_{In}=12 \cdot 10^{-7}$  Torr.  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $t_c=5$  min.

La Figure 3.18-a montre l'évolution de la densité des NFs col. et des NFs bât. avec la pression d'indium  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ). Étant à rapport  $P_V/P_{III}$  constant, cette évolution peut aussi être représentative de l'influence de la pression de phosphore  $P_{P2}$  (voir axe haut de la figure). On observe une diminution rapide de la densité des NFs col. avec l'augmentation de  $P_{In}$  et/ou de  $P_{P2}$ . Elle est de 30 à 40/ $\mu\text{m}^2$  à  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,28 \text{ Å/s}$ ), respectivement à  $P_{P2}=2,4 \cdot 10^{-6}$

Torr, et devient pratiquement nulle au-delà de  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ), respectivement à  $P_{P_2}=5,6 \cdot 10^{-6}$  Torr. Pour les NFs bât., la densité diminue plus lentement avec l'augmentation de  $P_{In}$  et/ou de  $P_{P_2}$  d'environ  $60/\mu\text{m}^2$  à  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr, respectivement à  $P_{P_2}=2,4 \cdot 10^{-6}$  Torr, à environ  $12/\mu\text{m}^2$  à  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr, respectivement à  $P_{P_2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr. Pour les NFs col. supposés être initiés avec les gouttelettes d'indium préformées de diamètre  $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ , il semble donc qu'il y ait une pression d'indium critique comprise entre  $1,3 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,28 \text{ \AA/s}$ ) et  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) ou une pression de phosphore critique comprise entre  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Torr et  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr, au-dessus desquelles la nucléation de ces NFs col. est inhibée. La Figure 3.18-b montre qu'au contraire la longueur des NFs col. et bât. augmente avec l'augmentation de  $P_{In}$  et/ou  $P_{P_2}$ . Pour expliquer ces évolutions contraires de la densité (liée à la nucléation des NFs) et de la longueur (liée à la croissance des NFs) en fonction de  $P_{In}$  et/ou  $P_{P_2}$ , les hypothèses suivantes peuvent être avancées : 1- une augmentation de  $P_{In}$  et/ou  $P_{P_2}$  s'accompagne d'une nucléation plus grande d'îlots 3D donnant naissance à la couche 2D/3D entre les gouttelettes, ce qui limite d'autant l'approvisionnement en indium de celles-ci et donc retarde la nucléation des NFs en conduisant possiblement à un enfouissement des gouttelettes d'indium sous la couche 2D/3D en croissance. 2- Pour les NFs qui ont nucléé, leur vitesse de croissance axiale augmente par contre avec l'augmentation de  $P_{In}$  et/ou  $P_{P_2}$ , en l'occurrence avec l'augmentation de  $P_{P_2}$  pour laquelle il est admis qu'elle pouvait alimenter directement les gouttelettes par le flux incident de phosphore. Cette dernière remarque montre que, comme pour les NFs de GaAs auto-catalysés, c'est aussi la pression de l'élément V, en l'occurrence le phosphore, qui gouvernerait la croissance des NFs d'InP auto-catalysés. La Figure 3.18-c montre l'évolution du diamètre des NFs col. et bât. avec  $P_{In}$  et/ou de  $P_{P_2}$ . Ils augmentent tous les deux avec  $P_{In}$  et/ou avec  $P_{P_2}$ . On observe que les diamètres des NFs col. se situent bien dans la fourchette des diamètres des gouttelettes d'indium préformées. Au contraire, les diamètres des NFs bât. se situent pour la plupart des  $P_{In}$  et/ou des  $P_{P_2}$  en-dessous de cette fourchette, ce qui s'explique par leur origine attribuée à des gouttelettes d'indium spontanées. L'augmentation du diamètre de ces NFs avec l'augmentation de  $P_{In}$  et/ou de  $P_{P_2}$  pourrait être due à une augmentation du diamètre des gouttelettes spontanées avec l'augmentation de  $P_{In}$ .



**Figure 3.18:** Évolutions : (a) de la densité, (b) de la longueur et (c) du diamètre des NFs col. et bât. avec  $P_{In}$  et/ou  $P_{P2}$ . La fourchette des diamètres des gouttelettes d'indium préformées [28-46 nm] est représentée par les 2 traits horizontaux pointillés noirs. Les autres traits pointillés sont des guides pour l'œil.

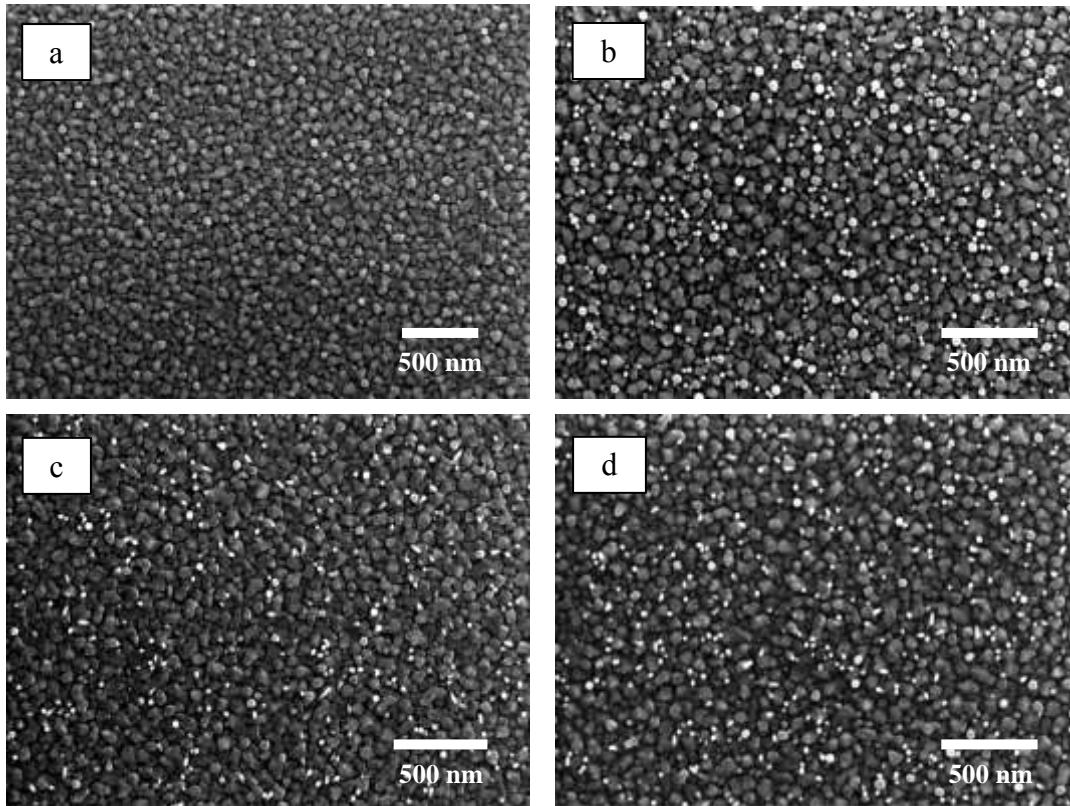
### 3.2.1.2.2. Influence de la pression de phosphore $P_{P_2}$

Afin de mieux cerner l'influence respective de  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et de  $P_{P_2}$  sur la densité des NFs InP col. et bât., nous avons réalisé une deuxième série de croissance en faisant varier  $P_{P_2}$  pour différentes  $P_{In}$  (Tableau 3.2).

	$P_{In}$ $10^{-7}$ Torr $/F_{In}$ (Å/s)	$P_{P_2}$ $10^{-6}$ Torr	$P_V$ $/P_{III}$	$d_{col.}$ ( $\mu m^2$ )	$D_{col.}$ (nm)	$L_{col.}$ (nm)	$d_{bât.}$ ( $\mu m^2$ )	$D_{bât.}$ (nm)	$L_{bât.}$ (nm)
A <sub>2</sub>	1,2 / 0,28	0,6	5	2-4	30-45	∅	0	-	-
B <sub>2</sub>	1,2 / 0,28	1,2	10	10-25	25-35	∅	20-30	10-30	∅
C <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )	1,2 / 0,28	2,4	20	30-45	25-35	20-30	55-60	10-15	30-65
D <sub>2</sub>	2,8 / 0,64	1,4	5	5-10	30-50	20-25	1	10-15	18-25
E <sub>2</sub>	2,8 / 0,64	2,8	10	15-25	30-50	50-60	25-30	15-25	35-85
F <sub>2</sub> (B <sub>1</sub> )	2,8 / 0,64	5,6	20	1-5	32-50	45-70	25-45	15-25	75-100
G <sub>2</sub>	2,8 / 0,64	8,4	30	4-7	35-55	55-85	55-60	15-25	115-175
H <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> )	6,0 / 1,39	12	20	1-2	30-50	∅	20-25	15-25	∅
I <sub>2</sub>	9,6 / 2,22	4,8	5	0	-	-	1	25-30	∅
J <sub>2</sub>	9,6 / 2,22	9,6	10	0	-	-	5-7	20-25	∅
K <sub>2</sub> (D <sub>1</sub> )	9,6 / 2,22	19,2	20	0	-	-	5-10	20-40	∅
L <sub>2</sub> (E <sub>1</sub> )	12 / 2,78	24	20	1	55-65	80-100	5-10	25-40	140-240

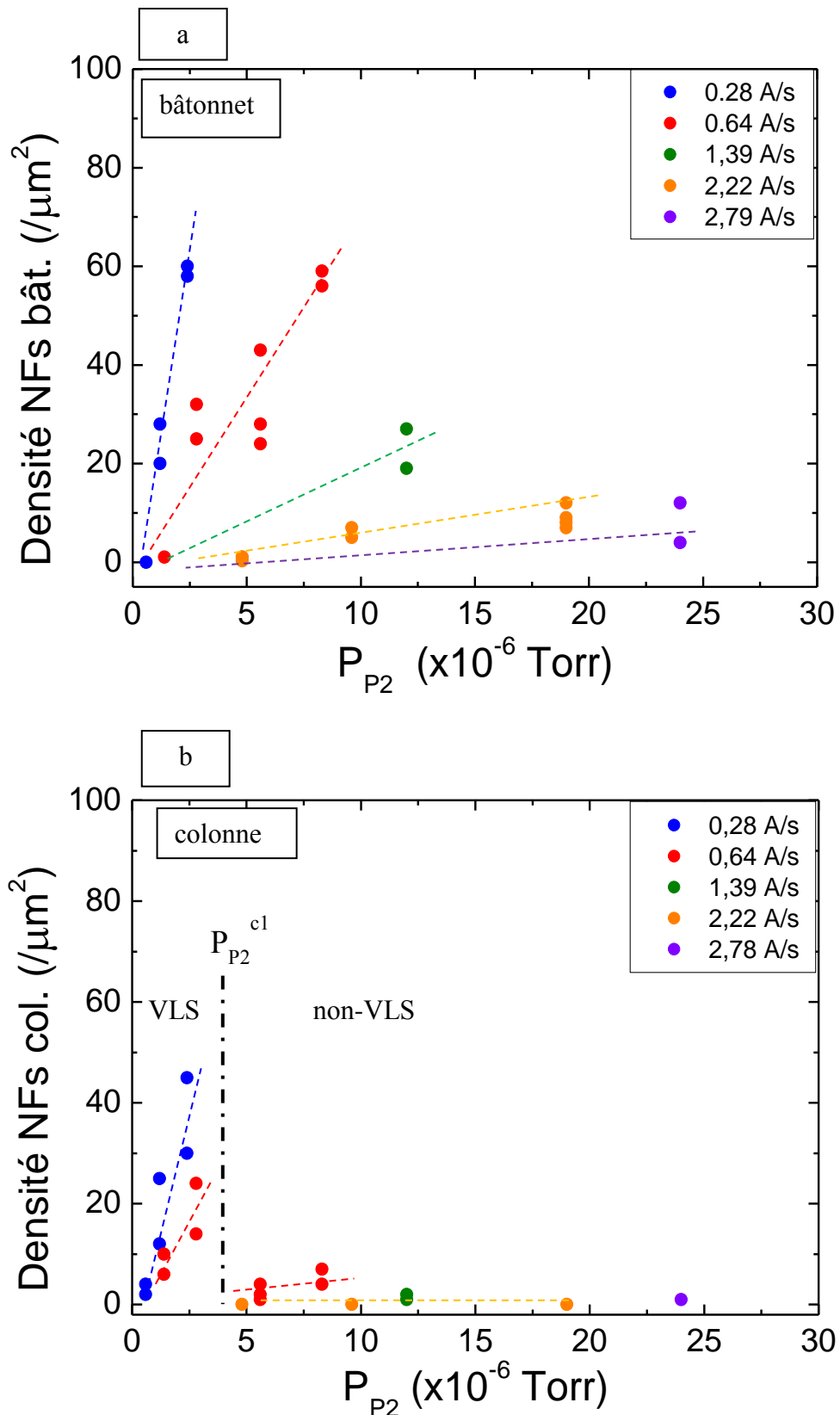
**Tableau 3.2:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux de l'étude de l'influence de  $P_{P_2}$ , pour différentes  $P_{In}$ , sur la densité et le diamètre (et la longueur pour certains échantillons) des NFs InP col. et bât..  $T_c=380^\circ C$ ,  $t_c=5$  min.

La Figure 3.19 montrent les images MEB des 4 échantillons réalisés avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ), qui seront plus spécialement discutés ci-après.



**Figure 3.19:** Images MEB des échantillons réalisés pour l'étude de l'influence de  $P_{P_2}$  avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ) : (a)  $P_{P_2}=1,4 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $D_2$ ), (b)  $P_{P_2}=2,8 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $E_2$ ), (c)  $P_{P_2}=5,6 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $F_2$ ), (d)  $P_{P_2}=8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $G_2$ ).

Les Figures 3.20-a et 3.20-b montrent respectivement les évolutions de la densité des NFs bât. et col. en fonction de  $P_{P_2}$  pour 5  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) différentes :  $1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,28 \text{ \AA/s}$  ou  $0,10 \text{ \mu m/h}$ ),  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$  ou  $0,23 \text{ \mu m/h}$ ),  $6,0 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $1,39 \text{ \AA/s}$  ou  $0,50 \text{ \mu m/h}$ ),  $9,6 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $2,22 \text{ \AA/s}$  ou  $0,80 \text{ \mu m/h}$ ) et  $1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $2,78 \text{ \AA/s}$  ou  $1,00 \text{ \mu m/h}$ ).



**Figure 3.20:** Évolutions de la densité (a) des NFs bât. et (b) des NFs col. avec la pression de phosphore  $P_{P_2}$  (pour différentes  $P_{In}$  ( $F_{In}$ )).  $T_c=380^\circ C$ ,  $t_c=5$  min. Les traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Pour les NFs bât. (Figure 3.20-a), nous observons une augmentation continue de la densité avec l'augmentation de  $P_{P_2}$  quelle que soit  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ), cette augmentation étant d'autant plus importante que  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) est faible. Au contraire, pour les NFs col. (Figure 3.20-b), si cette augmentation est bien observée pour les faibles  $P_{P_2}$ , il semble exister une pression critique de  $P_{P_2}$  (notée  $P_{P_2}^{c1}$ ) voisine de  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr au-delà de laquelle la densité de NFs col. devient très faible. Cet effet est particulièrement visible pour l'évolution de la densité des NFs col. sur la courbe  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s).

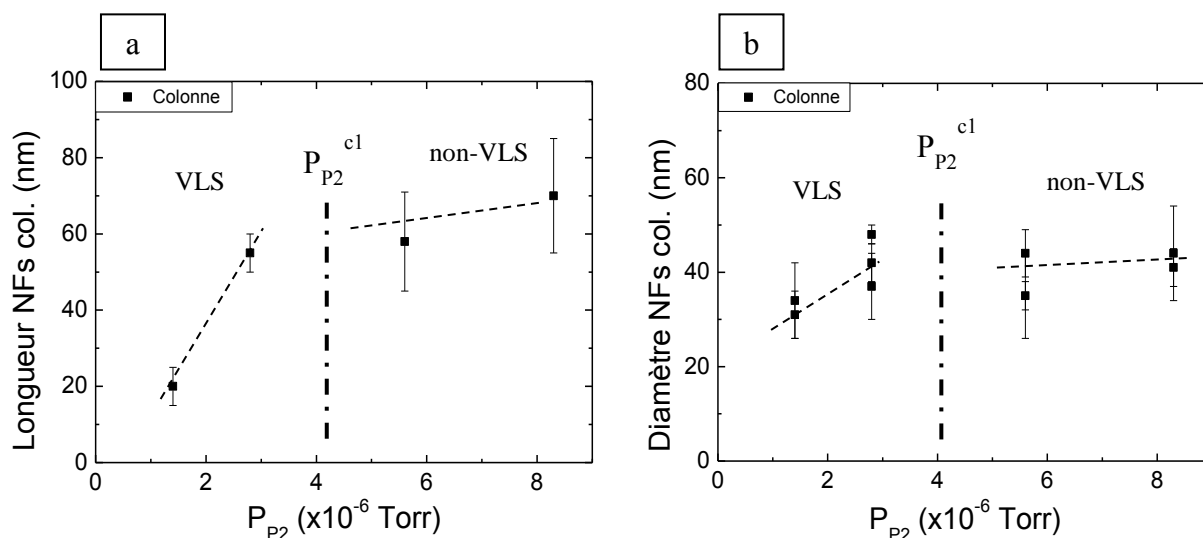
Nous interprétons cette caractéristique obtenue pour les NFs col. en la rapprochant des résultats expérimentaux obtenus par D. Rudolph *et al.* [15] pour des NFs de GaAs auto-catalysés, où une telle pression critique d'arsenic (As) voisine de  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr est mise en évidence pour la vitesse de croissance axiale des NFs de GaAs. Cette pression critique est interprétée comme étant celle qui délimite un domaine de croissance VLS riche Ga pour les pressions d'As inférieures à cette pression critique, d'un domaine de croissance non-VLS riche As pour les pressions d'As supérieures à cette pression critique.

Nous pensons que les NFs col., initiés avec des gouttelettes d'indium de  $D_g=38$  nm $\pm$ 5 nm, suivent la même tendance que celle des NFs de GaAs auto-catalysés, initiés eux aussi avec des gouttelettes de Ga de diamètre relativement grand (50 à 100 nm). Nous pouvons donc supposer que les NFs col. nucléent et croissent tout ou partie en mode VLS pour des  $P_{P_2}$  inférieures à  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6}$  Torr. Au-delà de  $P_{P_2}^{c1}$ , même s'ils sont initiés à partir des gouttelettes d'In, celles-ci doivent très rapidement être consommées pour que les NFs col. croissent donc très rapidement en mode non-VLS.

La nucléation des NFs bât., initiés à partir de gouttelettes de plus petit diamètre de 15 à 20 nm, ne semblent pas sujet à cette pression critique  $P_{P_2}^{c1}$  tout au moins jusqu'à une  $P_{P_2}=8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr. Cette absence de  $P_{P_2}^{c1}$  a été plus particulièrement mise en évidence par la courbe réalisée avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s) qui montre une augmentation continue de la densité avec l'augmentation de  $P_{P_2}$ .

Cette différence notable, présence ou non d'une  $P_{P_2}$  critique, concernant la nucléation des NFs col. et bât. peut trouver une explication en considérant le volume des gouttelettes d'indium qui leur donnent naissance et des flux d'indium alimentant (flux incident) et vidant (consommation pour la croissance de NFs) ces gouttelettes en indium. En considérant des gouttelettes semi-sphériques, le volume d'une gouttelette de diamètre moyen  $D_g=38$  nm est de  $V_g=14\,360$  nm<sup>3</sup> et celui d'une gouttelette de diamètre moyen  $D_g=17$  nm est de  $V_g=1285$  nm<sup>3</sup>.

Le volume d'indium alimentant ces gouttelettes par seconde, par exemple pour  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr correspondant à un flux d'indium de  $0,64 \text{ \AA/s}$ , en tenant compte de la longueur de diffusion des adatoms d'indium estimée à  $25 \text{ nm}$ , est de l'ordre de  $125 \text{ nm}^3/\text{s}$ . Le volume d'indium consommé pour la croissance d'un NF dont la vitesse de croissance axiale est de  $15$  à  $30 \text{ nm/min}$ , soit  $0,25$  à  $0,5 \text{ nm/s}$  sera de  $\pi (8,5)^2 \times 0,25$  à  $0,5 = 57$  à  $114 \text{ nm}^3/\text{s}$  pour les gouttelettes de diamètre moyen égal à  $17 \text{ nm}$  et de  $\pi (19)^2 \times 0,25$  à  $0,5 = 283$  à  $567 \text{ nm}^3/\text{s}$  pour les gouttelettes de  $38 \text{ nm}$  de diamètre moyen. Ces chiffres montrent que si les gouttelettes spontanées de diamètre  $D_g=15-20 \text{ nm}$  peuvent être « entretenues » en indium lors de la croissance des NFs, les gouttelettes préformées de diamètre moyen  $D_g=38 \text{ nm}$  peuvent ne pas l'être aussi facilement. Nous pouvons alors penser qu'il existe une  $P_{P2}$  critique au-delà de laquelle la croissance de NFs col. se fera pratiquement dès le départ en régime non-VLS, avec une gouttelette d'indium se transformant immédiatement en InP, et donc, avec une vitesse de croissance axiale si faible qu'ils puissent être recouverts par la couche d'InP 2D et ne plus être toujours visibles pour un comptage sur une image MEB. Pour confirmer ces interprétations concernant la notion de pression critique pour les NFs col., nous avons aussi mesuré leur longueur (à partir d'images MEB tiltées à  $30^\circ$ ) et leur diamètre en fonction de  $P_{P2}$  pour la série réalisée avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ), (Figure 3.21).



**Figure 3.21:** Évolutions (a) de la longueur et, (b) du diamètre des NFs col. avec  $P_{P2}$ .  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ),  $t_c=5 \text{ min}$ ,  $T_c=380^\circ\text{C}$ .

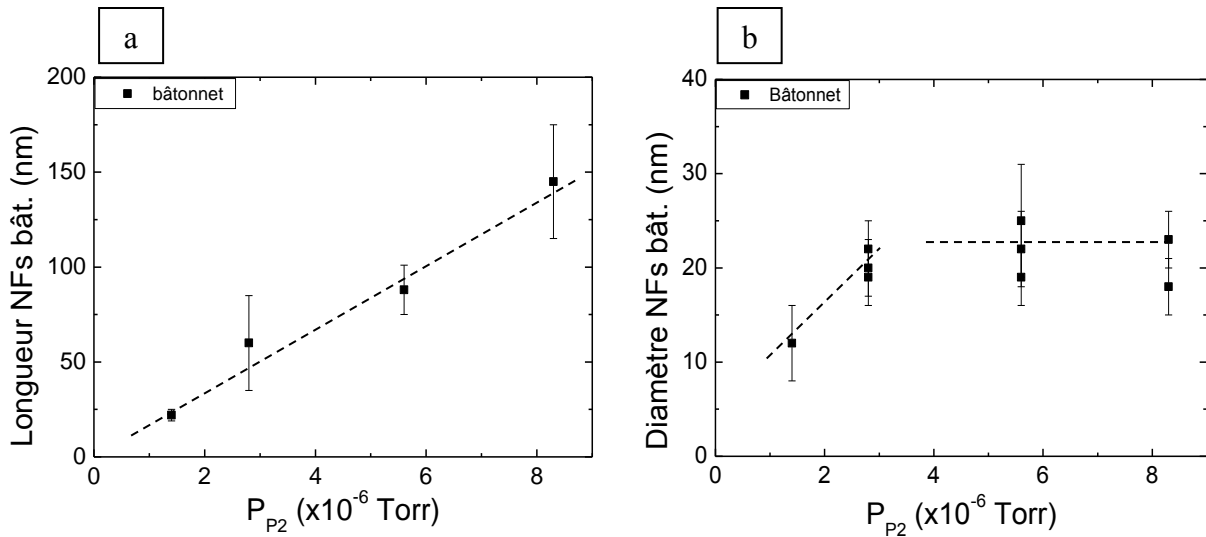
Concernant la vitesse de croissance axiale des NFs, la comparaison des longueurs des NFs col. et bât. pour les échantillons  $C_2$  et  $E_2$  (voir Tableau 3.2), qui ont été crus avec deux  $P_{In}$  différentes (respectivement  $1,2 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ )) et

avec pratiquement la même  $P_{P_2}$  (respectivement  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Torr et  $2,8 \cdot 10^{-6}$  Torr), amène les commentaires suivants :

- 1- la longueur équivalente des NFs bât. mesurée pour ces 2 échantillons  $C_2$  et  $E_2$  (respectivement 30-65 nm et 35-85 nm), indique que c'est bien la pression de phosphore qui gouverne et limite donc la croissance auto-catalysée des NFs d'InP de petit diamètre (10-30 nm) par EJM-VLS
- 2- la longueur plus grande des NFs col. de  $E_2$  comparativement à celle des NFs col. de  $C_2$  (respectivement 50-60 nm et 20-30 nm) indique que  $P_{In}$  peut aussi être le paramètre qui limite la croissance auto-catalysée des NFs d'InP de plus grand diamètre (30-60 nm). On peut penser qu'à nouveau « l'approvisionnement » en indium des gouttelettes associées, elles aussi de plus grand diamètre et donc de plus grand volume, puisse être l'étape limitante à la croissance auto-catalysée de ces NFs d'InP.

Ensuite, nous observons une même évolution en fonction de  $P_{P_2}$  (à  $P_{In}$  constante) pour la longueur des NFs col. (Figure 3.21-a) que pour leur densité, c'est à dire une augmentation de la longueur avec l'augmentation de  $P_{P_2}$  jusqu'à une  $P_{P_2}$  critique  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6}$  Torr au-delà de laquelle la longueur des NFs n'augmente plus guère avec  $P_{P_2}$ , indiquant donc que leur vitesse de croissance axiale devient beaucoup plus faible. Ce résultat montre que la nucléation des NFs (dont rend compte la densité des NFs) et la croissance des NFs (dont rend compte la longueur des NFs) dépendent de la même manière du régime VLS ou non-VLS dans lequel la croissance se déroule. La Figure 3.21-b montre que  $P_{P_2}$  n'a pas (ou très peu) d'influence sur le diamètre des NFs col..

Les Figures 3.22-a et 3.22-b montrent maintenant l'évolution respectivement de la longueur et du diamètre des NFs bât. aussi mesurés pour la série réalisée avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr. Comme pour l'évolution de la densité de ces NFs bât., on observe une augmentation continue de leur longueur et ainsi de leur vitesse de croissance axiale avec l'augmentation de  $P_{P_2}$  jusqu'à  $P_{P_2}=8 \cdot 10^{-6}$  Torr. L'influence de  $P_{P_2}$  sur le diamètre des NFs bât. est très faible avec cependant l'observation d'une augmentation puis stabilisation avec l'augmentation de  $P_{P_2}$ .



**Figure 3.22:** Évolutions (a) de la longueur et, (b) du diamètre des NFs bât. avec  $P_{P_2}$ .  $P_{In}=2,8 \times 10^{-7}$  Torr (0,64 Å/s),  $t_c=5$  min,  $T_c=380^\circ\text{C}$ .

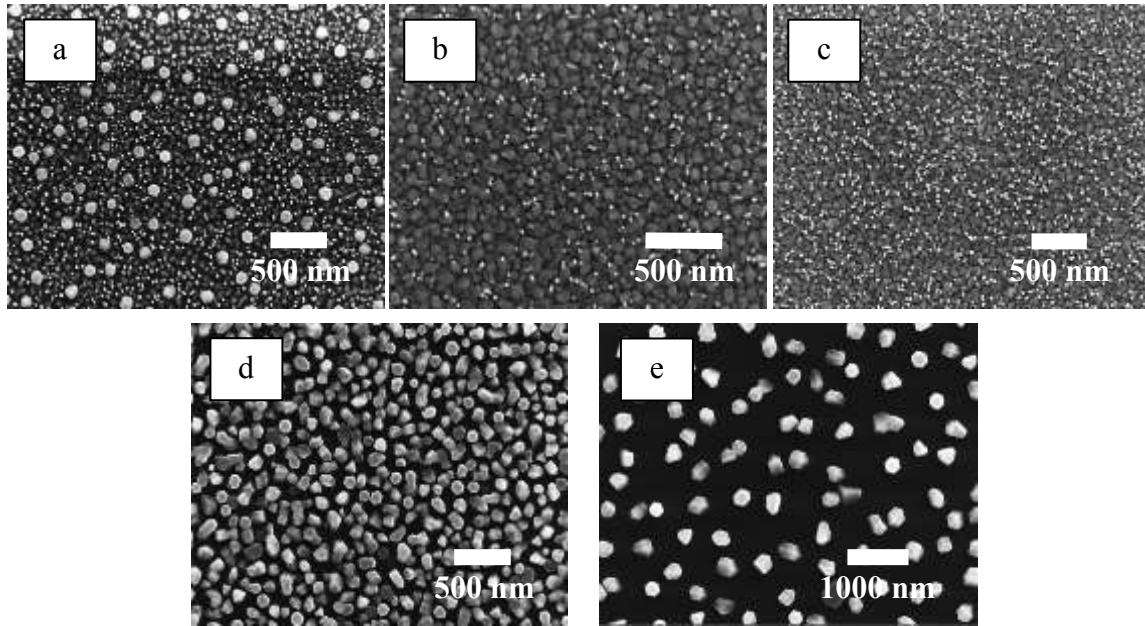
Des résultats concernant les NFs col., il apparait qu'une pression critique  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \times 10^{-6}$  Torr séparant un domaine de basses  $P_{P_2}$ , où un régime VLS peut être envisagé (au moins) pendant un certain temps de croissance, d'un domaine de hautes  $P_{P_2}$  où le régime de croissance est non-VLS pratiquement dès le départ de la croissance.

Des résultats concernant les NFs bât., en particulier pour la série réalisée avec  $P_{In}=2,8 \times 10^{-7}$  Torr, il ressort que cette pression critique n'existe pas lorsque  $P_{P_2}$  est augmentée jusqu'à  $P_{P_2}=8,4 \times 10^{-6}$  Torr, ce qui laisse à penser qu'ils sont crus (au moins pour une bonne part) en régime VLS.

Cette différence de comportement a été expliquée par la différence de taille des gouttelettes donnant naissance à ces NFs col. et bât..

### 3.2.1.3. Influence de la température de croissance $T_c$

L'étude de l'influence de la température de croissance  $T_c$  entre  $360^\circ\text{C}$  et  $440^\circ\text{C}$  a été réalisée avec les conditions de croissance de l'échantillon B<sub>3</sub> :  $P_{In}=1,2 \times 10^{-7}$  Torr (0,28 Å/s) et  $P_{P_2}=4,0 \times 10^{-6}$  Torr (correspondant à un rapport  $P_V/P_{III}=30$ ), et avec les conditions de croissance de l'échantillon G<sub>2</sub> :  $P_{In}=2,8 \times 10^{-7}$  Torr (0,64 Å/s) et  $P_{P_2}=8,4 \times 10^{-6}$  Torr (correspondant à un même rapport  $P_V/P_{III}=30$ ), pour lesquels nous avons obtenu les plus fortes densités de NFs bât. à  $380^\circ\text{C}$ . Les images MEB des échantillons sont présentées sur la Figure 3.23 et les résultats sont reportés dans le Tableau 3.3.

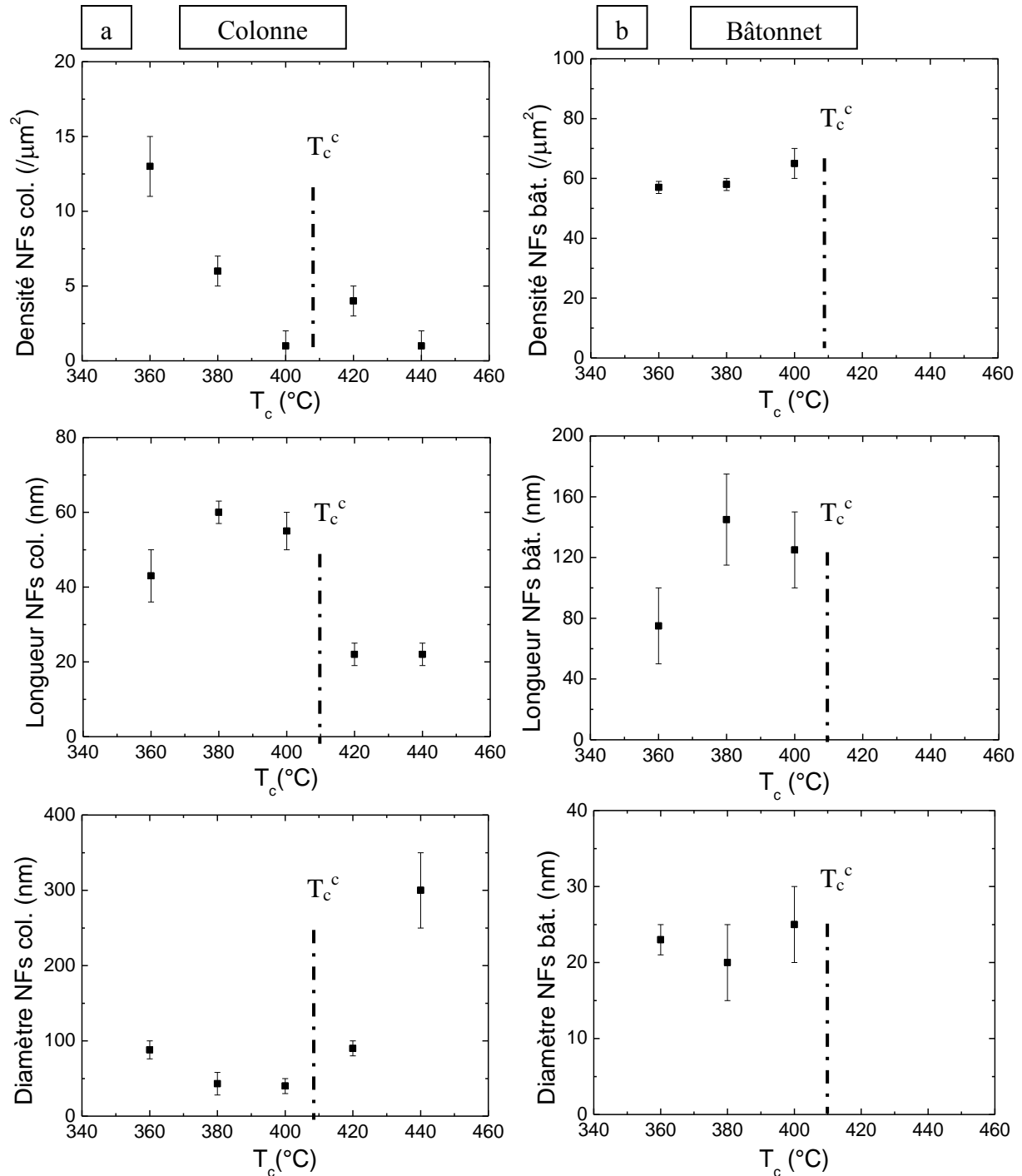


**Figure 3.23:** Images MEB des échantillons réalisés pour l'étude de l'influence de  $T_c$  sur la densité, la longueur et le diamètre des NFs col. et bât., avec  $P_{In}= 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P2}=8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr : (a)  $T_c=360^\circ\text{C}$  ( $A_3$ ), (b)  $T_c=380^\circ\text{C}$  ( $B_3$ ), (c)  $T_c=400^\circ\text{C}$  ( $C_3$ ) , (d)  $T_c=420^\circ\text{C}$  ( $D_3$ ), (e)  $T_c=440^\circ\text{C}$  ( $E_3$ ).

		NFs colonne			NFs bâtonnet		
	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$d$ ( $/\mu\text{m}^2$ )	L (nm)	D (nm)	$d$ ( $/\mu\text{m}^2$ )	L (nm)	D (nm)
$A_3$	360	10-15	35-50	75-100	60-80	50-100	20-25
$B_3$	380	4-7	18-25	35-50	55-60	115-175	15-25
$C_3$	400	1-2	50-60	30-50	60-70	100-150	20-30
$D_3$	420	3-6	18-25	80-100	0	-	-
$E_3$	440	1-2	18-25	250-350	0	-	-

**Tableau 3.3:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux pour l'étude de l'influence de la  $T_c$  sur la densité, la longueur et le diamètre des NFs InP col. et bât.  $P_{In}= 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P2}=8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $t_c=5$  min.

La Figure 3.24-a et -b montrent l'influence de  $T_c$  sur la densité, la longueur et le diamètre respectivement des NFs col. et bât..



**Figure 3.24:** (a) Évolutions de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs col. avec  $T_c$ .  $P_{\text{In}} = 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{\text{P2}} = 8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $t_c = 5$  min. (b) Évolutions de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs bât. avec  $T_c$ .  $P_{\text{In}} = 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{\text{P2}} = 8,4 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $t_c = 5$  min.

Comme les images MEB l'indiquent, les courbes mettent en évidence une  $T_c$  critique, notée  $T_c^c$ , comprise entre 400-420°C, au-delà de laquelle le mode de croissance de la couche 2D/3D de l'InP change brutalement pour conduire à de véritables cristaux 3D d'InP laissant apparaître la surface du Si. Cela doit se traduire aussi par une modification drastique des gouttelettes d'indium présentes en surface et donc sur la nucléation et croissance des NFs. Les NFs bât. disparaissent ainsi complètement. Des NFs col. peuvent encore être observés avec un diamètre qui augmente notablement. On peut enfin souligner que c'est juste en dessous de  $T_c^c$ , typiquement 400°C pour cette condition de croissance, que les caractéristiques des NFs bât. (densité, longueur) sont les meilleures.

*Cette dernière étude montre par ailleurs que la température de croissance est un paramètre particulièrement influant sur la croissance EJM-VLS auto-catalysée des NFs d'InP sur un substrat de Si. De très faibles écarts de température (~20°C) peuvent conduire à des croissances de NFs très différentes. Trois facteurs affectant et modifiant  $T_c$  (dopage du substrat, inhomogénéité de température induite par le four de croissance, collage indium de l'échantillon) à puissance de chauffe égale peuvent ainsi être une source d'irreproductibilité.*

Sur la base des résultats obtenus avec les gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ , les principales conclusions que nous pouvons tirer de cette première étude sont les suivantes :

- la présence d'une couche 2D/3D d'InP préjudiciable toujours présente quelles que soient les conditions de croissance,
- la bimodalité due aux NFs col. nucléés avec les gouttelettes préformées  $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  et aux NFs bât. nucléés avec des gouttelettes spontanées  $D_g=10-20 \text{ nm}$ ,
- la faible vitesse de croissance axiale des NFs col. (typiquement 10 nm/min) quelles que soient les conditions de  $P_{In}$  et  $P_{P_2}$  comparativement à la vitesse de croissance axiale des NFs bât. qui peut atteindre 40 nm/min,
- c'est bien la pression de phosphore qui gouverne et limite la croissance auto-catalysée des NFs d'InP de petit diamètre (10-30 nm) par EJM-VLS, comme cela a été observé et modélisé pour les NFs de GaAs auto-catalysés. Il pourrait en être différemment pour les NFs de plus grand diamètre (30-60 nm) pour lesquels pourrait aussi s'ajouter la pression d'indium comme paramètre limitant,
- la mise en évidence d'une  $P_{P_2}$  critique,  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ , pour les NFs col. initiés avec des gouttelettes de taille relativement grandes, de part et d'autre de laquelle un régime

VLS (faibles  $P_{P_2}$ ) et un régime non-VLS (fortes  $P_{P_2}$ ) peuvent rendre compte des résultats obtenus. Cette  $P_{P_2}$  critique n'a pas été observée pour les NFs bât. qui semblent croître, au moins en grande partie, en mode VLS.

- Pour ces NFs bât., leur densité et longueur sont plutôt grandes pour les  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) relativement basses ( $P_{In} \leq 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr (0,64 Å/s)) et augmentent avec la pression de  $P_{P_2}$ .

Sur la base de ces conclusions, nous avons décidé de mener la même étude avec des gouttelettes d'indium de diamètre  $D_g = 17 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  afin de viser une distribution monomodale de gouttelettes (qu'elles soient préformées ou spontanées), une distribution monomodale de NFs.

### 3.2.2. Étude menée avec des gouttelettes d'In de $D_g=17 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$

Les gouttelettes d'indium de  $D_g=17 \text{ nm}\pm 5 \text{ nm}$  ont été formées selon les conditions définies précédemment :  $N_d=3 \text{ MC}$ ,  $v_d=0,2 \text{ MC/s}$ ,  $T_c=420^\circ\text{C}$ . Au regard des résultats concernant l'influence de  $T_c$ , cette étude a été menée à  $T_c=380^\circ\text{C}$ , température pour laquelle les NFs bât. étaient toujours présents quelles que soient les autres conditions de croissance.

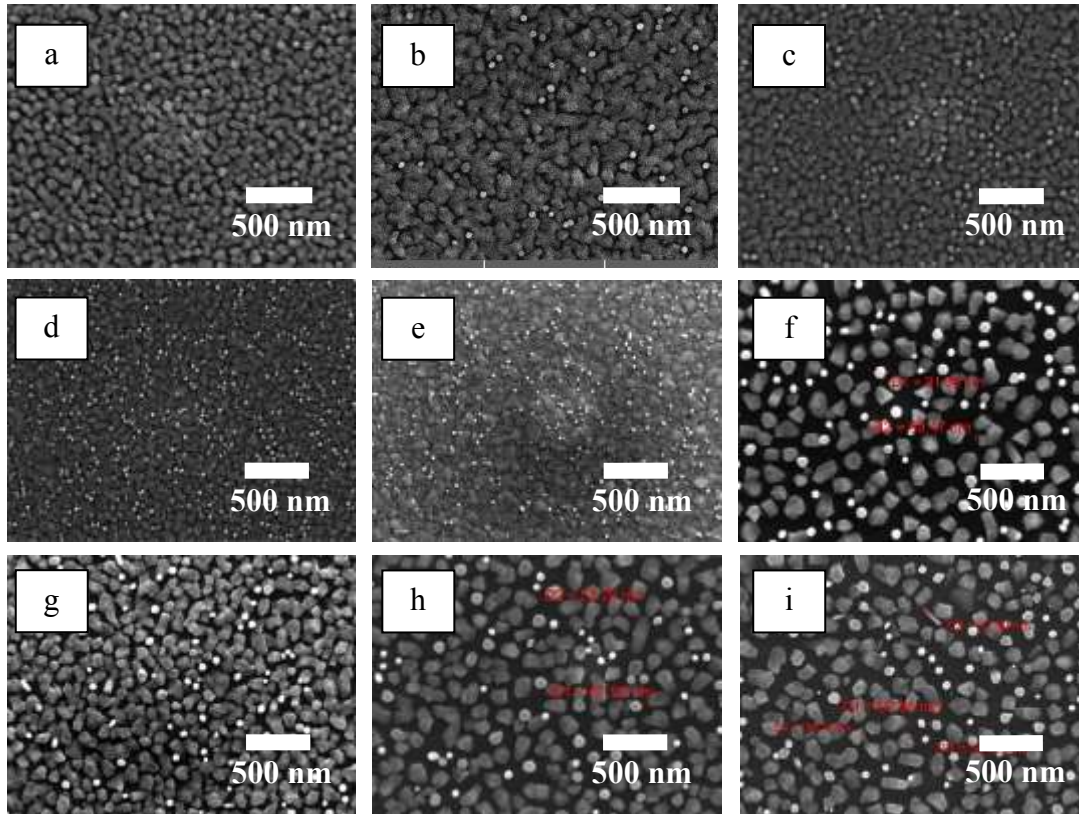
Avec ces gouttelettes d'indium de  $D_g=17 \text{ nm}$ , nous avons mené une étude sur l'influence des paramètres de croissance principalement avec la pression d'indium  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$  ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) pour laquelle les résultats étaient apparus les plus prometteurs (échantillons C1 à C9 du Tableau 3.4). Nous avons cependant complété cette étude avec quelques échantillons réalisés avec une  $P_{In}$  plus faible (C10) et une  $P_{In}$  plus grande (C11 et C12). Ces conditions de croissance et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.4.

	$P_{In}$ $10^{-7} \text{ Torr}$	$F_{In}$ $\text{\AA/s} (\mu\text{m/h})$	$P_{P2}$ $10^{-6} \text{ Torr}$	$P_V$ $/P_{III}$	$d_{bât.}$ $(/\mu\text{m}^2)$	$D_{bât.}$ $(\text{nm})$	$L_{bât.}$ $(\text{nm})$	$v_c^{axiale}$ $(\text{nm/mn})$
C1	2,8	0,64 (0,23)	2,0	7	4-8	25-40	18-25	3,5-5
C2	2,8	0,64 (0,23)	4,0	14	6-8	27-45	45-85	9-17
C3	2,8	0,64 (0,23)	6,0	21	25-35	20-30	45-70	9-14
C4	2,8	0,64 (0,23)	8,0	29	40-60	17-27	60-130	12-26
C5	2,8	0,64 (0,23)	12	43	40-70	15-25	60-145	12-25
C6	2,8	0,64 (0,23)	12	43	12-16	25-50	135-320	27-64
C7	2,8	0,64 (0,23)	12,4	44	20-25	32-64	105-245	21-49
C8	2,8	0,64 (0,23)	16	57	8-10	25-40	120-240	24-48
C9	2,8	0,64 (0,23)	20	72	8-12	30-50	100-400	20-80
C10	1,3	0,19 (0,07)	5,2	62	80-100	17-34	65-150	13-30
C11	12	2,78 (1,00)	18	15	10-15	20-45	Non-mesuré	
C12	12	2,78 (1,00)	24	20	30-50	20-40	170-365	34-73

**Tableau 3.4:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux de l'étude de l'influence de  $P_{P2}$ , principalement avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$  ( $0,64 \text{ \AA/s}$ ) (échantillons C1 à C9).  $T_c=380^\circ\text{C}$  et  $t_c=5 \text{ minutes}$ .

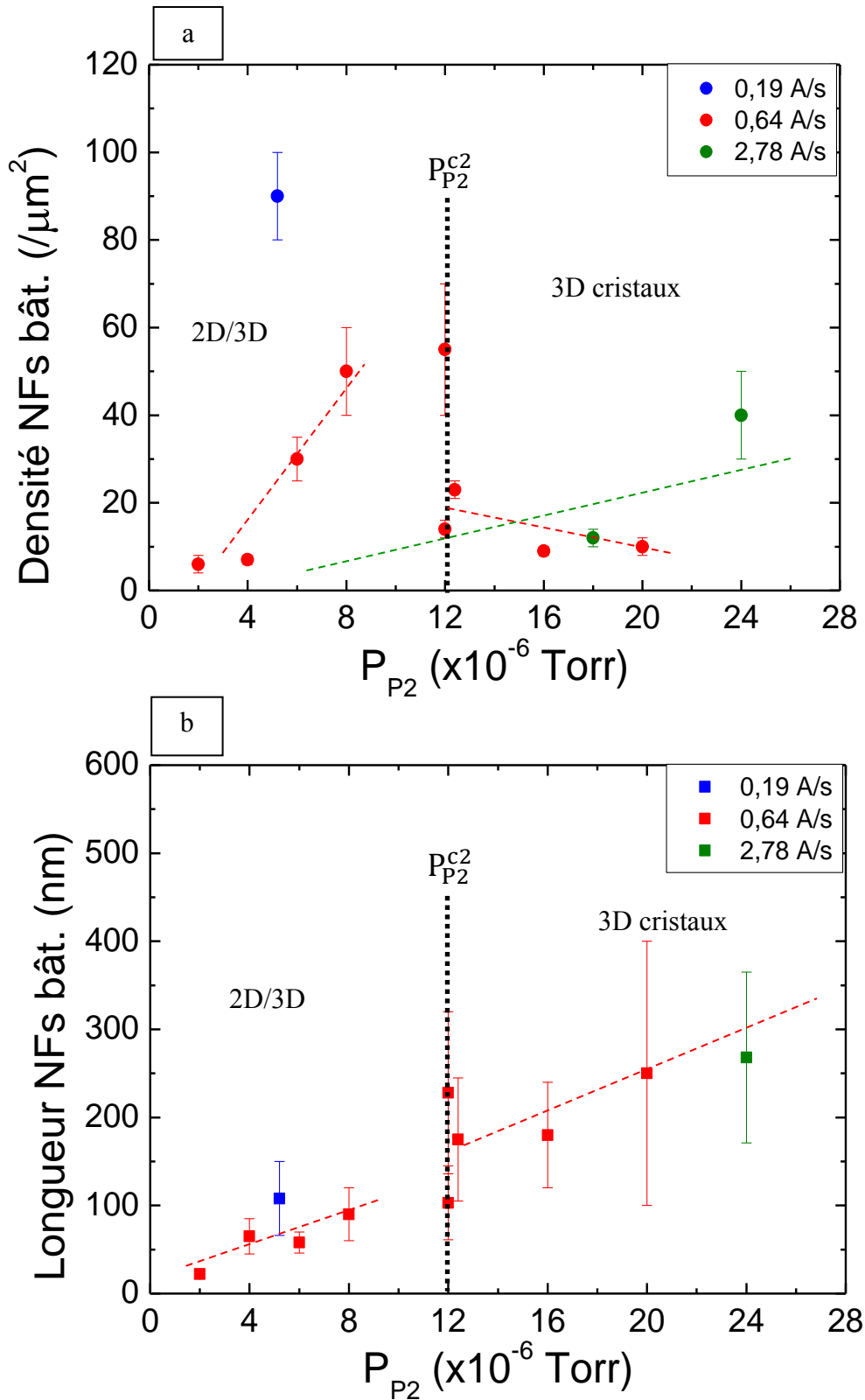
### 3.2.2.1. Influence de $P_{P_2}$

Nous avons donc d'abord étudié l'influence de  $P_{P_2}$  avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ). Les images MEB des échantillons réalisés pour cette étude sont présentées sur la Figure 3.25.



**Figure 3.25:** Images MEB montrant l'influence de  $P_{P_2}$  sur la croissance de NFs InP avec  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ): (a)  $P_{P_2}=2 \cdot 10^{-6}$  (C1); (b)  $P_{P_2}=4 \cdot 10^{-6}$  (C2); (c)  $P_{P_2}=6 \cdot 10^{-6}$  (C3); (d)  $P_{P_2}=8 \cdot 10^{-6}$  (C4); (e)  $P_{P_2}=12 \cdot 10^{-6}$  (C5); (f)  $P_{P_2}=12 \cdot 10^{-6}$  (C6); (g)  $P_{P_2}=12,4 \cdot 10^{-6}$  (C7); (h)  $P_{P_2}=16 \cdot 10^{-6}$  (C8); (i)  $P_{P_2}=20 \cdot 10^{-6}$  (C9).  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $t_c=5$  min.

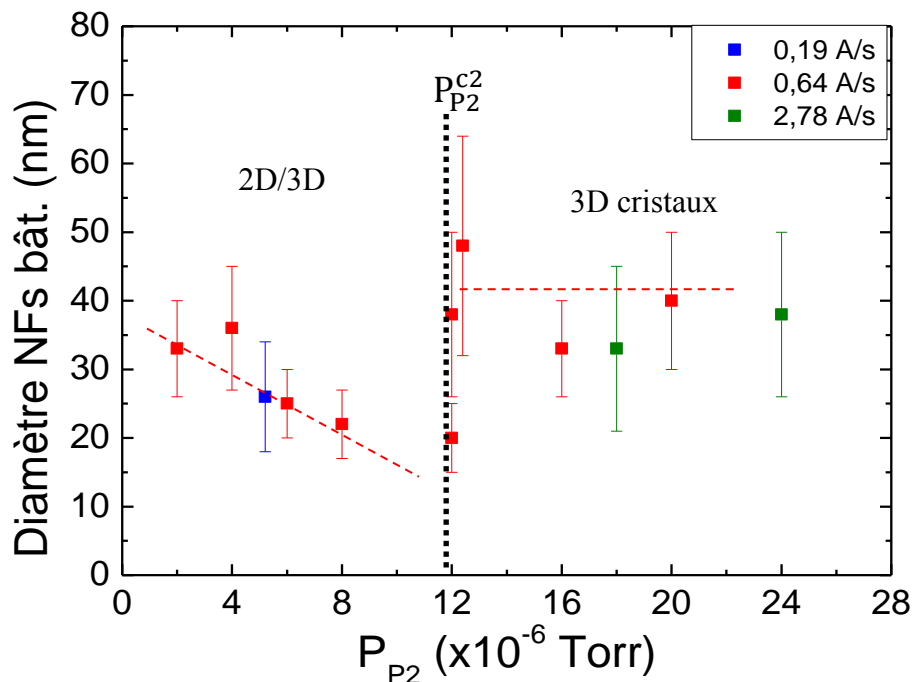
La première observation qui peut être faite est que, comme attendu, la distribution bimodale observée avec les gouttelettes de  $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  n'est plus présente. La dispersion sur le diamètre des NFs reste cependant assez large certainement en raison de NFs issus soit de gouttelettes préformées soit des gouttelettes spontanées n'ayant cependant pas la même taille. La Figure 3.26 montre, comme pour les précédents NFs bât., que pour  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ) la densité (Figure 3.26-a) et la longueur des NFs (Figure 3.26-b) augmentent continument avec  $P_{P_2}$  jusqu'à une pression voisine de  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Torr, pour laquelle la vitesse de croissance axiale des NFs InP atteint des valeurs comprises entre 12 et 25 nm/min. Il n'est donc pas observé une pression critique de  $P_{P_2}$  autour de  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr au-delà de laquelle la densité et la longueur chuteraient, comme cela avait été observé pour les NFs col.. Nous ne parlerons donc plus maintenant que de NFs bât..



**Figure 3.26:** Évolutions (a) de la densité et (b) de la longueur des NFs bât. avec  $P_{P_2}$ , avec une pression d'indium  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s) (points rouges). Point bleu: C10, points verts: C11 et C12.  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $t_c=5$  mn.

Il est cependant mis en évidence une pression critique  $P_{P_2}^{c2} \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$  Torr, correspondant à un rapport  $P_V/P_{III} \sim 40$ , au-delà de laquelle la densité des NFs bât. chute notablement de ~40-

$70/\mu\text{m}^2$  à  $\sim 10/\mu\text{m}^2$ , alors que leur longueur au contraire augmente de façon plus importante. La vitesse de croissance axiale des NFs bât. atteint des valeurs pouvant aller jusqu'à 80 nm/min à  $P_{P_2}=2,0 \cdot 10^{-5}$  Torr. Cette pression critique  $P_{P_2}^{c2}$  est aussi observable sur la Figure 3.27 qui montre l'évolution du diamètre des NFs bât. avec  $P_{P_2}$ . En-deçà de  $P_{P_2}^{c2}$ , le diamètre diminue légèrement de 25-40 nm à 15-25 nm avec l'augmentation de  $P_{P_2}$ . Au-delà de  $P_{P_2}^{c2}$ , le diamètre ré-augmente à 35-50 nm et reste constant avec l'augmentation de  $P_{P_2}$ .



**Figure 3.27:** Évolution du diamètre des NFs bât. avec  $P_{P_2}$ , avec une pression d'indium  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s) (points rouges). Point bleu: C10, points verts C11 et C12.  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $t_c=5$  min.

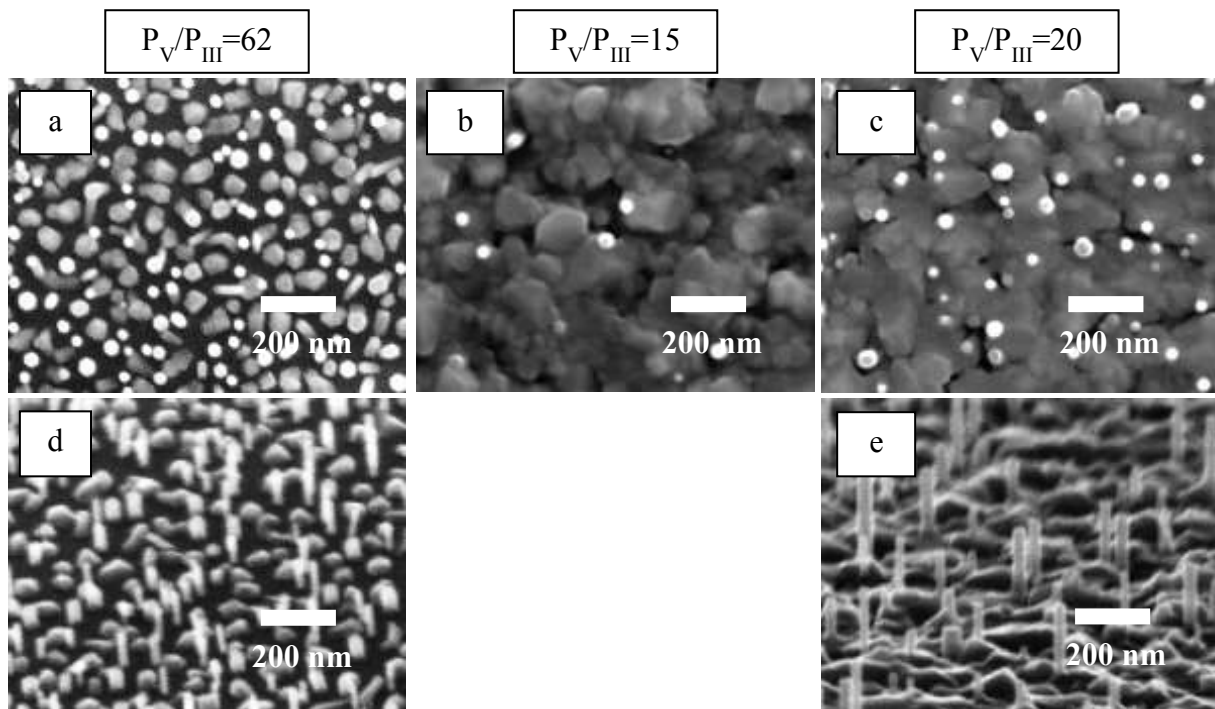
Une autre observation qui peut être faite à partir des images MEB de la Figures 3.26 est que le mode de croissance de la couche 3D d'InP, qui se forme entre les NFs, change pour cette  $P_{P_2}^{c2}$  d'un mode de croissance 3D très recouvrant, d'où l'appellation de mode de croissance « 2D/3D » pour les basses pressions (notées BP) de  $P_{P_2}$ , à un mode de croissance 3D conduisant à la formation de véritables cristaux d'InP, séparés les uns des autres, d'où l'appellation de mode de croissance « 3D cristaux », pour les hautes pressions (notées HP) de  $P_{P_2}$ . On peut donc penser que la transition dans le mode croissance des NFs bâtonnet à  $P_{P_2}^{c2}$  soit liée au changement du mode de croissance 3D de l'InP qui se forme entre les NFs.

Nous en avons donc conclu que la transition dans les caractéristiques des NFs bât. à  $P_{P_2}^{c2}$  n'était pas liée à l'influence des conditions de croissance sur la croissance proprement dite des

NFs mais soit liée au changement du mode de croissance 3D de l'InP qui se forme entre les NFs.

On peut noter, à partir des échantillons C5 (Figure 3.25-e) et C6 (Figure 3.25-f) qui ont été réalisés avec la même  $P_{P_2}=1,2 \cdot 10^{-5}$  Torr, égale à  $P_{P_2}^{C_2}$ , que la croissance de la couche 3D, et donc des NFs, peut basculer soit vers un comportement de croissance « 2D/3D » (échantillon C5) soit vers un comportement de croissance « cristaux 3D » (échantillon C6), et donc conduire à des croissances de NFs d'InP différentes.

Pour compléter cette étude, une croissance a été réalisée avec une faible  $P_{In}=0,84 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,18 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P_2}=5,2 \cdot 10^{-6}$  Torr, donc avec un rapport  $P_V/P_{III}=62$  (échantillon C10), et deux croissances ont été réalisées avec une forte  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $F_{In}=2,78 \text{ \AA/s}$ ), avec respectivement  $P_{P_2}=1,8 \cdot 10^{-5}$  Torr ( $P_V/P_{III}=15$ ) pour l'échantillon C11 et  $P_{P_2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr ( $P_V/P_{III}=20$ ) pour l'échantillon C12 (voir images MEB sur la Figure 3.28).



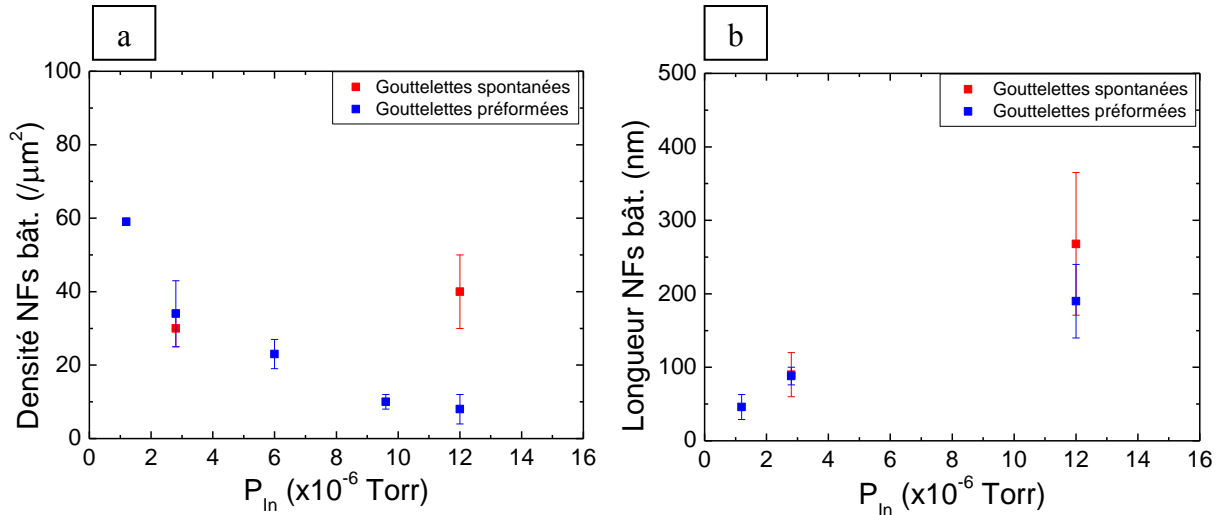
**Figure 3.28:** Images MEB en vue plane des échantillons: (a) C10, (b) C11 et (c) C12, et en vue tiltée des échantillons: (d) C10 et (e) C12 (voir Tableau 3.4), montrant l'influence du rapport  $P_V/P_{III}$  sur le régime de croissance de la couche 3D d'InP et la croissance des NFs d'InP bât..

Il ressort de ces images que l'échantillon C10 présente un régime de croissance à haute pression (HP) de  $P_2$  (mode de croissance « cristaux 3D ») pour la couche d'InP alors que la croissance a été effectuée avec  $P_{P_2}=5,2 \cdot 10^{-6}$  Torr, c'est-à-dire inférieure à  $P_{P_2}^{C_2}$ . Au contraire, les échantillons C11 et C12 ont un régime de croissance à basse pression (BP) de  $P_2$  (mode de

croissance « 2D/3D » pour la couche d'InP) alors que la croissance a été effectuée avec  $P_{P2}$  respectivement égale à  $1,8 \cdot 10^{-5}$  Torr et  $2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr, c'est-à-dire supérieure à  $P_{P2}^{c2}$ . Nous en avons déduit que ce n'était pas  $P_{P2}$  en elle-même qui était critique mais plutôt le rapport des pressions  $P_V/P_{III}$ , avec un rapport  $P_V/P_{III}$  critique  $(P_V/P_{III})^c$  voisin de 40 (43 pour  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ )), en raison de l'influence qu'il peut avoir sur le mode de croissance de la couche 3D. On retiendra enfin que dans les conditions de croissance HP (cristaux 3D pour la couche 3D), on peut alors observer des NFs ayant parfaitement nucléé sur la surface de Si(111) sans que leur pied ne soit inséré dans la couche 2D/3D d'InP. Il peut ainsi être observé sur la Figure 3.26-a une plus grande densité de NFs bât. nucléés pour l'échantillon C10 que pour les échantillon C2 et C3 réalisés avec des  $P_{P2}$  équivalentes. La Figure 3.26-b montre aussi que la longueur des NFs de C10 est plus grande que celles des NFs de C2 et C3, alors que la  $P_{In}$  de C10 est 3 fois plus faible que celle de C2 et C3. La Figure 3.27 montre que le diamètre des NFs reste par contre équivalent. Pour ce qui est des NFs de C11 et C12, la Figure 3.26-a montre que, bien qu'élaborés en régime de croissance HP, leur densité (et sans doute leur longueur) augmente avec  $P_{P2}$ , tel qu'observé avec un mode de croissance « 2D/3D » de la couche 3D d'InP.

Ces résultats confirment donc bien l'importance du mode de croissance de la couche 3D d'InP entre les NFs sur la croissance proprement dite des NFs d'InP.

Il est maintenant intéressant de comparer les densités et longueurs des NFs bât. obtenus soit avec les gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=38$  nm soit avec les gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=17$  nm, en fonction de  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et/ou  $P_{P2}$ , avec un rapport  $P_V/P_{III}$  constant et égal à 20 (Figure 3.29). On observe sur la Figure 3.29-a que pour les faibles  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et/ou  $P_{P2}$  les densités de NFs bât. sont sensiblement les mêmes. Par contre, pour les fortes  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ), tel qu'à  $1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr, on constate une forte augmentation de la densité de  $\sim 10$  NFs/ $\mu\text{m}^2$  avec les gouttelettes spontanées à  $30\text{-}50/\mu\text{m}^2$  avec des gouttelettes préformées de 17 nm. Comme on peut aussi l'observer sur la Figure 3.29-b, cela n'a par contre pas (ou peu) d'influence sur l'évolution de la longueur des NFs avec  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et/ou  $P_{P2}$ . À rapport  $P_V/P_{III}$  constant (voisin de 20), la longueur des NFs et donc leur vitesse de croissance axiale augmentent avec  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et/ou  $P_{P2}$ . Des vitesses de croissance axiale de  $34\text{-}73$  nm/min sont ainsi atteintes avec  $P_{In}$  ( $F_{In}$ )= $1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $2,78 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr (échantillon C12).



**Figure 3.29:** Comparaison en fonction de  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ) et/ou  $P_{P2}$  (rapport  $P_V/P_{III}=20$ ) de: (a) des densités et (b) des longueurs des NFs bât. obtenus avec des gouttelettes d'indium spontanées (points bleus) et préformées (point rouges) de diamètre sensiblement égal voisin de 15-20 nm.

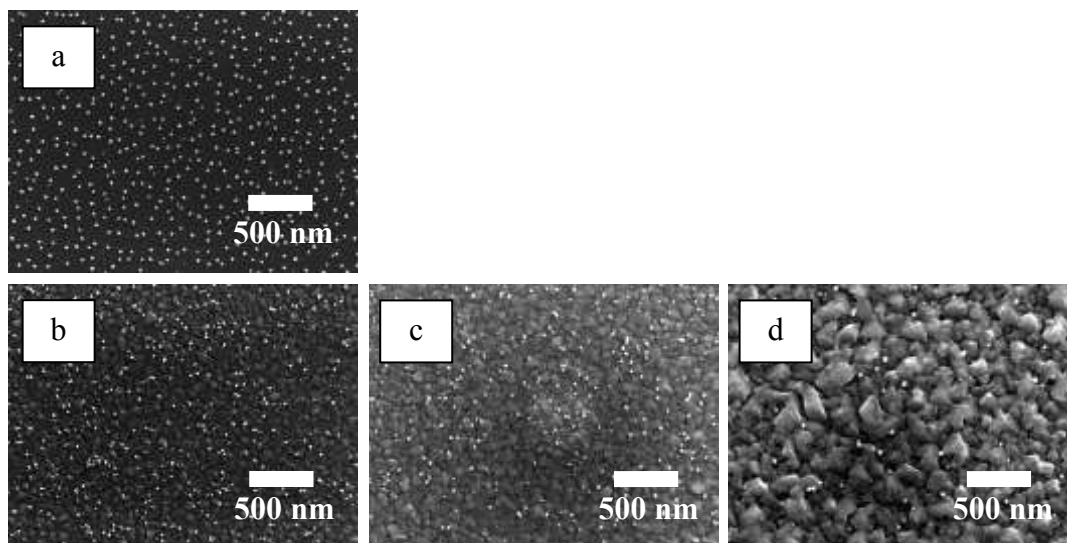
### 3.2.2.2. Évolution avec le temps de croissance $t_c$

Cette étude a été complétée par une étude en fonction du temps de croissance  $t_c$ . Cette étude a été menée avec la pression d'indium  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ) avec 1- le régime de croissance avec un rapport  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$  (avec  $P_{P2}=1,0 \cdot 10^{-5}$  Torr  $< P_{P2}^{c2}$ ) et 2- le régime de croissance avec un rapport  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$  (avec  $P_{P2}=1,4 \cdot 10^{-5}$  Torr  $> P_{P2}^{c2}$ ). Les conditions de croissance et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.5.

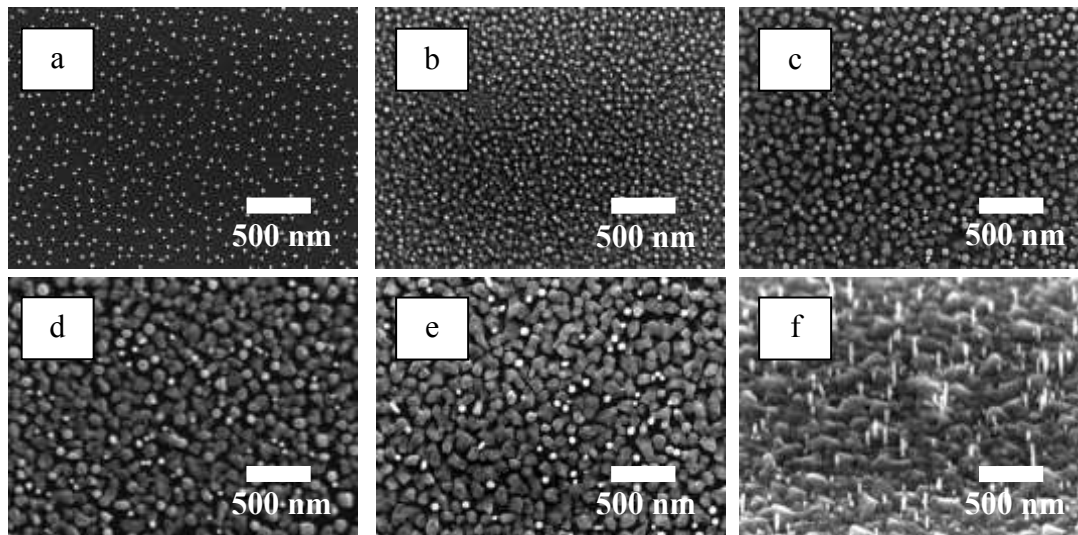
		$t_c$ (min)	$d_{bât.}$ ( $\mu m^2$ )	$D_{bât.}$ (nm)	$L_{bât.}$ (nm)
gouttelettes	$D_0$	0	$d_g \sim 100$	$D_g = 20-25$	
$P_V/P_{III} < 43$ $P_{P2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr $< P_{P2}^{c2}$	$D_1$	3	60-80	15-25	50-80
	$D_2$	5	40-60	15-25	60-145
	$D_3$	10	20-25	15-30	75-150
$P_V/P_{III} > 43$ $P_{P2} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr $> P_{P2}^{c2}$	$D'_1$	1	70-80	15-40	30-40
	$D'_2$	2	40-60	35-55	70-100
	$D'_3$	3	30-40	25-45	125-215
	$D'_4$	5	20-25	30-65	105-245
	$D'_5$	10	10-20	25-50	105-360

**Tableau 3.5:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux de l'étude de l'influence du temps de croissance  $t_c$ .  $T_c=380^\circ C$ ,  $P_{In}=2,8 \times 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ).

Les Figures 3.30 et 3.31 montrent les images MEB des échantillons réalisés respectivement avec le régime de croissance  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$  et avec le régime de croissance  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ .

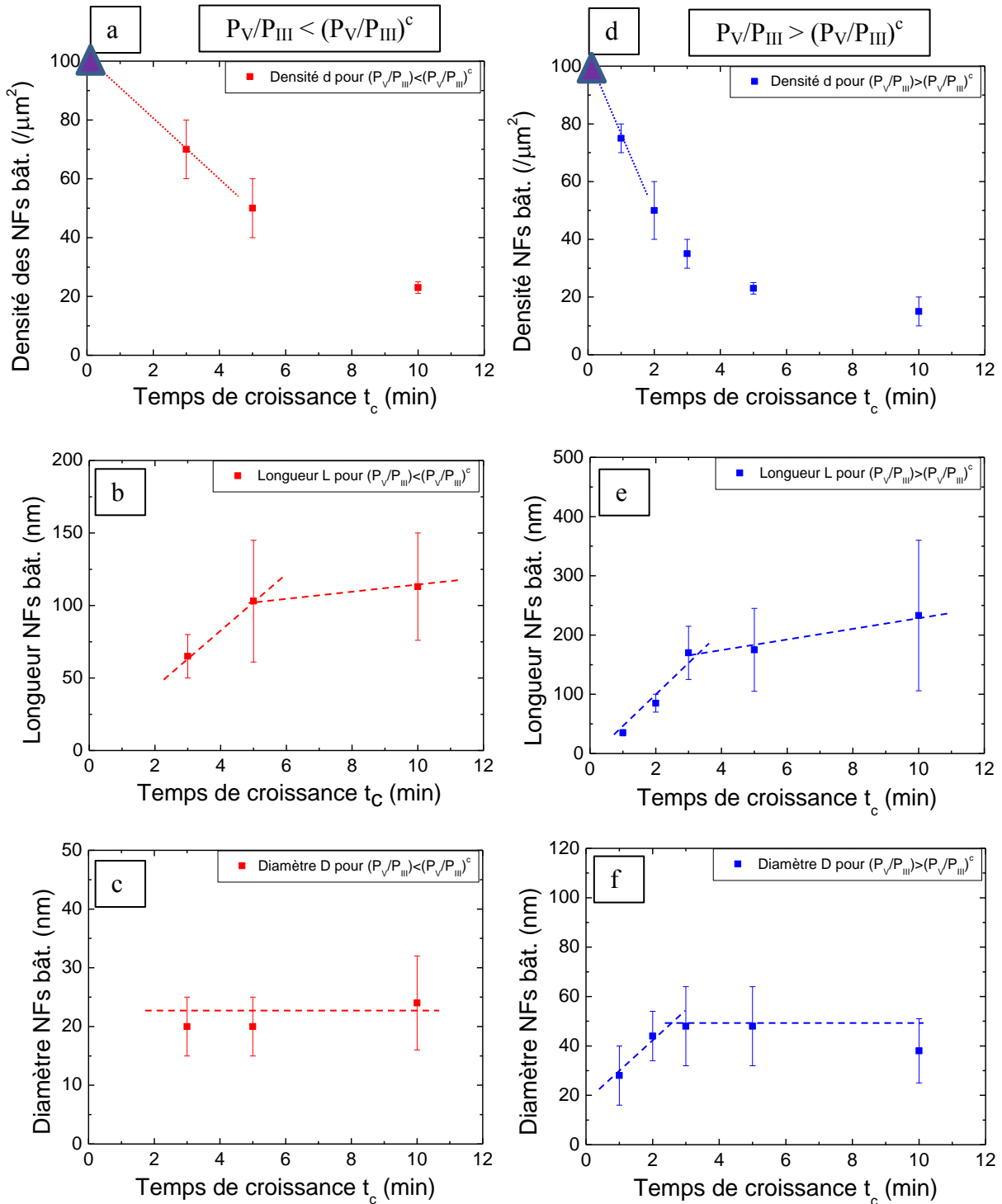


**Figure 3.30:** Images MEB montrant l'évolution de la croissance des NFs bât. avec le temps de croissance  $t_c$ , avec le régime de croissance  $P_V/P_{III} < 43$  ( $P_{P2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  Torr). (a) gouttelettes d'indium, (b)  $t_c=3$  mn, (c)  $t_c=5$  mn, (d)  $t_c=10$  min.  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s),  $T_c=380^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.31:** Images MEB montrant l'évolution de la croissance des NFs bât. avec le temps de croissance  $t_c$ , avec le régime de croissance  $P_V/P_{III} > 43$  ( $P_{P2} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Torr). (a) gouttelettes d'indium, (b)  $t_c=1$  min, (c)  $t_c=2$  min, (d)  $t_c=3$  min, (e)  $t_c=5$  min, (f)  $t_c=10$  min (image tiltée à  $45^\circ$ ).  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s),  $T_c=380^\circ\text{C}$ .

La Figure 3.32 montre l'évolution de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs bât. avec le temps de croissance pour les deux régimes de croissance  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$  et  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ .



**Figure 3.32:** Évolution de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs bât. avec le temps de croissance pour les deux régimes de croissance : (a)-(b)-(c) : avec  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$  et (d)-(e)-(f) : avec  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ .

La tendance observée est sensiblement la même pour les deux régimes pour ce qui concerne la densité des NFs bât. avec la diminution de celle-ci lorsque le temps de croissance augmente. La diminution de la densité est cependant plus rapide dans le régime avec  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ . Cette diminution de la densité peut s'expliquer pour les deux régimes par le recouvrement

progressif des NFs bât. par la couche 2D/3D ou 3D cristaux. On notera que les courbes trouvent, dans les deux cas, leur origine ( $t_c=0$ ) à une valeur correspondant à la densité des gouttelettes d'indium préformées ( $\sim 100/\mu\text{m}^2$  : point triangulaire violet).

Pour ce qui concerne l'évolution de la longueur des NFs avec le temps de croissance, on observe pour les deux régimes de croissance, une augmentation linéaire avec une rupture de pente après 3 à 5 minutes de croissance. Cela peut indiquer un changement dans le mode de croissance des NFs bât., tel qu'un passage d'un mode VLS à un mode sans catalyseur, la gouttelette d'indium s'étant entièrement consommée. La vitesse de croissance axiale passerait ainsi de 20 à 50 nm/min pour le mode VLS à  $\sim 10$  nm/min pour le mode sans catalyseur. Concernant le diamètre des NFs, celui-ci reste constant dans le régime  $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$  alors qu'il augmente légèrement dans le régime  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$  dans le domaine que nous avons défini comme associé à un mode VLS puis reste constant dans le domaine que nous avons défini comme associé à un mode sans catalyseur

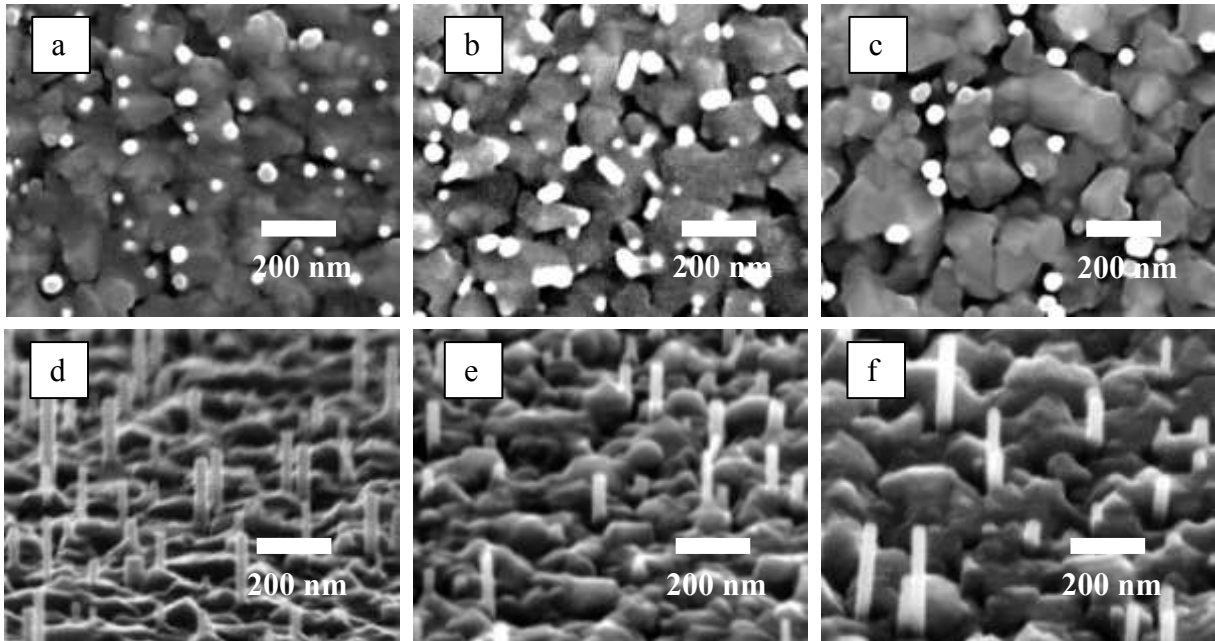
### 3.2.2.3. Influence de la température de croissance (pour des conditions de fortes $P_{In}$ et $P_{P2}$ )

Avec les conditions de croissance de l'échantillon C12, forte  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $F_{In}=2,78 \text{ \AA/s}$ ) et forte  $P_{P2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr, et donc avec un rapport  $P_V/P_{III}=20$  inférieur à  $(P_V/P_{III})^c$ , nous avons étudié l'influence de la température de croissance  $T_c$  dans le domaine  $[380^\circ\text{C}-420^\circ\text{C}]$  (voir Tableau 3.6).

	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_{In}$ ( $10^{-6}$ Torr)	$F_{In}$ ( $\text{\AA/s}$ )	$P_V/P_{III}$	$d_{\text{bât.}}$ ( $/\mu\text{m}^2$ )	$D_{\text{bât.}}$ (nm)	$L_{\text{bât.}}$ (nm)	$v_c^{\text{axiale}}$ (nm/mn)
C12	380	1,2	2,78	20	30-50	25-50	170-365	34-73
C14	400	1,2	2,78	20	50-70	25-60	165-365	33-73
C15	420	1,2	2,78	20	20-30	30-60	200-500	40-100
C16	400	1,2	2,78	20	60-80	40-55	210-500	42-100

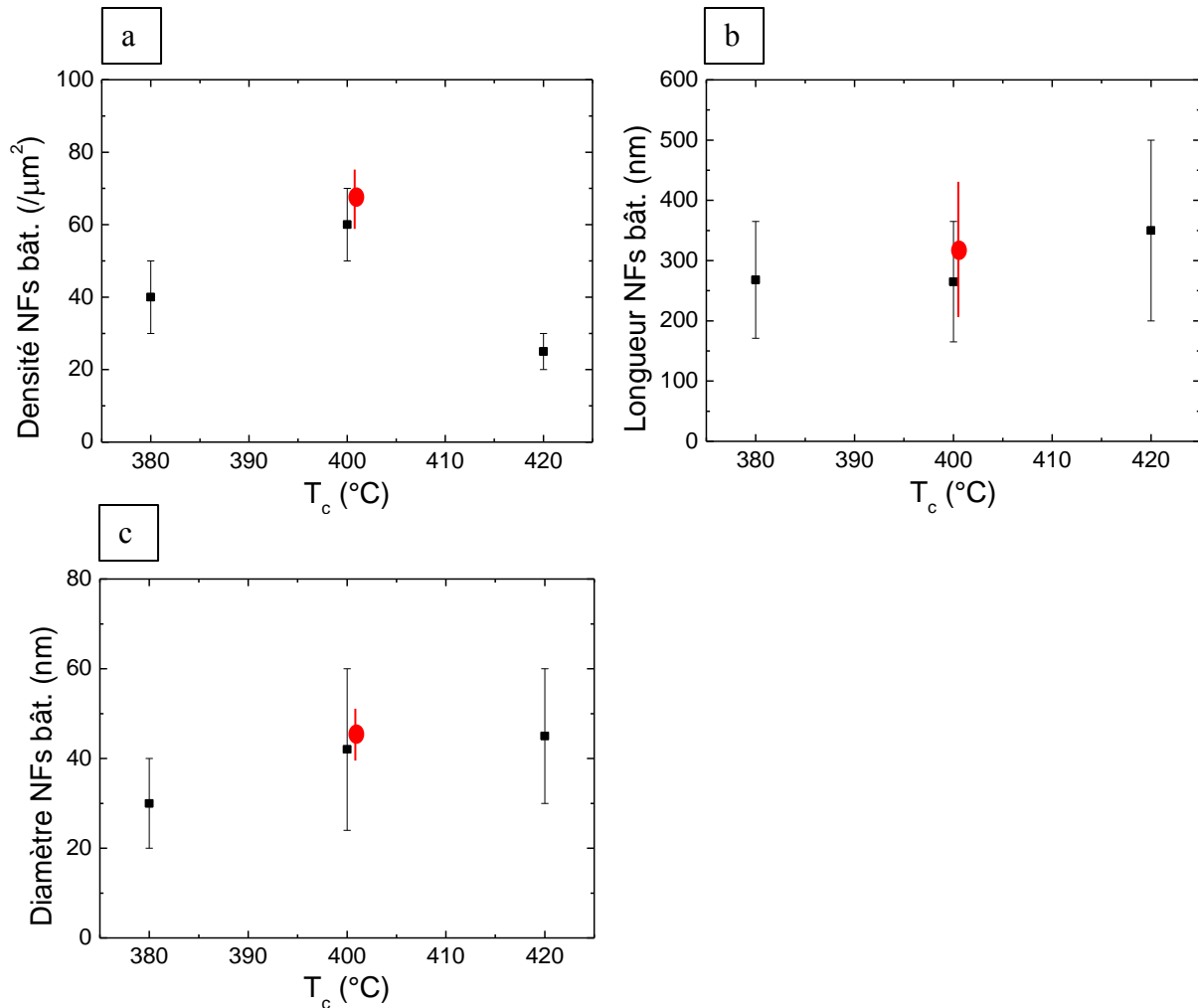
**Tableau 3.6:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux de l'étude de l'influence de  $T_c$ , avec  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr et  $P_{P2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr correspondant à un rapport  $P_V/P_{III}=20$ .  $t_c=5$  minutes.

La Figure 3.33 montre les images MEB des trois premiers échantillons C12, C14 et C15 réalisés respectivement à 380°C, 400°C et 420°C.



**Figure 3.33:** Images MEB en vue plane de : (a) C12 (380°C) ; (b) C14 (400°C) ; (c) C15 (420°C). Images MEB en vue tiltée de : (d) C12, (e) C14 et (f) C15.

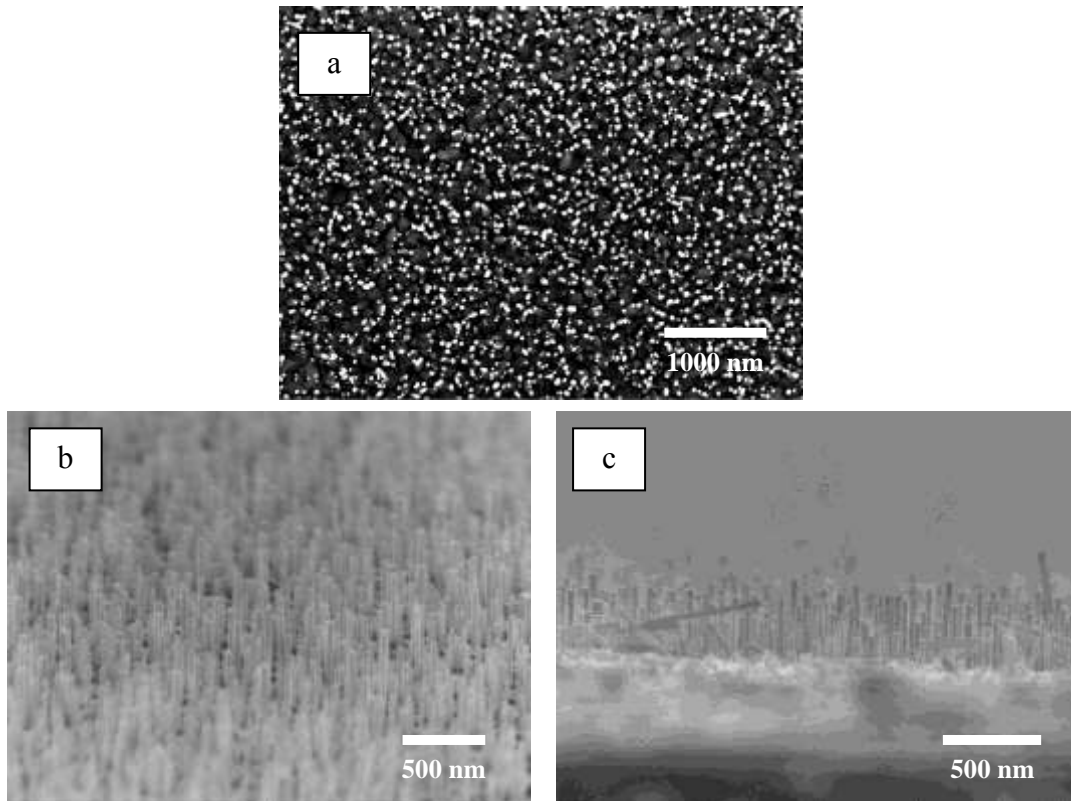
La Figure 3.34 montre l'évolution de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs avec  $T_c$ . On observe que la densité passe par un maximum pour  $T_c=400^\circ\text{C}$ . La longueur et le diamètre des NFs augmentent légèrement avec  $T_c$ . On peut noter que le diamètre des NFs  $D_{\text{bât.}}=25\text{-}60\text{ nm}$ , voire  $30\text{-}60\text{ nm}$ , devient plus grand que le diamètre des gouttelettes préformées  $D_g=17\pm 5\text{ nm}$ . On peut supposer qu'à ces températures de croissance et avec le fort flux d'indium utilisé, les gouttelettes préformées grossissent notablement durant les premiers instants de la croissance et que le diamètre des gouttelettes spontanées soit plus grand.



**Figure 3.34:** Évolution (a) de la densité, (b) de la longueur et (c) du diamètre des NFs bât. en fonction de  $T_c$  : 380°C (C12), 400°C (C14), 420°C (C15).  $P_{\text{In}}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $P_{\text{P2}}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr,  $P_{\text{V}}/P_{\text{III}}=20$ ,  $t_c=5$  min. Les points rouges représentent les valeurs mesurées pour C16.

Un deuxième échantillon, noté C16 (voir Tableau 3.6), a été réalisé dans les mêmes conditions de croissance pour étudier les propriétés structurales de ces NFs par MET (collaboration avec le LPN dans le cadre du projet INSCOOP). Ces résultats seront présentés dans le paragraphe 3.3.4.2.

La Figure 3.35 montre que les NFs de C16 présentait la combinaison des meilleurs caractéristiques des échantillons C14 et C15 : la forte densité de C14 et les grandes longueurs de C15 (voir les valeurs reportées sur les courbes de la Figure 3.34).



**Figure 3.35:** Images MEB des NFs bât. de l'échantillon C16: (a) vue plane, (b) image tiltée de 30°, (c) vue transverse.

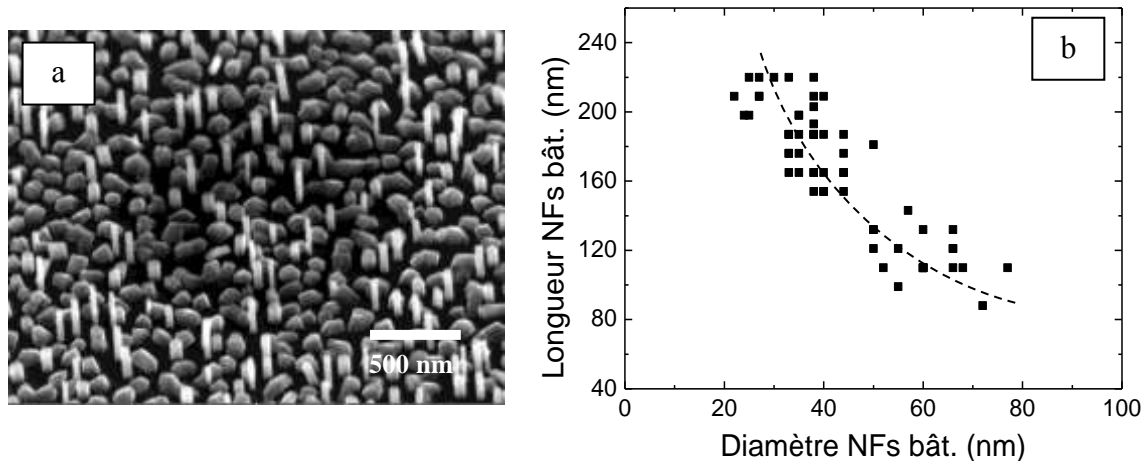
Des vitesses de croissance axiale de 100 nm/min ont ainsi été obtenues pour les NFs de cet échantillon C16 réalisés à 400°C. Ces conditions de croissance avec des fortes pressions d'indium et de phosphore conduisent cependant à une importante couche d'InP 2D/3D qui ne va pas dans le sens d'une bonne sélectivité.

**Commentaire général sur la dispersion en taille des NFs :**

À la vue des très grandes barres d'erreurs qui accompagnent tous les points expérimentaux dans les courbes présentées, il s'avère utile de commenter les grandes distributions observées. Nous pensons que, outre la complexité de la croissance auto-catalysée des NFs InP, elles ont trois origines possibles pour ce qui concerne la densité et le diamètre des NFs : 1- les inhomogénéités (à courte échelle de surface) de la chimie de surface (épaisseur de l'oxyde de surface, pollutions, etc...), 2- les inhomogénéités en température du substrat (à plus grande échelle de surface) et, 3- la distribution en taille des gouttelettes d'indium préformées ou spontanées, elle-même dépendante des deux premiers facteurs.

Pour ce qui est de la longueur des NFs, nous avons mis en évidence à partir d'une analyse d'une centaine des NFs d'un même échantillon (voir l'image MEB tiltée de l'échantillon C6

de la Figure 3.36) qu'il existait une dépendance entre la longueur des NFs et leur diamètre. On observe une décroissance de la longueur des NFs avec l'augmentation de leur diamètre qui s'apparente à une fonction en  $1/D$  tel que modélisé par V. Dubrovski [16] [17] pour des NFs crûs en mode EJM-VLS. Ainsi, une distribution en diamètre de 20 à 75 nm conduit elle-même à une distribution en longueur allant de 90 à 220 nm.



**Figure 3.36:** (a) Image MEB tiltée de l'échantillon C6 qui a été analysée, (b) Dépendance de la longueur des NFs bât. avec leur diamètre. La courbe en pointillée est un guide pour l'œil.

### 3.3. Conclusion

Nous avons montré que la croissance auto-catalysée des NFs InP verticaux sur Si(111) était possible par EJM-VLS. Pour cela, deux principales conditions devaient être respectées : 1- la présence d'un oxyde  $\text{SiO}_x$  fin ( $e \sim 1$  nm) sur le Si et 2- la formation de gouttelettes d'indium préalablement à la croissance des NFs d'InP. Ces gouttelettes dites « préformées » contribuent à la croissance d'une partie des NFs. D'autres gouttelettes dites « spontanées », d'un diamètre  $D_g = 10-20$  nm, se forment au lancement de la croissance des NFs, contribuent à la croissance d'une autre partie des NFs. Il est à noter que ces gouttelettes spontanées ne se forment que si des gouttelettes d'indium ont été formées préalablement. On peut supposer que la surface de  $\text{SiO}_x$  soit modifiée lors de la formation des gouttelettes préformées pour conduire à la formation de perçages de celle-ci et donc à la possibilité de former les gouttelettes spontanées.

Les études ont ensuite été menées avec des gouttelettes préformées d'abord de diamètre  $D_g = 38$  nm puis de diamètre  $D_g = 17$  nm.

Avec des gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=38$  nm, nous avons montré une bimodalité dans les NFs InP obtenus, que nous avons expliquée par une famille de NFs col. nucléés à partir de ces gouttelettes d'indium préformées et une famille de NFs bât. nucléés à partir de gouttelettes d'indium spontanées.

L'étude en fonction des conditions de croissance  $P_{In}$  et  $P_{P_2}$  des caractéristiques de ces NFs a d'abord montré que, comme pour les NFs de GaAs auto-catalysés par EJM-VLS, pour les NFs bât. de petit diamètre (10-30 nm), c'était bien la pression d'élément V, le phosphore en l'occurrence, qui gouvernait et donc limitait la croissance auto-catalysée des NFs InP par EJM-VLS. Pour les NFs col. de plus grand diamètre (30-65 nm), c'est la pression d'indium  $P_{In}$  qui pourrait devenir le paramètre limitant.

Pour les NFs col., de diamètre 30-65 nm, nous avons mis en évidence, pour une (faible)  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s), une pression critique  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6}$  Torr, au-delà de laquelle la densité et la longueur chutaient notablement. Par analogie aux résultats publiés par le groupe de Koblmuller [15] pour des NFs de GaAs auto-catalysés, nous pensons que cette pression critique est associée à une transition dans le mode de croissance des NFs InP d'un mode VLS à un mode non-VLS. Cette pression critique de phosphore n'est pas observée pour les NFs bât. de diamètre 10-30 nm.

Avec des gouttelettes préformées de  $D_g=17$  nm, cette bimodalité disparaît tout en conduisant à une distribution en diamètre des NFs InP relativement large, en raison de NFs toujours nucléés à partir de gouttelettes d'indium préformées et spontanées. Pour ces NFs bât., et pour une (faible)  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s), la pression critique  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6}$  conduisant à une transition d'un mode VLS à un mode non-VLS n'a pas (non plus) été observée. Par contre, une « autre » pression critique  $P_{P_2}^{c2} \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$  Torr a été mise en évidence, celle-ci étant associée cette fois-ci à une transition dans le mode de croissance de la couche 3D d'InP (qui se forme entre les NFs) d'un mode dit « 2D/3D » à un mode dit « 3D cristaux ». Ce changement de mode de croissance induit naturellement un changement dans le « mode de croissance VLS » des NFs bât. d'InP. Les études menées avec différents couples  $P_{In}$ - $P_{P_2}$  ont cependant montré que ce n'était pas la pression  $P_{P_2}$  qui était critique en elle-même mais le rapport  $P_V/P_{III}$ . Dans les deux cas des croissances réalisées en régimes « 2D/3D » et « 3D cristaux », il a été mis en évidence un temps de croissance critique, de l'ordre de 3 à 5 mn, au-delà duquel la vitesse de croissance axiale des NFs chute notablement (de 20-50 nm/mn à ~10 nm/mn), indiquant probablement le passage d'un mode VLS à un mode non-VLS.

Enfin, la température de croissance optimale pour la croissance VLS-EJM des NFs InP auto-catalysés se situe autour de 400°C.

*Commentaire : En fonction du diamètre des gouttelettes préformées, proche ou non du diamètre des gouttelettes spontanées, une distribution respectivement bimodale de NFs col. et NFs bât. ou monomodale de NFs bât., est donc obtenue. Ces dénominations ont été choisies arbitrairement afin de les distinguer pour l'interprétation des résultats. Ces NFs sont en effet de section hexagonale dans les deux cas et se différencient par leur diamètre, typiquement dans la gamme [10-30 nm] pour les NFs bât. et dans la gamme [30-65 nm] pour les NFs col. Ils sont nucléés à partir de gouttelettes différentes, préformées pour les NFs col. et spontanées pour les NFs bât.. Si le diamètre des gouttelettes préformées est supérieur à celui des gouttelettes spontanées, cela conduira à une bimodalité respectivement de NFs col. et bât.. Si les diamètres de ces gouttelettes sont semblables et proches du diamètre des gouttelettes spontanées, cela conduira à une mono-modalité de NFs bât..*

Deux types de conditions de croissance ont donc émergé de cette étude pour conduire à des NFs d'InP auto-catalysés (voir Figure 3.37). Ces conditions de croissance conduisent à deux régimes de croissance différents nommés « 2D/3D » (Figure 3.37-a et-b) et « cristaux 3D » (Figure 3.37-c) en référence au mode de croissance de la couche d'InP 3D.



**Figure 3.37:** NFs d'InP auto-catalysés obtenus selon deux régimes de croissance différents: (a) et (b) régime « 2D/3D » avec un faible  $P_V/P_{III} < \sim 40$  et avec respectivement de faibles  $P_{In}(F_{In})$  et  $P_{P2}$  (C4) ou de fortes  $P_{In}(F_{In})$  et  $P_{P2}$  (C16), (c) régime « cristaux 3D » avec un fort rapport  $P_V/P_{III} > \sim 40$  et une faible  $P_{In}(F_{In})$  (C6).

Pour le régime de croissance « 2D/3D », les conditions de croissance sont un faible rapport  $P_V/P_{III} < \sim 40$  et de faibles  $P_{In}(F_{In})$  et  $P_{P2}$  (C4) ou fortes  $P_{In}(F_{In})$  et  $P_{P2}$  (C16). Il conduit à des NFs dont la vitesse de croissance axiale peut être faible (Figure 3.37-a) ou plus élevée (Figure 3.37-b), et qui sont « intégrés » dans une couche 2D/3D d'InP.

Pour le régime de croissance « cristaux 3D », les conditions de croissance sont une faible  $P_{In}(F_{In})$  associée à une  $P_{P2}$  suffisamment élevée pour avoir un rapport  $P_V/P_{III} > \sim 40$  (C6). Il

conduit à des NFs dont la vitesse de croissance axiale est peu élevée mais qui ne sont pas « intégrés » dans une couche 2D/3D d'InP (Figure 3.37-c).

Le prochain chapitre sera consacré à une étude plus particulière de l'interface entre les NFs d'InP auto-catalysés et la surface de Si(111) et à l'étude des propriétés structurales et optiques des NFs d'InP auto-catalysés.

### Bibliographie du Chapitre 3

- [1] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang and E. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 063119, 2006.
- [2] C. Colombo , D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter and A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155326, 2008.
- [3] S. Hertenberger, D. Rudolph, S. Bolte, M. Doblinger, M. Bichler, D. Spirkoska, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 123114, 2011.
- [4] M. Knotter, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 4345-4351, 2000.
- [5] J. K. Bal, S. Kundu and S. Hazra, *Chemical Physics Letters*, vol. 500, pp. 90-95, 2010.
- [6] N. Gang, "Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon," Lyon (INL-ECL), 2010.
- [7] C. D. Wagner, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1979, p. 52.
- [8] A. Michon, "Etude de la croissance de boites quantiques InAs/InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques pour des applications à 1.55," Marcoussis (LPN) , 2007.
- [9] L. Gao, R. Woo, B. Liang, M. Pozuelo, S. Prikhodko, M. Jackson, N. Goel, M. Hudait, D. Huffaker, M. Goorsky, S. Kodambaka and R. Hicks, *Nanoletters*, vol. 9, pp. 2223-2228, 2009.
- [10] M. Madsen, M. Aagesen, P. Krogstrup, C. Sorensen and J. Nygard , *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 516, 2011.
- [11] I. Isakov, M. Panfilova, M. Sourribes, V. Tileli, A. Porter and P. Warburton, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 085707, 2013.
- [12] G. Koblmuller, S. Hertenberger, K. Vizbaras, M. Bichler, F. Bao, J.-P. Zhang and G.

Abstreiter, *Nanotechnology*, vol. 21, p. 365602, 2010.

- [13] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini and F. Martelli, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 275711, 2008.
- [14] G. Cirlin, V. Dubrovskii, Y. Samsonenko, A. Bouravleuv, K. Durose, Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. Kaliteevski, R. Abram and D. Zeze, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035302, 2010.
- [15] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Doblinger, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmüller, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 3848-3854, 2011.
- [16] V. Dubrovskii, G. Cirlin, I. Soshnikov, A. Tonkikh, N. Sibirev, Y. Samsonenko and V. Ustinov, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 205325, 2005.
- [17] V. Dubrovskii, N. Sibirev, J.-C. Harmand and F. Glas, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 235301, 2008.



# Chapitre 4

## Propriétés structurales et optiques des NFs InP auto-catalysés

4.1.	Étude de l'interface NFs InP-SiO <sub>x</sub> /Si.....	139
4.1.1.	Étude de l'interface par MET et DRX.....	139
4.1.2.	Étude par spectroscopie XPS de l'interface entre les gouttelettes d'indium et le substrat de Si(111).....	144
4.2.	Sur la croissance VLS ou non-VLS des NFs d'InP auto-catalysés.....	147
4.3.	Propriétés optiques et structurales des NFs InP auto-catalysés.....	149
4.3.1.	NFs InP avec les conditions de croissance à faible $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$ Torr ( $F_{In}=0,64$ Å/s) .....	149
4.3.1.1.	Avec un rapport $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ : régime « 2D/3D » .....	150
4.3.1.2.	Avec un rapport $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ : régime « cristaux 3D » .....	155
4.3.2.	NFs InP avec les conditions de croissance à forte $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$ Torr ( $F_{In}=2,78$ Å/s) .....	161
4.3.3.	Étude comparative des propriétés optiques des NFs InP auto-catalysés.....	164
4.4.	Conclusion.....	169



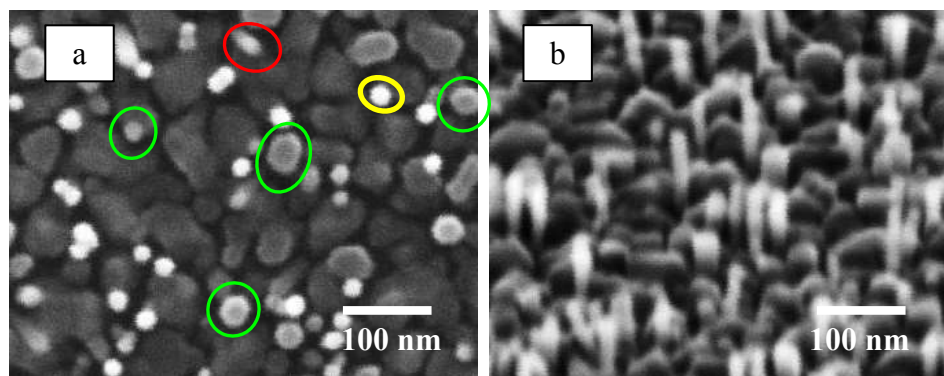
Ce quatrième chapitre porte sur la présentation de résultats expérimentaux relatifs aux propriétés structurales et optiques des NFs InP auto-catalysés sur Si. Nous apporterons d'abord des précisions sur la nucléation des NFs InP au travers de caractérisations d'interfaces par microscopie électronique en transmission (MET), par diffraction de RX (DRX) et par spectroscopie XPS. Nous fournirons ensuite quelques éléments d'information sur la croissance VLS ou non des NFs d'InP auto-catalysés obtenus à partir d'observations par MET de l'extrémité de ces NFs. Enfin, les propriétés structurales et optiques de ces NFs InP seront évaluées respectivement à partir de caractérisations par MET et par photoluminescence (PL). Les caractérisations par MET ont été menées en collaboration avec G. Patriarche-LPN qui a réalisé toutes les images présentées dans ce manuscrit. La caractérisation par DRX a été menée en collaboration avec J. Pénuelas-INL. La caractérisation par spectroscopie XPS a été menée en collaboration avec C. Botella et G. Grenet-INL. Enfin, la caractérisation par PL a été menée en collaboration avec R. Anufriev et N. Chauvin-INL qui ont réalisé l'ensemble des spectres de PL présentés dans ce manuscrit.

### **4.1. Étude de l'interface NFs InP-SiO<sub>x</sub>/Si**

#### **4.1.1. Étude de l'interface par MET et DRX**

Une analyse par MET en coupe transverse de l'interface entre les NFs InP et le substrat SiO<sub>x</sub>/Si(111) a été menée afin d'obtenir des informations sur la nucléation des NFs InP. De manière analogue à l'auto-catalyse des NFs de GaAs sur une surface SiO<sub>2</sub>-Si par EJM, nous avons cherché à savoir si la couche de SiO<sub>x</sub>, présente sur nos surfaces, se faisait aussi percer par les gouttelettes d'indium pour y former des trous et ainsi permettre une relation d'épitaxie entre le NF et le substrat. L'étude a été menée sur l'échantillon C13 réalisé avec des gouttelettes d'indium de  $D_g=17$  nm et avec les mêmes conditions de croissance que celles de E<sub>1</sub> (L<sub>2</sub>) :  $T_c=380^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{In}}(F_{\text{In}})=1,2 \cdot 10^{-6}$  torr ( $2,78 \text{ \AA/s}$ ),  $P_{\text{P2}}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr, avec un rapport  $P_{\text{V}}/P_{\text{III}}=20$  avec lequel les NFs ont donc crû dans un régime « 2D/3D » (type C16). Pour réaliser cette étude, nous avons choisi un temps de croissance court,  $t_c=1$  minute, afin de minimiser l'épaisseur de la couche 2D/3D présente entre les NFs.

La Figure 4.1 montre des images MEB en vue plane et tiltée de l'échantillon C13. Le Tableau 4.1 rassemble les conditions de croissance et les résultats expérimentaux.



**Figure 4.1:** Images MEB (a) en vue plane et (b) tiltée à 30° de l'échantillon C13 ( $t_c=1$  min). Sur la vue plane, mise en évidence de NFs bât. verticaux (cercle jaune), de NFs bât. inclinés (cercle rouge) et de NFs col. verticaux (cercles verts).

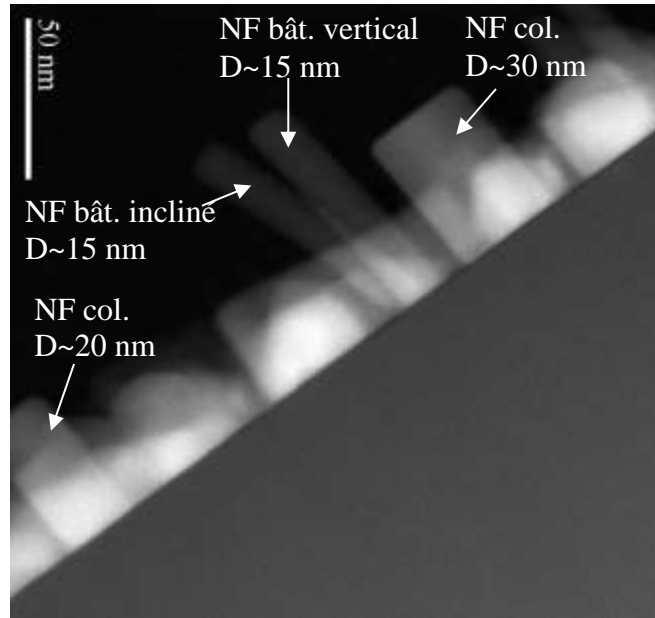
	$P_{In}$ $10^{-6}$ Torr	$F_{In}$ $\text{Å/s}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$P_{P2}$ $10^{-5}$ Torr	$P_V$ $/P_{III}$	$d_{bât.}$ ( $/\mu\text{m}^2$ )	$D_{bât.}$ (nm)	$L_{bât.}$ (nm)	$v_c^{axiale}$ (nm/mn)
C13 $t_c=1$ mn	1,2	2,78 (1,00)	2,4	20	100-120	10-35	65-135	65-135

**Tableau 4.1:** Conditions de croissance et résultats expérimentaux de C13.

Nous pouvons voir sur ces images des NFs bât. verticaux (cercle jaune) et inclinés (cercle rouge) de diamètre compris dans la gamme 10-20 nm. On peut aussi voir des NFs (cercles verts) de diamètre compris dans la gamme 20-35 nm et qui s'apparentent à ce que nous nommons NFs col.. Bien que nous ne puissions plus parler de bimodalité en termes de diamètre, nous continuerons à parler de NFs bât. (de plus petit diamètre car crus à partir de gouttelettes spontanées) et de NFs col. (de plus grand diamètre car crus à partir de gouttelettes préformées) pour cet échantillon (comme pour d'autres étudiés plus loin) réalisé avec des gouttelettes d'indium de diamètre  $D_g=17$  nm. Pour expliquer la gamme des diamètres des NFs col. allant jusqu'à 35 nm, nous pensons que pendant la seconde durant laquelle les gouttelettes spontanées se forment, les gouttelettes préformées doivent voir leur diamètre augmenter de manière non négligeable en raison de la forte pression d'indium avec laquelle la croissance a été réalisée. Le temps de croissance étant très court (1 min), ces NFs col. ne sont pas encore recouverts par la couche 2D/3D et restent encore visibles sur les images MEB.

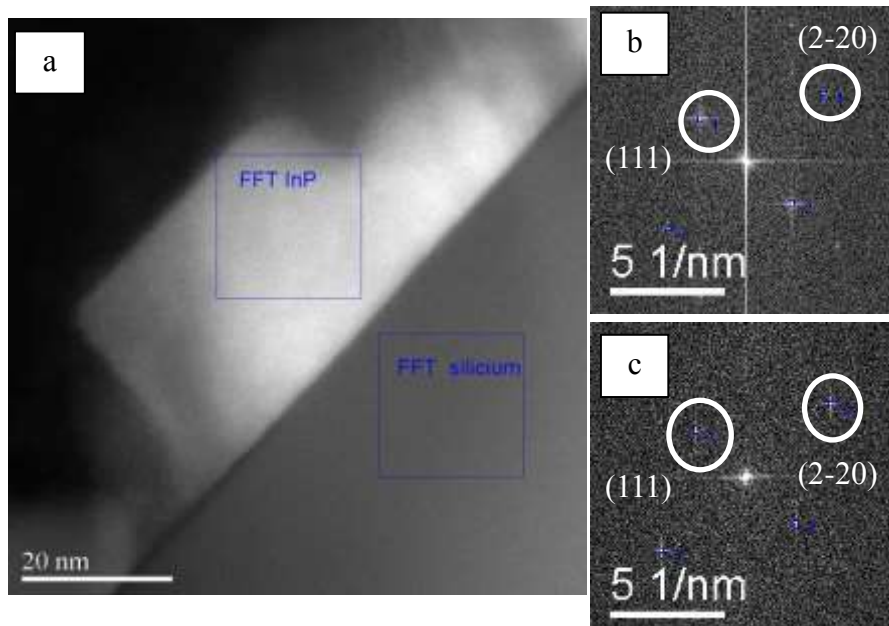
Pour réaliser l'étude de l'interface en coupe transverse, un amincissement (ionique + chimique) a été effectué après avoir déposé une couche de  $\text{SiO}_x$  (résine BCB) sur l'échantillon afin de protéger les NFs durant les étapes d'amincissement. La Figure 4.2 montre une image MET en champ sombre des NFs orientés en axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ , réalisée à partir de la lame.

On y observe des NFs col. et des NFs bât. verticaux et inclinés. On peut aussi observer que la surface de Si(111) reste parfaitement plane et ne semble pas avoir formé d'alliage In-Si comme c'est le cas par exemple des alliages Au-Si qui se forment lorsque de l' Au est déposé sur du Silicium.



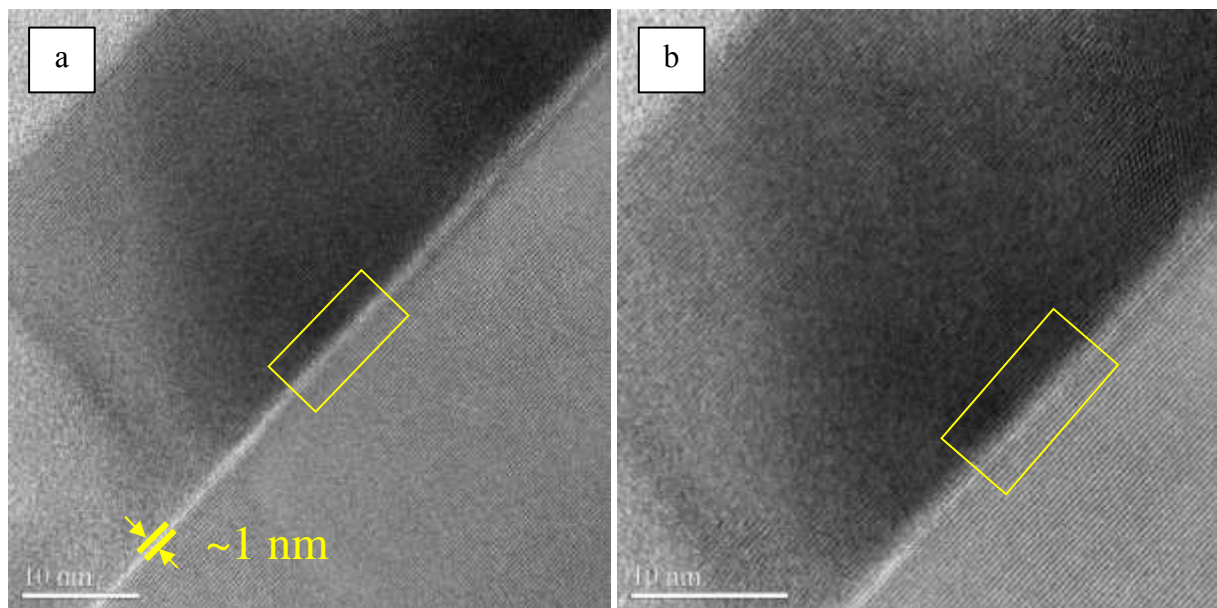
**Figure 4.2:** Image MET réalisée sur la lame amincie de l'échantillon C13, montrant les NFs col. et les NFs bât. verticaux et inclinés. Axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ .

Il a été observé que la plupart des NFs col. étaient verticaux. La Figure 4.3 montre plus spécifiquement un de ces NFs col.. Deux transformées de Fourier (FFT pour Fast Fourier Transform) ont été effectuées sur l'image MET en champ sombre, une sur le NF d'InP et une sur le substrat Si. L'image MET ayant été réalisée selon un axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ , les taches correspondent aux plans (111) et (2-20). On peut aussi en déduire que les NFs sont de structure cubique ZB et avec un axe de croissance [111]. Ces FFTs montrent que ce NF col. est orienté comme le substrat. Les deux sont parfaitement orientés en axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$  montrant ainsi la relation d'épitaxie entre le NF d'InP et le substrat de Si.



**Figure 4.3:** (a) Image MET d'un NF InP col.. En bleu, les zones où ont été réalisées les FFTs. (b) et (c) FFTs de la zone du NF d'InP et du substrat Si. Axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ .

L'image MET à haute résolution (HR) en champ clair de la Figure 4.4 montre plus spécifiquement l'interface de ce NF col. avec le substrat de Si(111).

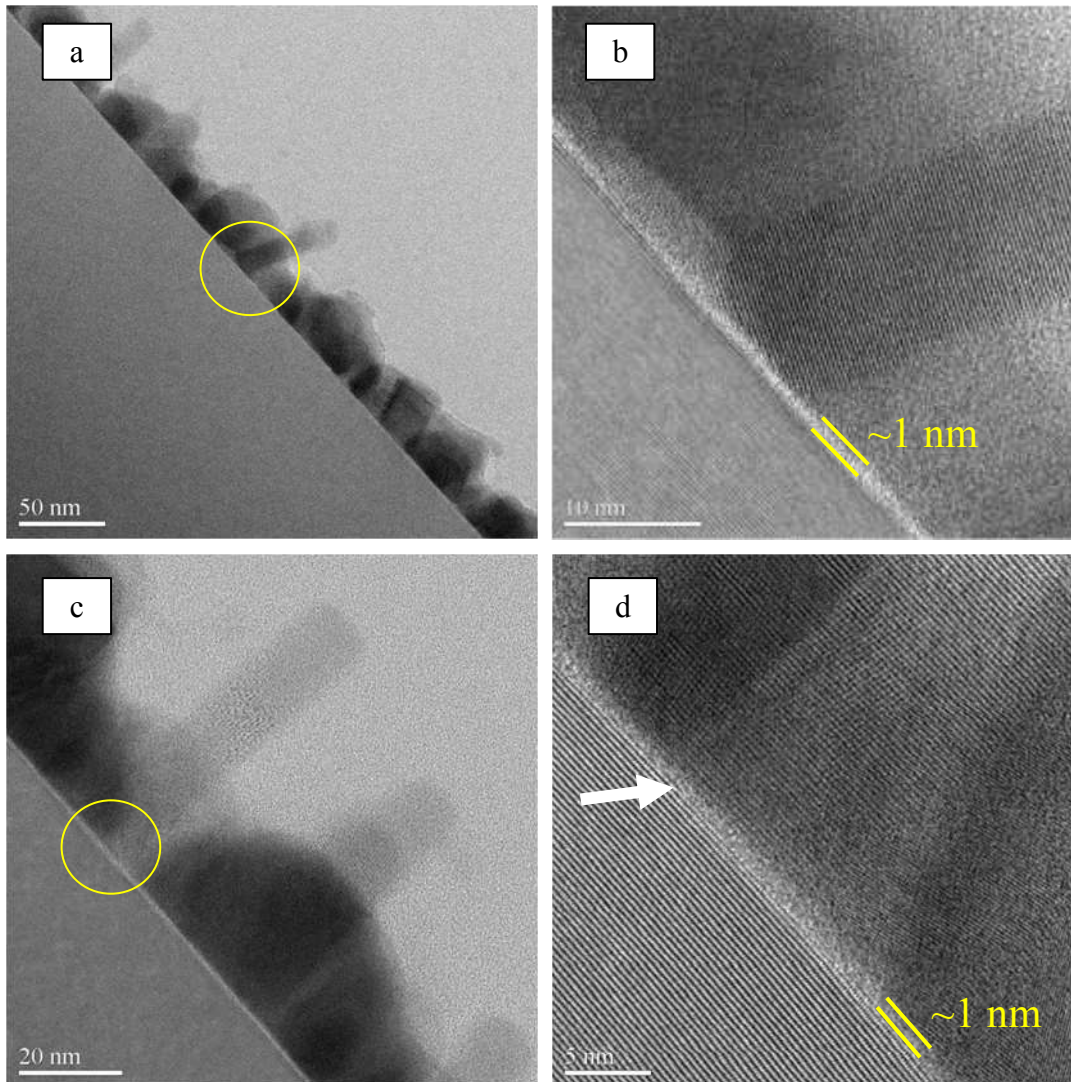


**Figure 4.4:** (a) et (b) Images MET à haute résolution (HR) de l'interface entre un NF d'InP col. et le substrat de Si(111). Axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ .

La couche de  $\text{SiO}_x$  d'une épaisseur voisine de 1 nm est bien mise en évidence sur la Figure 4.4-a. L'image plus agrandie (Figure 4.4-b) de l'interface qui montre une continuité entre les plans cristallins du Si et du NF d'InP laisse supposer que la couche de  $\text{SiO}_x$  a bien été réduite

par l'indium et qu'elle a donc bien été percée pour conduire à la relation d'épitaxie entre le NF col. et le substrat de Si.

Pour ce qui concerne les NFs d'InP bât., l'analyse des images MET-HR a montré qu'ils étaient aussi de structure ZB avec un axe de croissance [111]. Nous avons pu imager leur interface avec la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  dans les deux cas : soit d'un NF vertical et, soit d'un NF incliné (Figure 4.5).

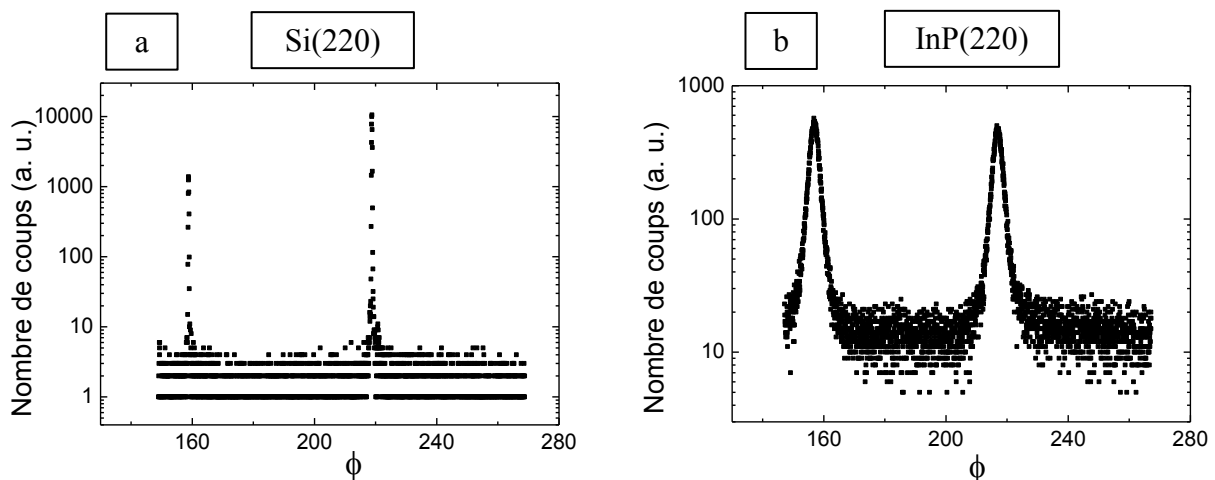


**Figure 4.5:** Images MET et MET-HR: (a) et (b) d'un NF d'InP bât. incliné et (c) et (d) d'un NF d'InP bât. vertical. Axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ .

À nouveau, une couche d'environ 1 nm de  $\text{SiO}_x$  est mise en évidence à la surface du substrat de Si(111). Pour le NF incliné, cette couche de  $\text{SiO}_x$  ne semble pas avoir été percée à l'endroit du NF (Figure 4.5-b). Ce dernier n'est pas en relation d'épitaxie avec la surface de Si(111) et ne croît pas verticalement. Au contraire, pour le NF vertical, il semble que l'on puisse voir une continuité des plans cristallins (flèche blanche sur la Figure 4.5-d) indiquant que la

couche de  $\text{SiO}_x$  a été percée pour conduire à la relation d'épitaxie entre le NF et le Si et ainsi à la verticalité du NF.

Afin de confirmer la relation d'épitaxie existante entre les NFs d'InP de structure ZB et le substrat de Si(111), une analyse par Diffraction de Rayons X (DRX) a été réalisée à l'INL sur l'échantillon A<sub>3</sub>, analogue à l'échantillon C13 en terme de conditions de croissance (voir Tableau 3.3 et Figure 3.23-360°C). Premièrement, nous avons fixé l'angle de Bragg dans le plan (incidence et émergence rasante), à un angle  $2\theta=47,3^\circ$ , ce qui correspond aux plans (220) du substrat Si de structure ZB. Une rotation du substrat dans le plan (suivant l'angle azimutal appelé  $\phi$ ) a ensuite été effectuée. Elle a montré (Figure 4.6-a) une série de pics séparés de  $60^\circ$  en accord avec la symétrie cubique du Si(111). Dans un deuxième temps, le même type de mesure a été effectué pour un angle de Bragg correspondant aux plans (220) des NFs InP de structure ZB (soit un angle  $2\theta=43,65^\circ$ ). Dans les conditions de Bragg, la diffraction des plans (220) des NFs InP révèle aussi une symétrie d'ordre 6 pour des angles identiques à ceux des plans (220) du substrat Si (Figure 4.6-b). L'alignement des pics observés sur les Figures 4.6-a et -b confirme que les NFs d'InP sont en relation d'épitaxie avec le substrat Si(111).



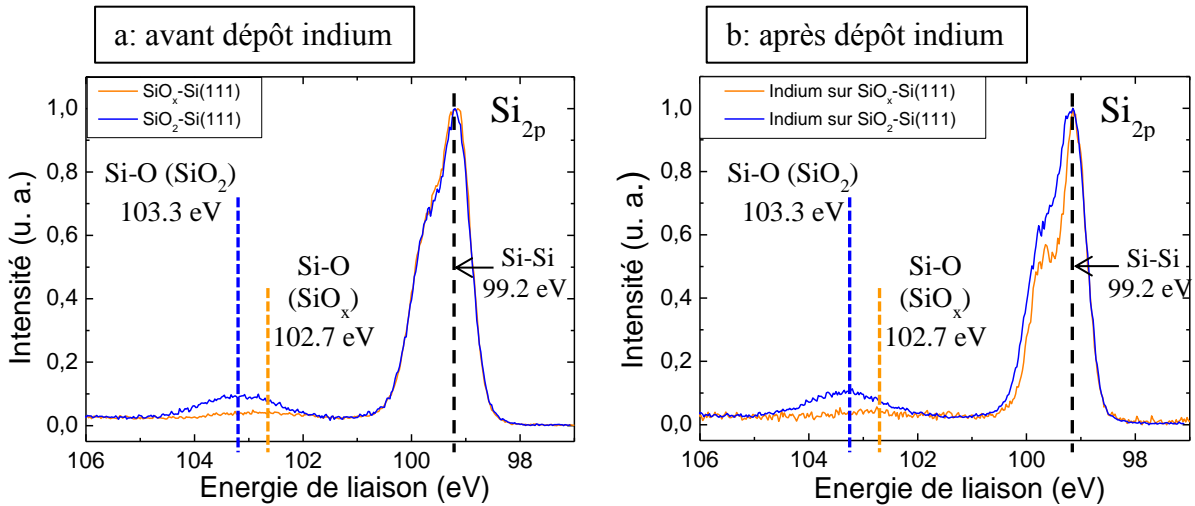
**Figure 4.6:** (a) et (b) Scan de Bragg respectivement des plans Si(220) et InP (220) obtenus par DRX.

#### 4.1.2. Étude par spectroscopie XPS de l'interface entre les gouttelettes d'indium et le substrat de Si(111)

Pour compléter l'étude sur la formation de cette interface, nous avons étudié par spectroscopie XPS la réactivité de l'indium avec la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . En comparaison, la réactivité de l'indium avec la surface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  des substrats épi-ready a aussi été étudiée. Pour cette étude,

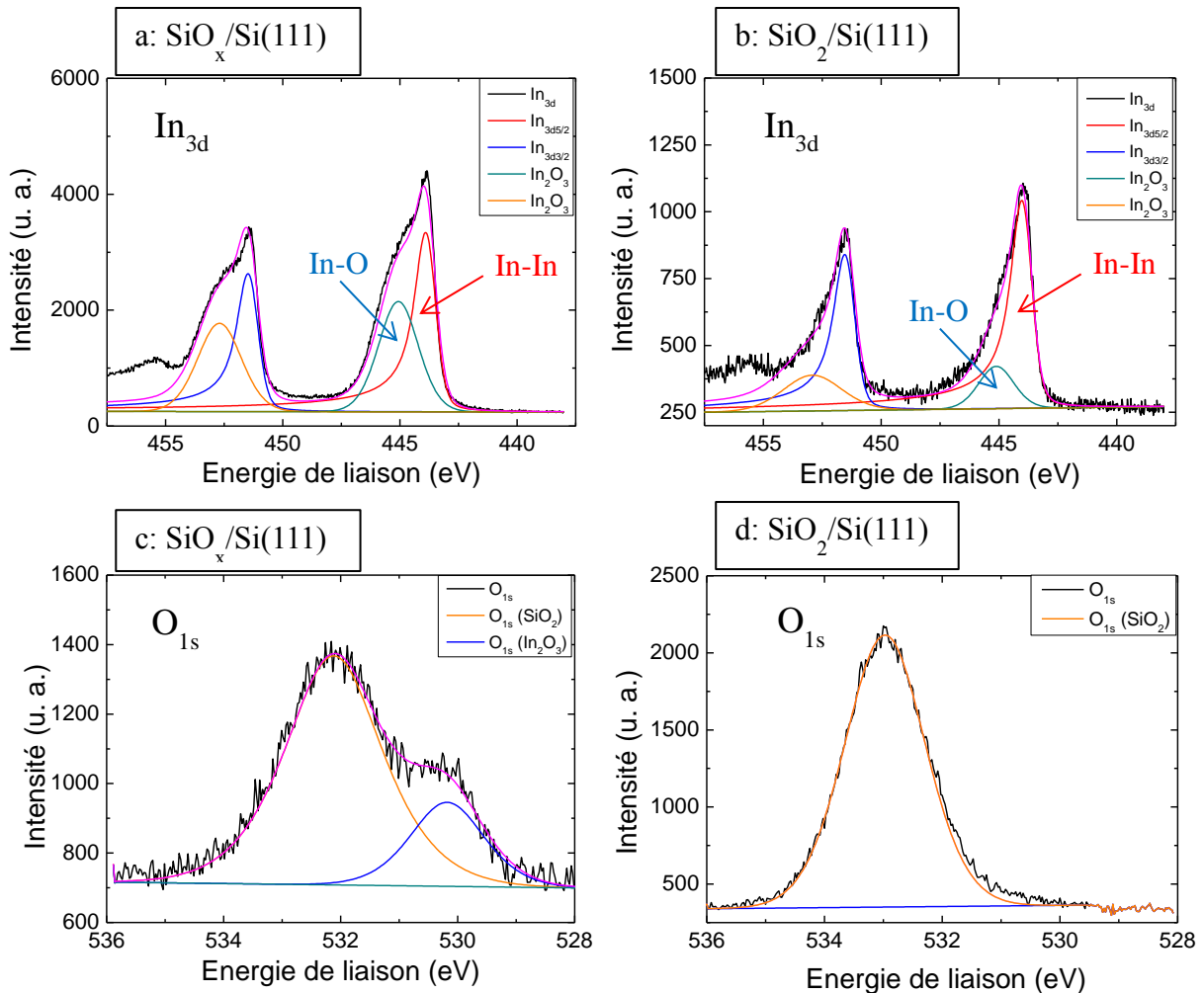
nous avons déposé 6 MC d'indium sur ces deux surfaces dans les conditions de formation des gouttelettes d'indium : 420°C à 0,2 MC/s. Nous avons suivi les niveaux de cœur  $\text{Si}_{2p}$ ,  $\text{O}_{1s}$  avant et après le dépôt de l'indium, ainsi que l' $\text{In}_{3d}$  après le dépôt d'indium.

La Figure 4.7-a-b montre que la composante oxyde de  $\text{Si}_{2p}$  respectivement à 102,7 eV et 103,3 eV pour les surfaces  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiO}_2$  ne sont pas modifiées après le dépôt d'indium, ce qui indique que ces couches d'oxyde sont toujours présentes.



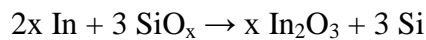
**Figure 4.7:** Spectres XPS des niveaux de cœur  $\text{Si}_{2p}$  pour les surfaces  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  et  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  (a) avant dépôt d'indium ; (b) après dépôt d'indium. Angle de détection  $\theta=90^\circ$ .

La Figure 4-8-a-b-c-d montre les spectres des niveaux de cœur  $\text{In}_{3d}$  ( $\text{In}_{3d3/2}$  et  $\text{In}_{3d5/2}$ ) et  $\text{O}_{1s}$  après le dépôt d'indium sur les deux surfaces. Sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , la largeur du pic expérimental de l' $\text{In}_{3d5/2}$  à 443,85 eV ne peut s'expliquer par la seule composante de l'indium métallique In-In. Une seconde composante à 445,15 eV est nécessaire pour « fiter » le pic expérimental par (utilisation du logiciel CASAXPS). Cette composante a été attribuée à un oxyde d'indium  $\text{In}_y\text{O}_x$ . Cette composante est aussi présente pour l' $\text{In}_{3d}$  sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mais son intensité est plus faible. Pour ce qui concerne le spectre  $\text{O}_{1s}$ , deux composantes sont observées sur  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . Une première, la plus intense, à 532,1 eV et une deuxième, plus faible, à 530,5 eV. Nous pensons là aussi que cette deuxième composante peut être attribuée à des liaisons In-O d'un oxyde d'indium  $\text{In}_y\text{O}_x$ . La différence d'énergie entre cette énergie de 530,5 eV de l' $\text{O}_{1s}$  de  $\text{In}_y\text{O}_x$  et l'énergie de 445,15 eV de l' $\text{In}_{3d5/2}$  de  $\text{In}_y\text{O}_x$  qui est égale à 85,35 eV est celle qui est référencée pour l'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  [1]. Cette deuxième composante n'est pas présente (ou alors de très faible intensité) sur le pic  $\text{O}_{1s}$  dans le cas du dépôt d'indium sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



**Figure 4.8:** Spectres XPS des niveaux de cœur In<sub>3d</sub> et O<sub>1s</sub> pour les surfaces : (a) et (c) SiO<sub>x</sub>/Si(111) et ; (b) et (d) SiO<sub>2</sub>/Si(111). Angle de détection θ=90°.

La présence de cet oxyde d'indium sur SiO<sub>x</sub>/Si peut laisser penser à une réaction d'oxydo-réduction du type :

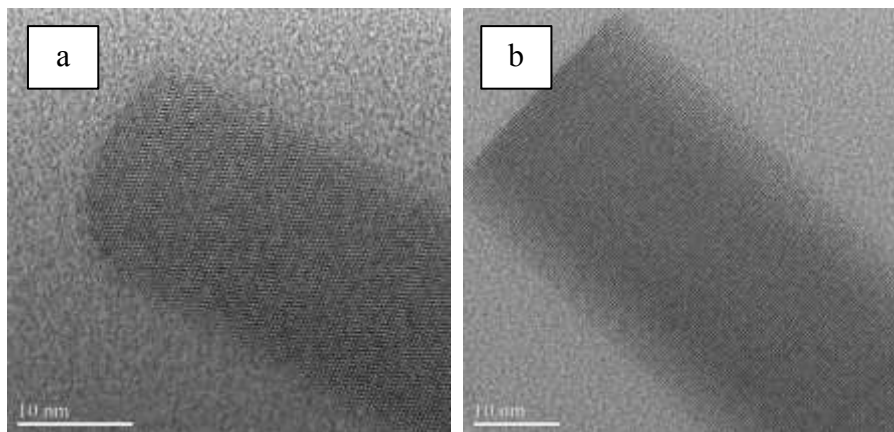


Une telle réaction avec SiO<sub>2</sub> serait thermodynamiquement défavorable au regard des enthalpies de formation ΔH<sub>f</sub> de SiO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivement de -877 kJ/mol et -928 kJ/mole, en conduisant à une enthalpie positive de la réaction ΔH<sub>R</sub>=775 kJ/mole. Ce type de réaction peut cependant être envisagé avec un sous-oxyde de silicium SiO<sub>x</sub> d'énergie de formation naturellement plus faible. On pourrait alors comprendre qu'un oxyde fin SiO<sub>x</sub> puisse être percé par l'indium pour qu'il puisse alors aller au contact du Si pour permettre la relation d'épitaxie entre les NFs d'InP et cette surface de Si(111). Par comparaison, c'est la non-réduction de la couche de SiO<sub>2</sub> des substrats de Si épi-ready par l'indium qui ne permettrait pas son perçage et conduirait à la croissance de NFs d'InP sans relation d'épitaxie avec le Si

et à l'orientation aléatoire des NFs. Il faut cependant ici noter que l'observation de l'oxyde d'indium de type  $\text{In}_2\text{O}_3$  montre que celui-ci, à la différence de l'oxyde de gallium  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mentionné dans le même type de réaction entre le gallium et  $\text{SiO}_2$  [2] [3] et qui lui est volatile aux températures de croissance auto-catalysées des NFs de GaAs sur  $\text{SiO}_2$ -Si, n'est pas volatile à la température de formation des gouttelettes d'indium ou de croissance des NFs d'InP ( $\sim 380^\circ\text{C}$ - $420^\circ\text{C}$ ). Sa présence autour ou dans les gouttelettes d'indium peut être une des raisons à prendre en compte pour expliquer les difficultés rencontrées dans la croissance auto-catalysée des NFs d'InP sur Si.

#### 4.2. Sur la croissance VLS ou non-VLS des NFs d'InP auto-catalysés

Au regard des observations MET (et aussi des observations MEB) des NFs d'InP réalisées dans cette étude, qui ne montraient jamais de gouttelettes d'indium à l'extrémité des NFs (Figure 4.9), nous nous sommes naturellement interrogés sur la réalité de la croissance VLS auto-catalysée de ces NFs et s'il ne fallait pas plutôt parler de croissance sans catalyseur comme il est souvent reporté pour les NFs d'InAs obtenus par EJM-VLS.



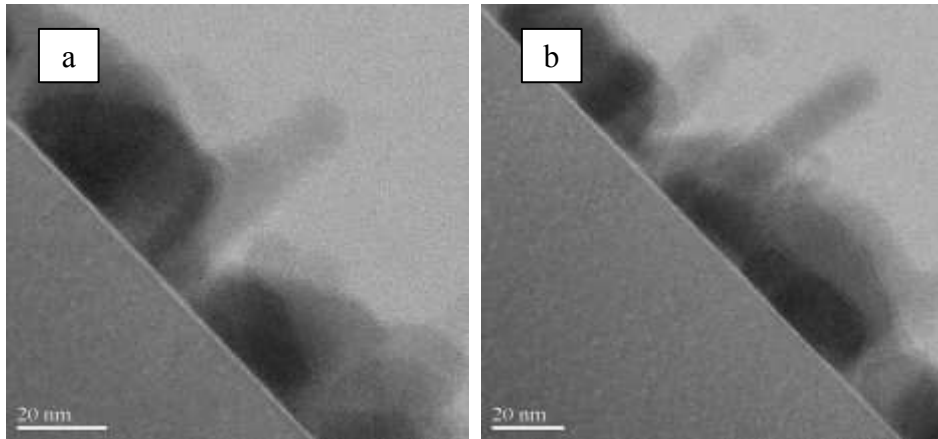
**Figure 4.9:** Images MET-HR montrant les extrémités typiques : (a) des NFs bât. et (b) des NFs col. d'InP. Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

Pour savoir si ces gouttelettes étaient consommées à la fin de croissance, lors du refroidissement des NFs sous phosphore, nous avons réalisé des refroidissements en coupant le flux de phosphore. Aucune gouttelette n'ayant été observée avec cette procédure, il pouvait être conclu que les gouttelettes d'indium n'intervenaient pas dans la croissance des NFs d'InP. Cependant, cette procédure n'a été effectuée que pour des NFs dont le temps de croissance était de 5 mn et ce résultat n'est donc peut-être pas significatif au regard des résultats obtenus en fonction du temps de croissance (voir Figure 3.32 et ci-après le commentaire sur l'influence du temps de croissance).

Par ailleurs, de nombreux résultats de cette étude indiquent que les gouttelettes d'indium semblent bien être à l'origine de la croissance des NFs d'InP sur Si et que l'on peut bien parler de croissance auto-catalysée dans certains cas et au moins pendant un certain temps. Ces résultats sont les suivants :

- il est nécessaire de former des gouttelettes d'indium au préalable à la croissance des NFs d'InP. Sans cette étape aucune croissance de NFs n'a été observée,
- la corrélation entre le diamètre des gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=38$  nm et le diamètre des NFs col. de la distribution bimodale obtenue dans ces conditions,
- de la même manière, la corrélation entre le diamètre des gouttelettes préformées de  $D_g=17$  nm et celui des NFs bât. de plus grand diamètre de la distribution monomodale obtenue dans ces conditions.
- la corrélation entre la densité des gouttelettes et celle des NFs bât. observée sur les Figures 3.32-a et 3.32-d,
- les évolutions avec  $P_{P_2}$  de la densité, de la longueur et du diamètre des NFs col. fabriqués avec les gouttelettes de  $D_g=38$  nm (voir Figures 3.20-b et 3.21-a-b) avec la mise en évidence d'une pression critique  $P_{P_2}^{c1} \sim 4 \cdot 10^{-6}$  Torr. Ces évolutions sont en effet comparables à celles qui sont observées pour les NFs de GaAs auto-catalysés [4] pour lesquels une pression critique d'arsenic est aussi mise en évidence pour un passage d'un mode de croissance VLS à un mode non-VLS. Par analogie, les NFs col. de diamètre relativement élevé (34 à 60 nm) seraient initiés, soit en mode VLS en-dessous de cette pression  $P_{P_2}$  critique, soit en mode non-VLS au-dessus de celle-ci. Ces évolutions qui ne sont pas observées pour les NFs bât. de diamètre relativement petit (10 à 30 nm) indiqueraient qu'ils croitraient au moins pendant un temps de 3 à 5 minutes en mode VLS, et ce quelle que soit  $P_{P_2}$ .

Cette hypothèse semble être confirmée au regard des images MET de certains des NFs bât. de l'échantillon C13 crus avec 1 mn de croissance (Figure 4.10) sur lesquelles il apparaît que leur extrémité soit arrondie. Cela peut laisser supposer qu'il y a eu la présence d'une gouttelette à leur extrémité et que cet échantillon ayant été refroidi sous phosphore, cette gouttelette a pu se transformer en InP au cours de ce refroidissement.



**Figure 4.10:** Images MET de NFs de C13 montrant l'extrémité arrondie de ces NFs. Axe de zone  $\langle 11-2 \rangle$ .

Il ressort de ces observations et commentaires que si les NFs d'InP de petits diamètres peuvent, avec des conditions de croissance adaptées, croître en mode VLS pendant quelques minutes, nous n'avons cependant pas trouvé les conditions de croissance permettant de poursuivre leur croissance en mode VLS.

### 4.3. Propriétés optiques et structurales des NFs InP auto-catalysés

Des caractérisations optiques par PL à 14 K et structurales par MET ont été réalisés sur des NFs InP ayant été obtenus avec deux conditions de croissance représentatives :

- 1) à faible  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ ) et des  $P_{P2}$  conduisant soit au régime de croissance « 2D/3D » avec des faibles  $P_{P2}$  ( $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ ) (type C4), soit au régime de croissance « cristaux 3D » avec fortes  $P_{P2}$  (rapport  $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ ) (type C6).
- 2) à forte  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $F_{In}=2,78 \text{ \AA/s}$ ) et des  $P_{P2}$  conduisant à un régime de croissance « 2D/3D » quelle que soit  $P_{P2}$  ( $P_V/P_{III}$  toujours  $< (P_V/P_{III})^c$ ) (type C16).

#### 4.3.1. NFs InP avec les conditions de croissance à faible $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$ Torr ( $F_{In}=0,64 \text{ \AA/s}$ )

Pour la condition faible  $P_{In}$ , nous avons étudié l'influence de  $P_{P2}$  et donc du rapport  $P_V/P_{III}$ . Pour cela, nous avons étudié :

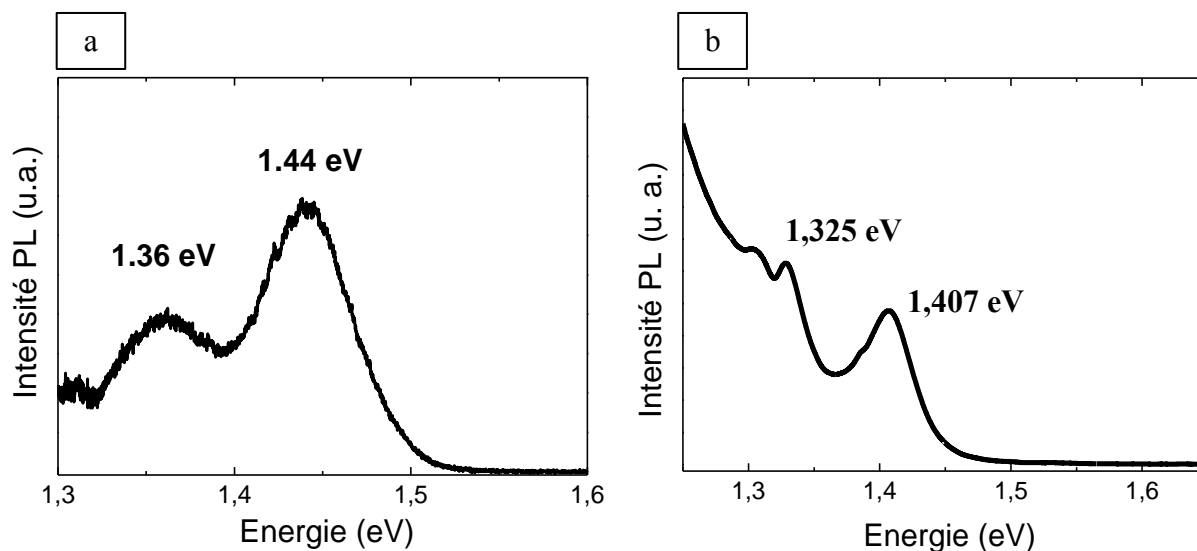
- i) les NFs des échantillons  $F_2$  et  $G_2$  (voir Tableau 3.2) réalisés avec un rapport  $P_V/P_{III}$ , respectivement de 20 et 30, et donc inférieur au rapport critique  $(P_V/P_{III})^c \sim 40$  tel que défini dans le paragraphe 3.2.2.1. Ces NFs ont été obtenus avec des gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=38 \text{ nm}$ . Nous avons aussi étudié les NFs de l'échantillon

C4, réalisé avec un rapport  $P_V/P_{III}=30$  (aussi inférieur au rapport  $P_V/P_{III}$  critique), et avec des gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=17$  nm. Ces NFs sont de type C4.

- ii) Les NFs des échantillons C6 et C9 réalisés avec un rapport  $P_V/P_{III}$ , respectivement de 43 et 72, et donc supérieur au rapport  $P_V/P_{III}$  critique. Les NFs ont été obtenus avec des gouttelettes d'indium préformées de  $D_g=17$  nm. Ces NFs sont de type C16.

#### 4.3.1.1. Avec un rapport $P_V/P_{III} < (P_V/P_{III})^c$ : régime « 2D/3D »

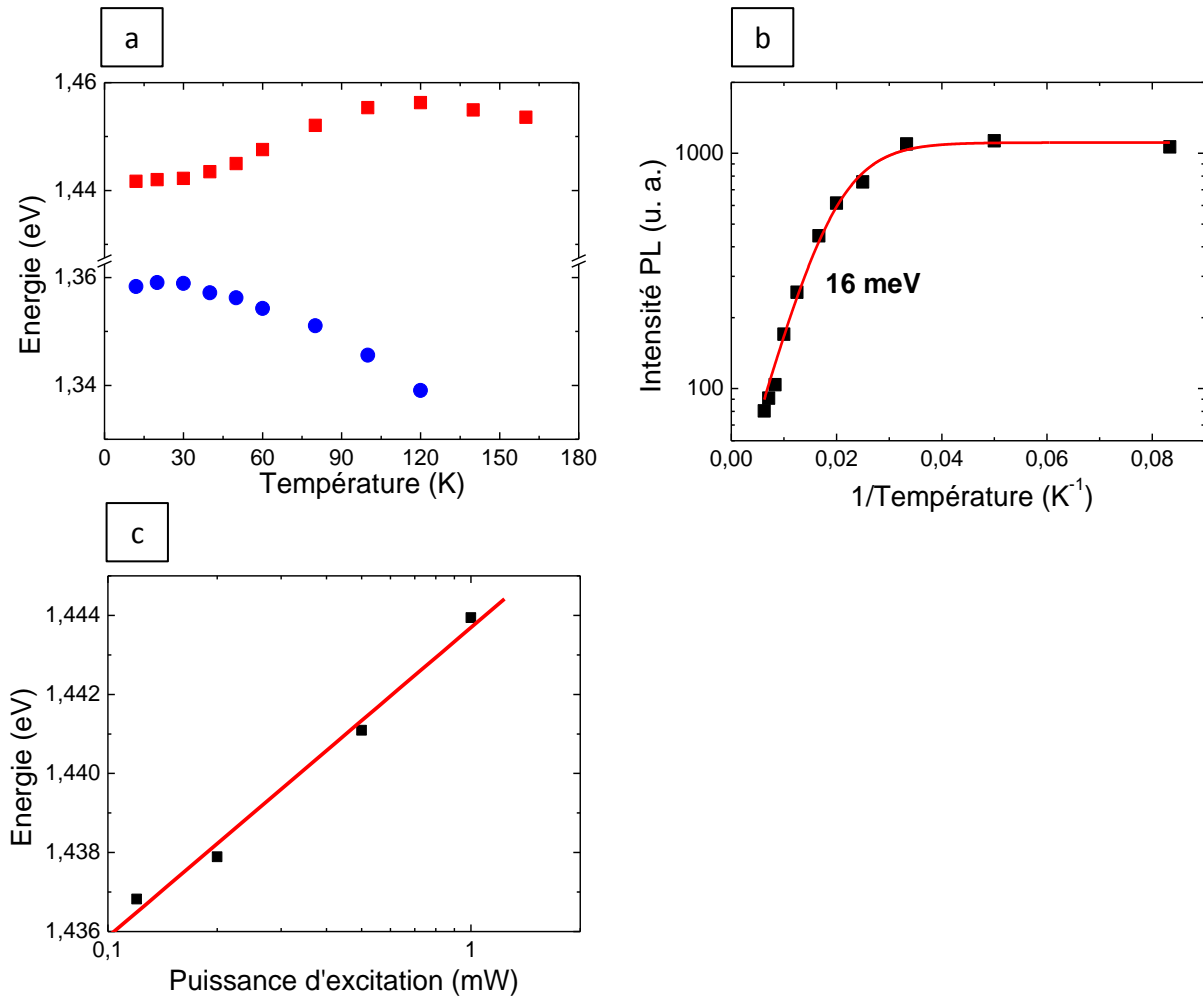
La Figure 4.11-a montre un spectre PL à 14 K de l'échantillon F<sub>2</sub> (l'échantillon G<sub>2</sub> n'a pas pu être étudié par PL car il avait été envoyé pour une caractérisation MET avant que cette étude par PL ait été réalisée). Sur le spectre de l'échantillon F<sub>2</sub>, on observe un premier pic à 1,44 eV et un deuxième pic à 1,36 eV. Ces pics ne correspondent pas à ceux observés pour la seule couche 2D/3D (Figure 4.11-b).



**Figure 4.11:** (a) Spectre PL à 14 K caractéristique de l'échantillon F<sub>2</sub>, (b) Spectre PL à 14 K d'une couche 2D/3D d'InP.

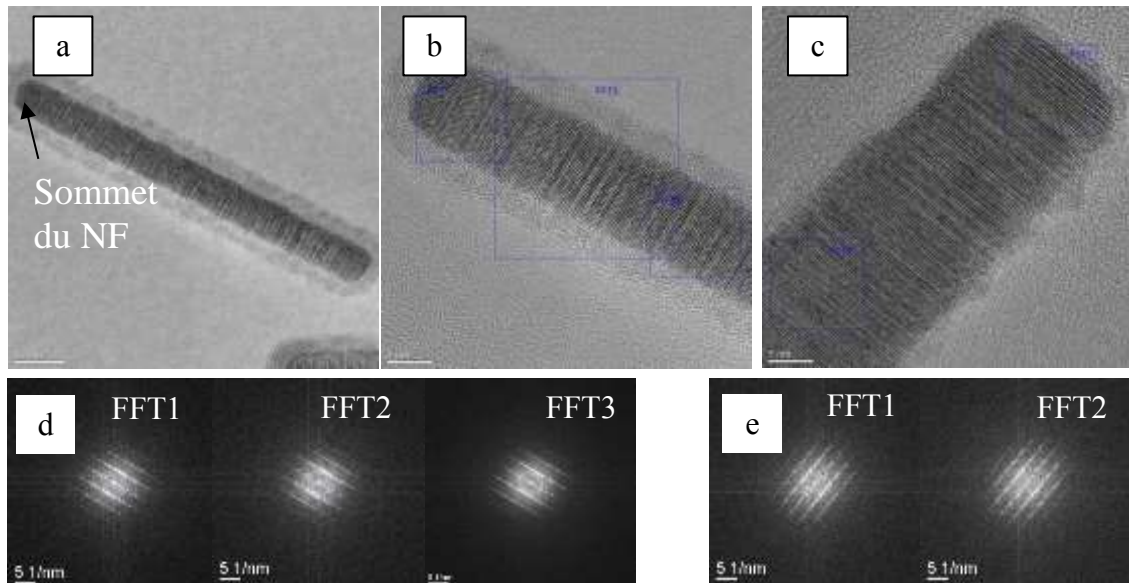
Nous avons étudié le comportement en température de ces deux pics (Figure 4.12-a). Il est difficile d'identifier l'origine du pic à 1,36 eV dont il est difficile de localiser le maximum au-dessus de 120 K. Nous l'avons attribué à un pic de défaut dans les NFs InP. L'évolution du pic à 1,44 eV avec la température est surprenante mais a déjà été observée dans des super-réseaux de type II. Comme expliqué par M. Heiss et al pour les NFs GaAs [5], un tel super-réseau de type II peut être attendu de l'empilement de phases ZB et Wz observé dans ces NFs InP auto-catalysés. L'intensité de ce pic diminue d'un facteur 10 entre 12 K et 120 K (Figure 4.12-b). On peut en extraire une énergie d'activation de 16 meV dont la signification physique reste à déterminer. La Figure 4.12-c montre le décalage d'environ 8 meV/décade de l'énergie

de ce pic vers les hautes énergies lorsque l'on augmente la puissance d'excitation. Ce décalage est compatible avec un super-réseau de type II.



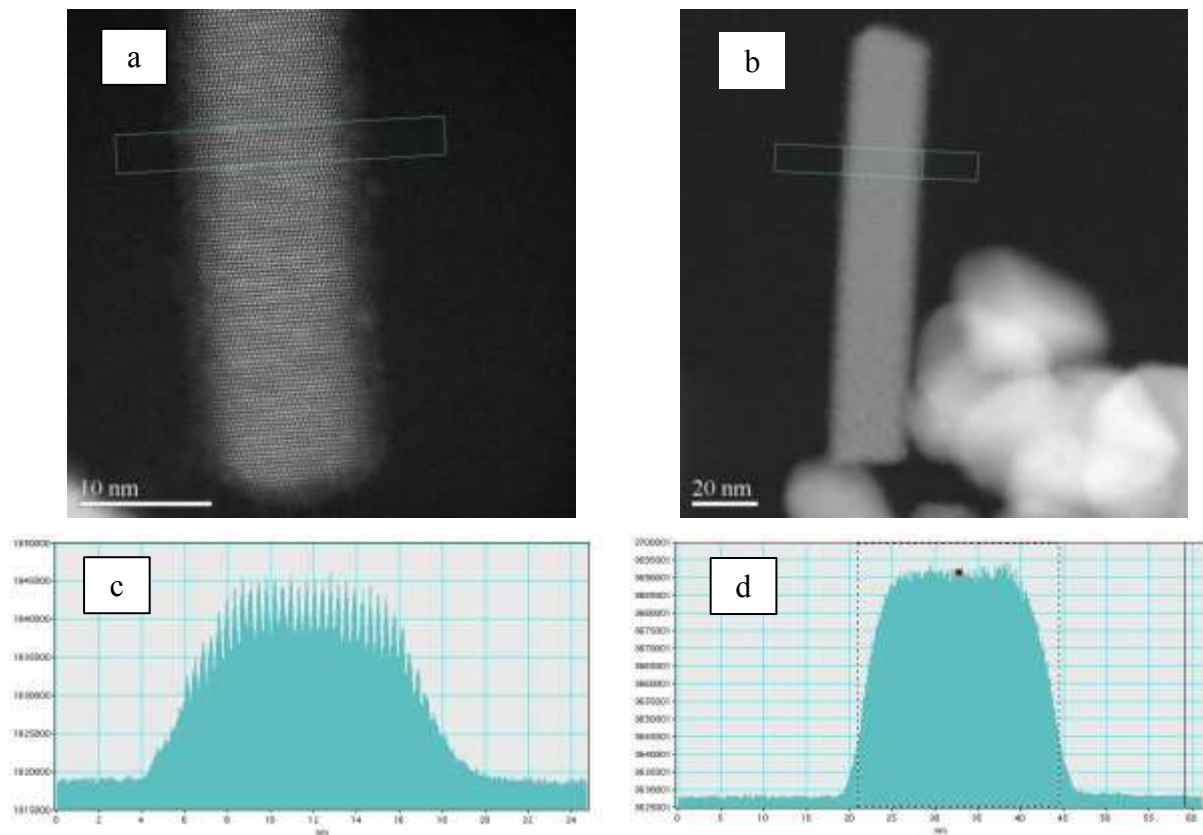
**Figure 4.12:** Spectres PL (a) montrant la dépendance en température de l'énergie associée aux deux pics (b) montrant la réduction en intensité du pic à 1,44 eV en fonction de la température (c) indiquant un décalage en énergie de 8 meV/décade en fonction de la puissance d'excitation.

La Figure 4.13 montre des images MET HR réalisées selon l'axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$  de NFs bât. de l'échantillon F<sub>2</sub> et les FFT réalisées sur ces images. Celles-ci montrent que les NFs sont parfaitement en axe de zone et qu'ils sont de structure cubique ZB micro-maclés avec un axe de croissance [111]. Les images MET-HR montrent aussi qu'ils présentent de nombreux défauts structuraux tels que des fautes d'empilements (FE) et des micro-macles. La succession aléatoire de segments cubiques et hexagonaux est responsable des trainées de diffusion observées sur les FFTs. Ces trainées de diffusion sont alignées selon l'axe de croissance et indiquent un mélange de phases désordonné.



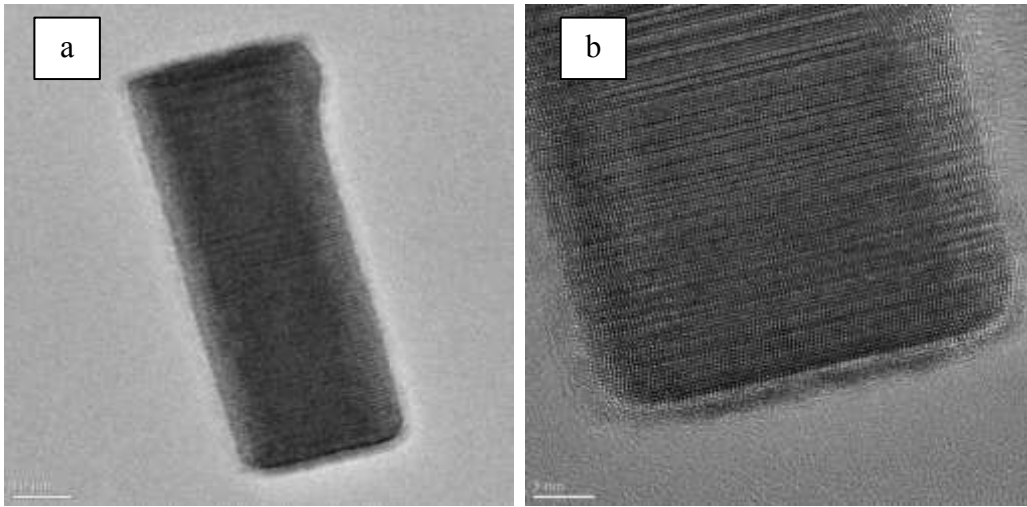
**Figure 4.13:** (a)-(b)-(c) Images MET-HR de NFs InP bât. de l'échantillon F<sub>2</sub>. En bleu, les zones où ont été réalisées les FFTs. (d)-(e) FFTs des zones encadrées respectivement de (b) et de (c). Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

Les profils extraits des images HAADF-STEM (pour High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy) (Figure 4.14) réalisées selon l'axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ , montrent que les NFs de section hexagonale possèdent des facettes de type  $\{110\}$ .



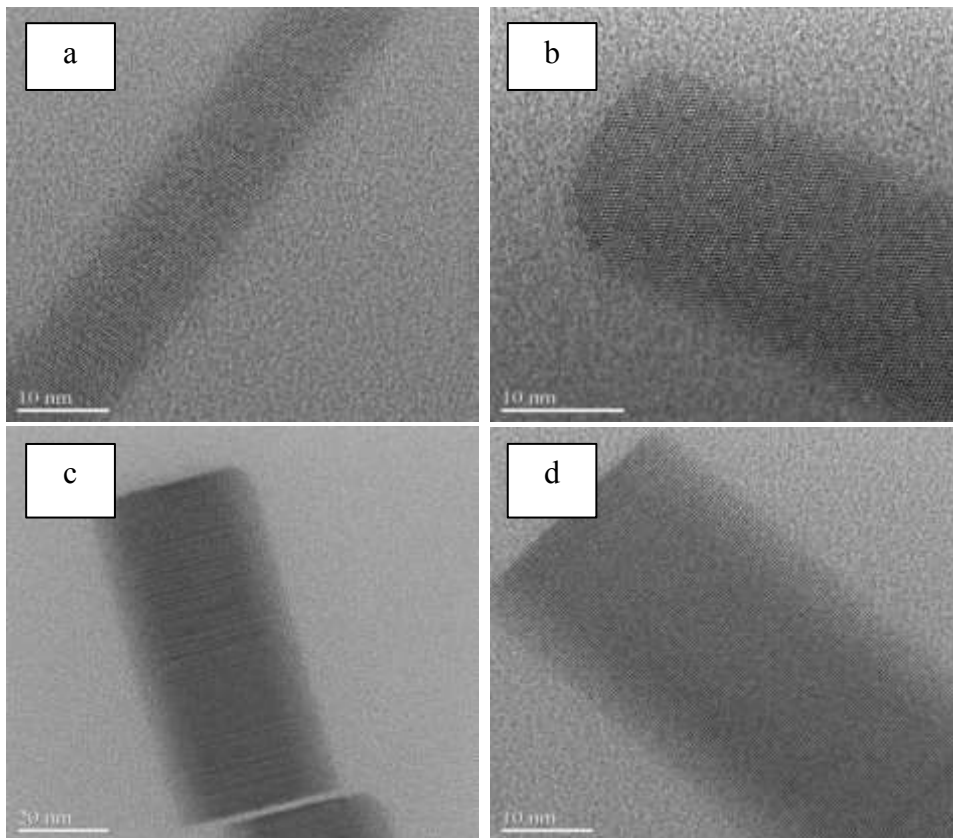
**Figure 4.14:** (a) et (b) Images HAADF-STEM de NFs InP bât. de l'échantillon F<sub>2</sub>, (c) et (d) Profils HAADF respectivement de (a) et (b). Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

Les mêmes défauts structuraux (FE, micro-macles) sont observés dans les NFs col. de l'échantillon F<sub>2</sub> (Figure 4.15).



**Figure 4.15:** Images MET-HR de NFs InP col. de l'échantillon F<sub>2</sub>.

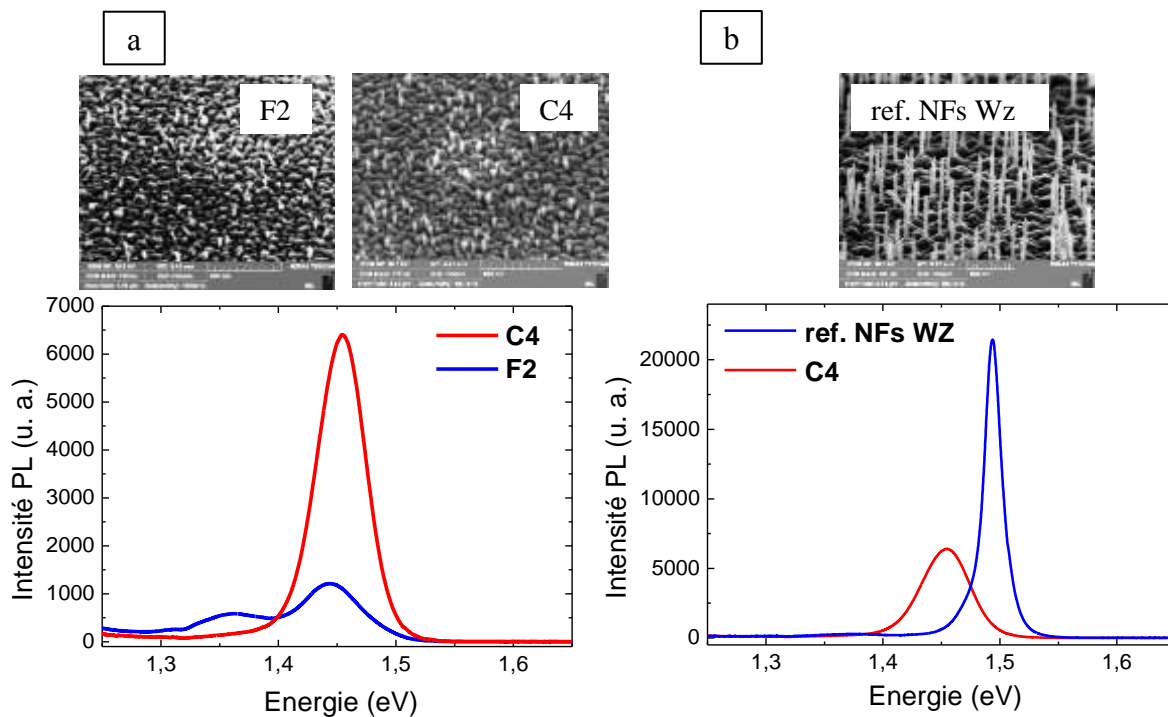
Les images MET-HR des NFs bât. et NFs col. de l'échantillon G<sub>2</sub> (Figure 4.16), réalisé avec un rapport  $P_V/P_{III}=30$ , montrent qu'ils présentent les mêmes défauts structuraux, en densité cependant légèrement inférieure.



**Figure 4.16:** Images MET-HR : (a)-(b) de NFs InP bât. et (c)-(d) de NFs col. de l'échantillon G<sub>2</sub>. Axe de zone <1-10>.

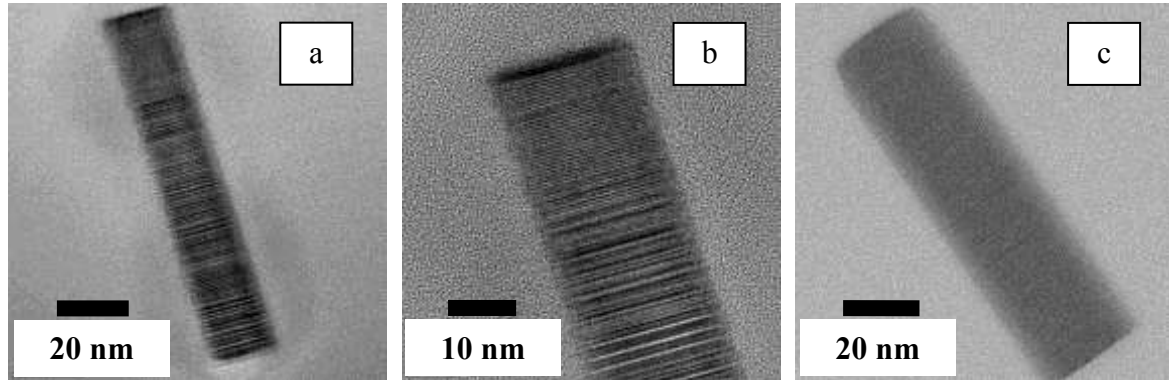
Ces propriétés structurales, et en particulier le très grand nombre de FE et micro-macles présentes dans ces NFs, peuvent bien expliquer le comportement de PL de l'échantillon F2 que nous avons associé à celui d'un super-réseau Wz/ZB de type II.

La Figure 4.17 montre le spectre de PL à 14 K de l'échantillon C4 réalisé avec des gouttelettes d'In de  $D_g=17$  nm. Il est comparé (Figure 4.17-a) au spectre de l'échantillon F2. Un seul pic, plus intense à 1,45 eV que ceux de l'échantillon F2, est observé pour l'échantillon C4. Il est associé aux NFs InP col. (crus à partir des gouttelettes préformées) et bât. (crus à partir des gouttelettes spontanées) de C4. La distribution en diamètre de cette « bimodalité » étant moins étendue, on peut penser qu'elle ne donne lieu qu'à un seul pic. Cette explication pourrait induire que les deux pics à 1,36 eV et 1,44 eV observés pour F2 pourraient être issus respectivement des NFs d'InP col. et bât. de diamètres différents. Sur la Figure 4.17-b, l'intensité de PL est comparée avec celle des NFs InP Wz catalysés Au-In (avec  $P_{P2}=2.4 \cdot 10^{-5}$  Torr) mesurés dans les mêmes conditions. Les caractéristiques de ces NFs Wz sont les suivantes :  $d=5-10/\mu\text{m}^2$ ,  $D=30-35$  nm,  $L=360-380$  nm,  $t_c=9$  min. Elles peuvent être comparées à celles des NFs bât. de C4 :  $d=40-60/\mu\text{m}^2$ ,  $D=15-25$  nm,  $L=60-130$  nm. On observe donc que le pic de C4 est moins intense et plus large (FWHM~50 meV) que celui des NFs Wz (FWHM~20 meV) mais son intensité reste cependant relativement élevée.



**Figure 4.17:** (a) Spectre PL à 14 K de l'échantillon C4 comparé à celui de l'échantillon F2. Les images MEB de ces échantillons sont rappelées en insert. (b) Même spectre à 14 K comparé à celui des NFs Wz (référence). L'image MEB de ces NFs est aussi montrée en insert.

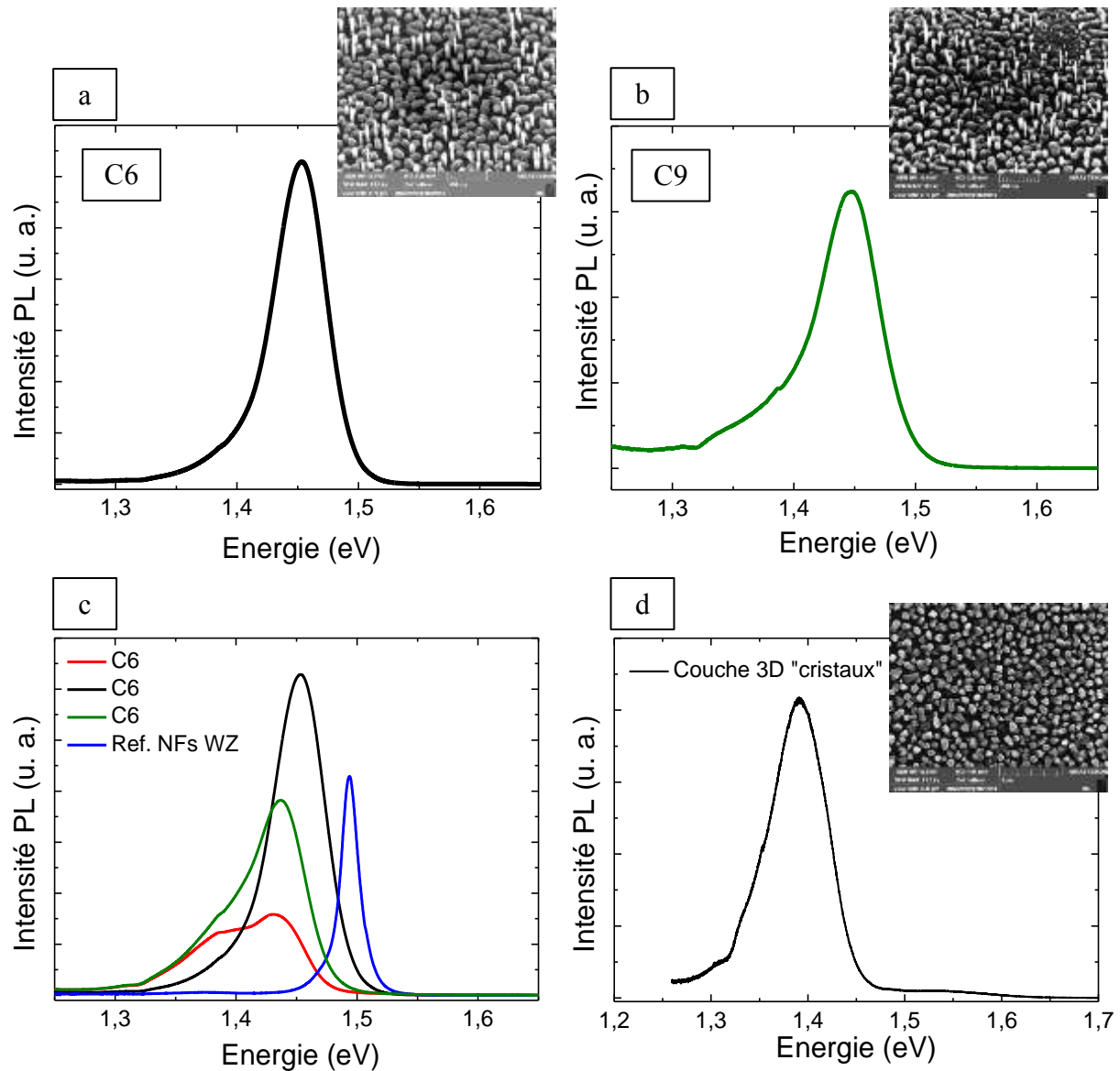
La Figure 4.18 montre les images MET-HR des NFs bât. et col. de l'échantillon C4. Quel que soit le type de NFs, ceux-ci présentent aussi un mélange de phase ZB-Wz, comme observé pour les échantillons F<sub>2</sub> et G<sub>2</sub>, montrant ainsi que ces propriétés structurales ne sont pas liées à la nature des gouttelettes à partir desquelles ils nucléés.



**Figure 4.18:** Images MET-HR représentatives des NFs de l'échantillon C4: (a) et (b) NF de petit diamètre ~20 nm, dit NF bât., (c) NF de diamètre plus grand ~30 nm, dit NF col.. Axe de zone <1-10>.

#### 4.3.1.2. Avec un rapport $P_V/P_{III} > (P_V/P_{III})^c$ : régime « cristaux 3D »

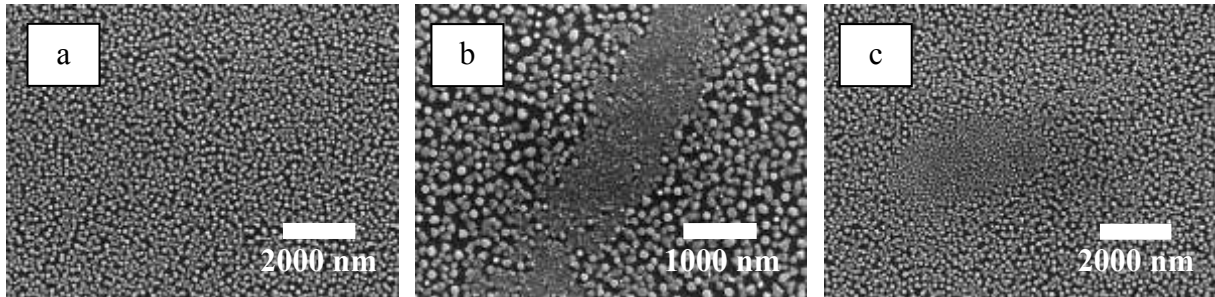
La Figure 4.19-a-b montre les spectres de PL à 14 K des échantillons C6 et C9 réalisés avec un rapport  $P_V/P_{III}$ , respectivement de 43 et 72. On y retrouve un pic centré autour de 1,45 eV caractéristique des NFs InP auto-catalysés. Le pic de C6 est cependant quatre fois plus intense que celui de C9. La Figure 4.19-c, qui montre plusieurs spectres de C6 enregistrés en plusieurs zones de l'échantillon, révèle les inhomogénéités qui peuvent exister sur un même échantillon. La Figure 4.19-d montrant le spectre de PL à 14K d'une seule couche 3D « cristaux » avec un pic centré vers 1,385 eV, indique que ce n'est pas cette couche 3D « cristaux » qui est à l'origine du pic centré à 1,45 eV des échantillons C6 et C9.



**Figure 4.19:** (a) et (b) Spectres de PL à 14 K des échantillons C6 et C9. (c) Spectres de PL mesurés en plusieurs zones de C6. Ils sont comparés avec le spectre de l'échantillon référence de NFS InP Wz. (d) Spectre de PL à 14 K d'une couche « 3D cristaux ». Les images MEB des différents échantillons sont rappelées en insert.

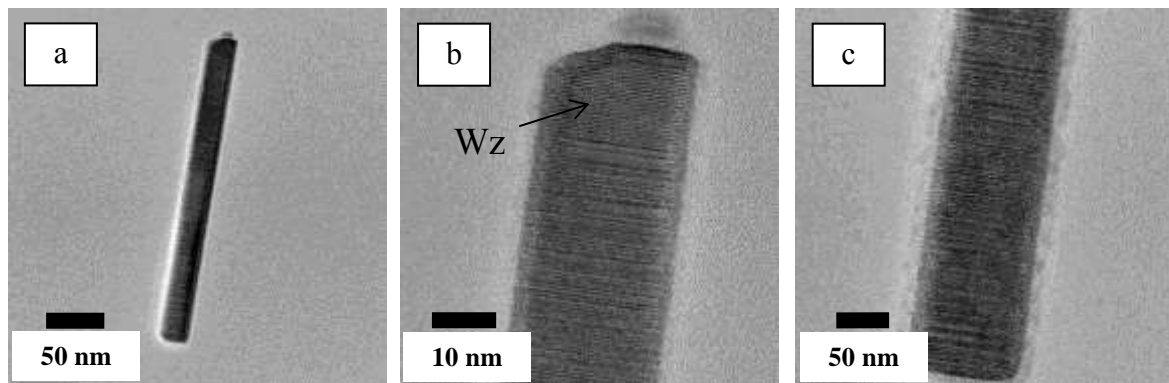
L'échantillon C6 a montré de très grandes différences d'intensité de PL en fonction de la zone mesurée. Ayant été transmis pour caractérisations par MET, il n'a cependant pas été observé en MEB sur des zones différentes pour savoir si des inhomogénéités de morphologie des NFs (+ couche 3D) pouvaient être mises en évidence pour expliquer ce comportement de PL. Cette observation plus systématique a cependant été réalisée sur l'échantillon D<sub>3</sub> réalisé dans des conditions de croissance semblables mais avec un temps de croissance différent (3 min au lieu de 5 min pour C6). Nous avons ainsi mis en évidence sur D<sub>3</sub> des inhomogénéités de morphologie à la fois des NFs et de la couche 3D (Figure 4.20) qui peuvent expliquer des rendements de PL différents pour des NFs de différentes zones de l'échantillon. À la vue des

caractéristiques de ces inhomogénéités, il apparait qu'elles sont probablement liées à des inhomogénéités consécutives au traitement chimique de la surface du Si, et sans doute plus précisément consécutives à l'étape de séchage.



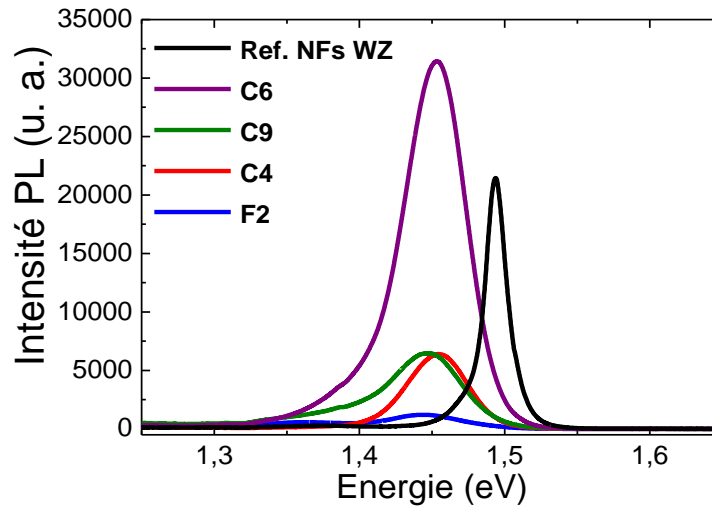
**Figure 4.20:** (a)-(b)-(c) Images MEB prises en différentes zones de l'échantillon D<sub>3</sub> montrant les inhomogénéités qui peuvent apparaitre sur un même échantillon.

La Figure 4.21 montre des images MET-HR caractéristiques des NFs de l'échantillon C6. À nouveau, ceux-ci présentent sur pratiquement toute leur longueur des propriétés structurales analogues avec un mélange de phase ZB-Wz, Il a cependant été remarqué la présence assez systématique d'un segment assez long (~30 nm) de phase Wz au pied de ces NFs. Nous n'avons cependant pas pu expliquer le bon rendement de PL mesuré pour ces NFs à partir de leurs propriétés structurales évaluées par MET.



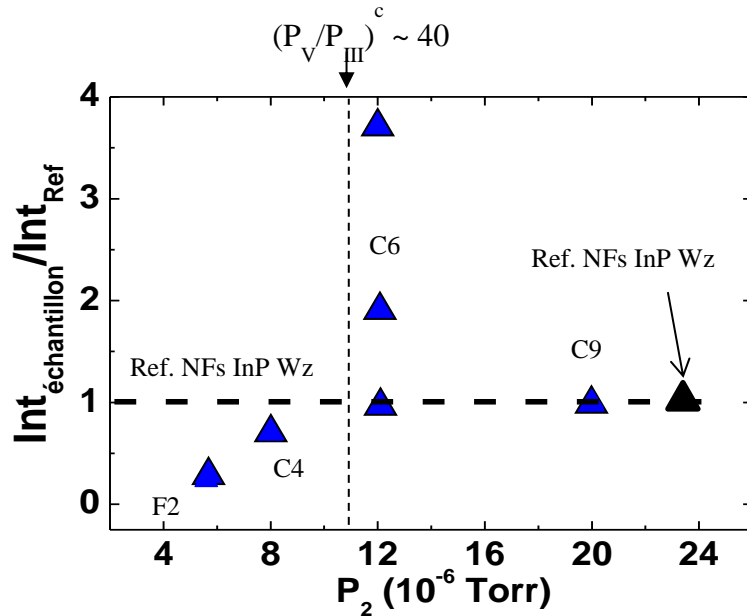
**Figure 4.21:** Images MET-HR d'un NF représentatif de l'échantillon C6: (a) dans son ensemble, (b) le pied du NF et (c) le sommet du NF. Axe de zone <1-10>.

La Figure 4.22 compare entre elles les intensités de PL des 4 échantillons présentés précédemment avec celle des NFs InP Wz qui nous servent de référence. Tous ces spectres ont été mesurés avec les mêmes conditions d'acquisition (puissance du laser, ouverture de fentes, etc...). Pour mieux les comparer, les intensités intégrées des spectres de F<sub>2</sub>, C4, C6 et C9 ont été calculées et normalisées par rapport à l'intensité intégrée du spectre des NFs Wz (rapport  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$ ).



**Figure 4.22:** Comparaison des spectres des échantillons F2, C4, C6 et C9 avec le spectre référence des NFs InP Wz.

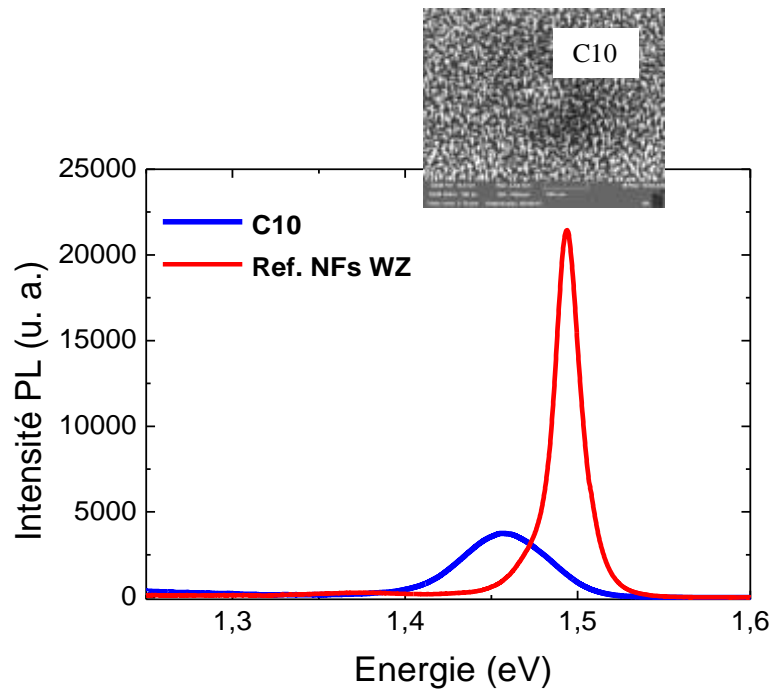
L'évolution du rapport  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  en fonction de la pression de  $P_2$  (Figure 4.23) montre une augmentation de celui-ci lorsque  $P_{P_2}$  augmente. Ce rapport  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  devient égal à 1 (l'intensité est égale à celles NFs InP Wz) lorsque  $P_2$  est supérieure la pression critique  $P_{P_2}^c \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$  Torr, correspondant à des rapports  $P_V/P_{III}$  supérieurs à  $(P_V/P_{III})^c \sim 40$  (cas des échantillon C6 et C9). L'intensité intégrée peut aussi être 4 fois supérieure à celle mesurée pour les NFs InP Wz (reportée aussi sur la figure), pour certaines zones de l'échantillon C6. Nous reviendrons plus tard sur cette comparaison de  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  de ces échantillons.



**Figure 4.23:** Évolution du rapport  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  en fonction de  $P_{P_2}$  pour les différents échantillons étudiés (F<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> et C<sub>9</sub>). La référence des NFs InP Wz est aussi placée sur cette courbe.

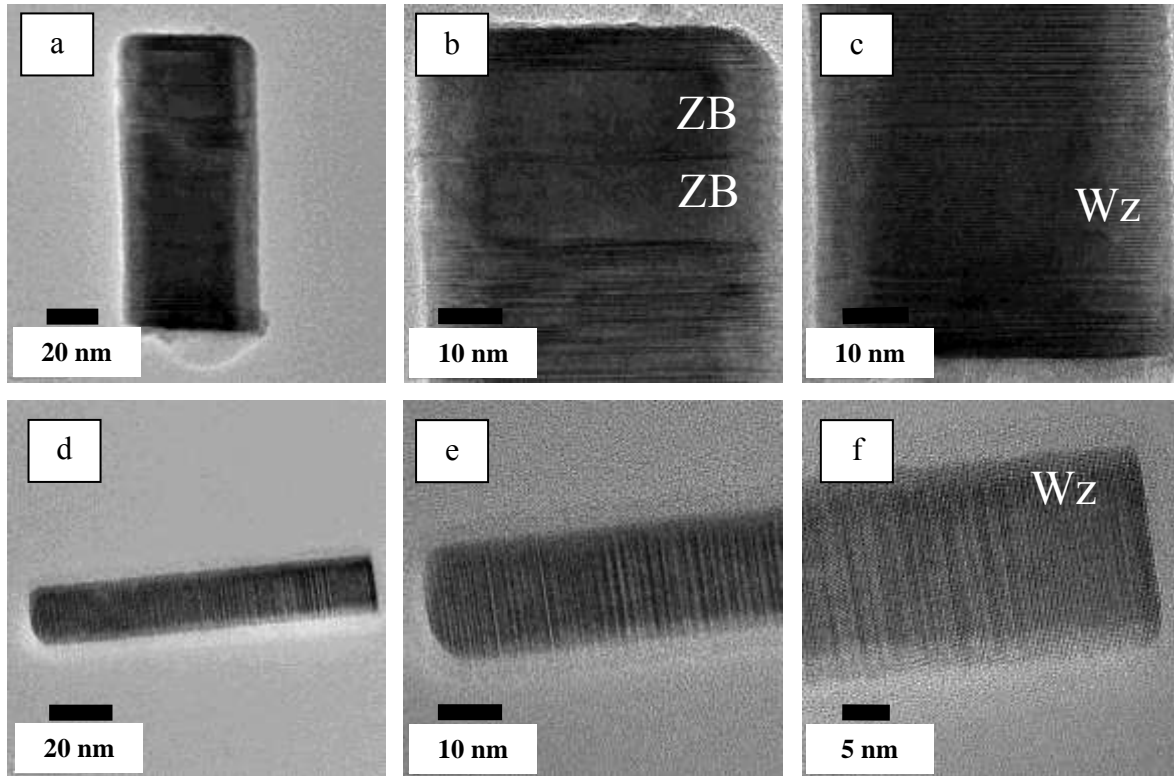
Pour compléter cette étude, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales de l'échantillon C10 réalisé avec une plus faible pression d'indium  $P_{\text{In}}=1,3 \cdot 10^{-7}$  Torr mais avec  $P_{P_2}=5,2 \cdot 10^{-6}$  Torr, soit avec un rapport  $P_V/P_{\text{III}}=40$  et un régime de croissance « 3D cristaux » analogue à celui de C<sub>6</sub> et C<sub>9</sub>.

La Figure 4.24 montre le spectre de PL à 14 K de l'échantillon C10 comparé à celui de l'échantillon référence NFs InP Wz. Le pic à 1,45 eV avec une FWHM~60 meV est aussi observé pour ces NFs, ce qui laisse supposer les mêmes propriétés structurales que précédemment observées. Le rapport des intensités intégrées des 2 pics est voisin de 0,5 et donc voisin de celui des NFs de l'échantillon F<sub>2</sub> réalisé avec une  $P_{P_2}$  voisine. Nous reviendrons aussi plus tard sur cette comparaison.



**Figure 4.24:** Spectre de PL à 14 K de l'échantillon C10 comparé avec le spectre des NFs InP Wz de référence. L'image MEB de C10 est rappelée en insert.

La Figure 4.25 montre les images MET-HR des NFs représentatifs de l'échantillon C10. À nouveau, ceux-ci présentent sur pratiquement toute leur longueur des propriétés structurales analogues avec un mélange de phase ZB-Wz. À nouveau aussi, il a été observé la présence assez systématique d'un segment assez long (15 à 25 nm) de phase Wz au pied ou au voisinage du pied de ces NFs (Figure 4.25-c et f). Pour les NFs de plus grand diamètre, il a aussi été observé un segment ZB assez long (~15 nm) au sommet de ces NFs.



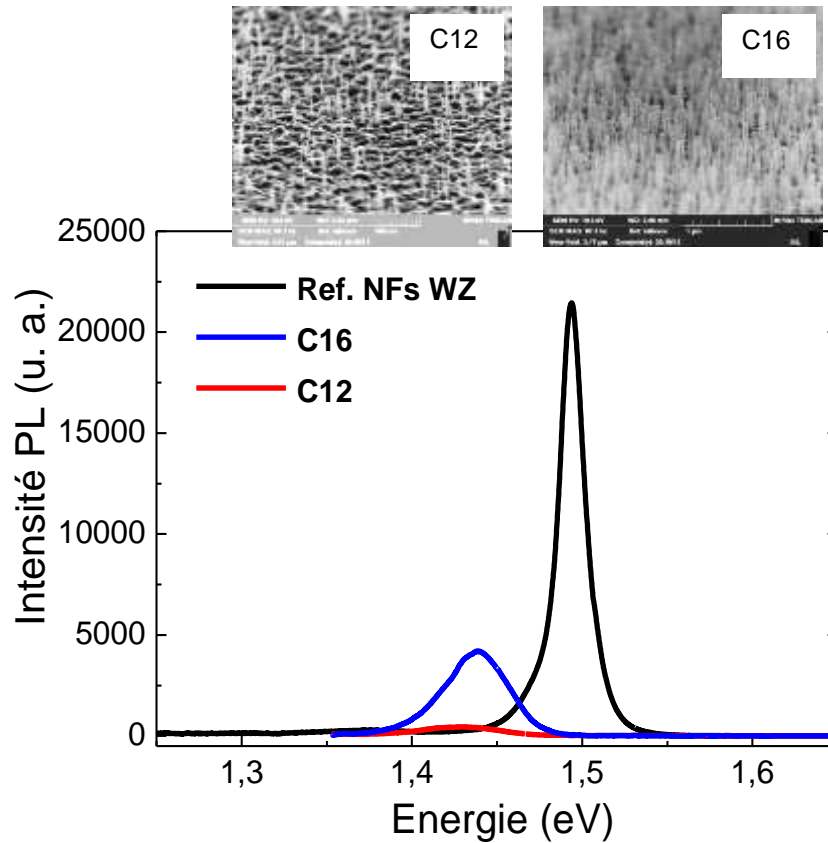
**Figure 4.25:** Images MET-HR de 2 NFs représentatifs de l'échantillon C10: (a)-(b)-c) pour le NF1 et (d)-(e)-(f) pour le NF2. (b) et (e) montrent le sommet des NFs, (c) et (f) montrent le pied des NFs. Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

Ces observations MET-HR, montrant la présence d'un segment Wz au pied de ces NFs ayant crus dans un régime « cristaux 3D » pour les échantillons C6 et C10, peuvent indiquer au regard des modèles développés par P. Krogstrup *et al.* [6] et X. Yu *et al.* [7] que ces NFs ont pu nucléer avec une gouttelette d'indium et avec un point triple se situant au sommet des facettes de ces NFs. Si tel était le cas, les conditions de croissance n'ont cependant pas permis de stabiliser cette configuration de gouttelettes et ce mode de croissance des NFs.

#### 4.3.2. NFs InP avec les conditions de croissance à forte $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$ Torr ( $F_{In}=2,78 \text{ \AA/s}$ )

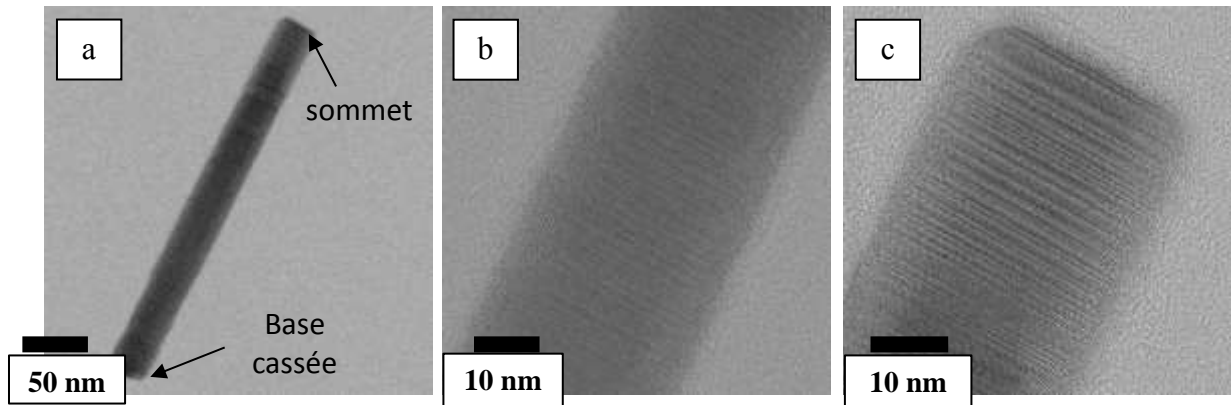
Nous avons plus spécifiquement étudié les échantillons C12 et C16 avec  $P_{In}=1,2 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $F_{In}=2,78 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  Torr, avec un rapport  $P_V/P_{III}=20$ . Ce rapport est inférieur au rapport critique  $(P_V/P_{III})^c$  et les NFs ont cru avec un régime de croissance « 2D/3D » analogue à celui des échantillons F<sub>2</sub> et C4 étudiés précédemment. La température de croissance est respectivement de 380°C et 400°C pour les échantillons C12 et C16.

La Figure 4.26 montre les spectres de PL à 14 K des échantillons C12 et C16 comparés à celui de l'échantillon référence des NFs InP Wz. À nouveau, un pic voisin de 1,45 eV (1,457 eV, FWHM ~ 60 meV) caractéristique des NFs InP auto-catalysés est observé.



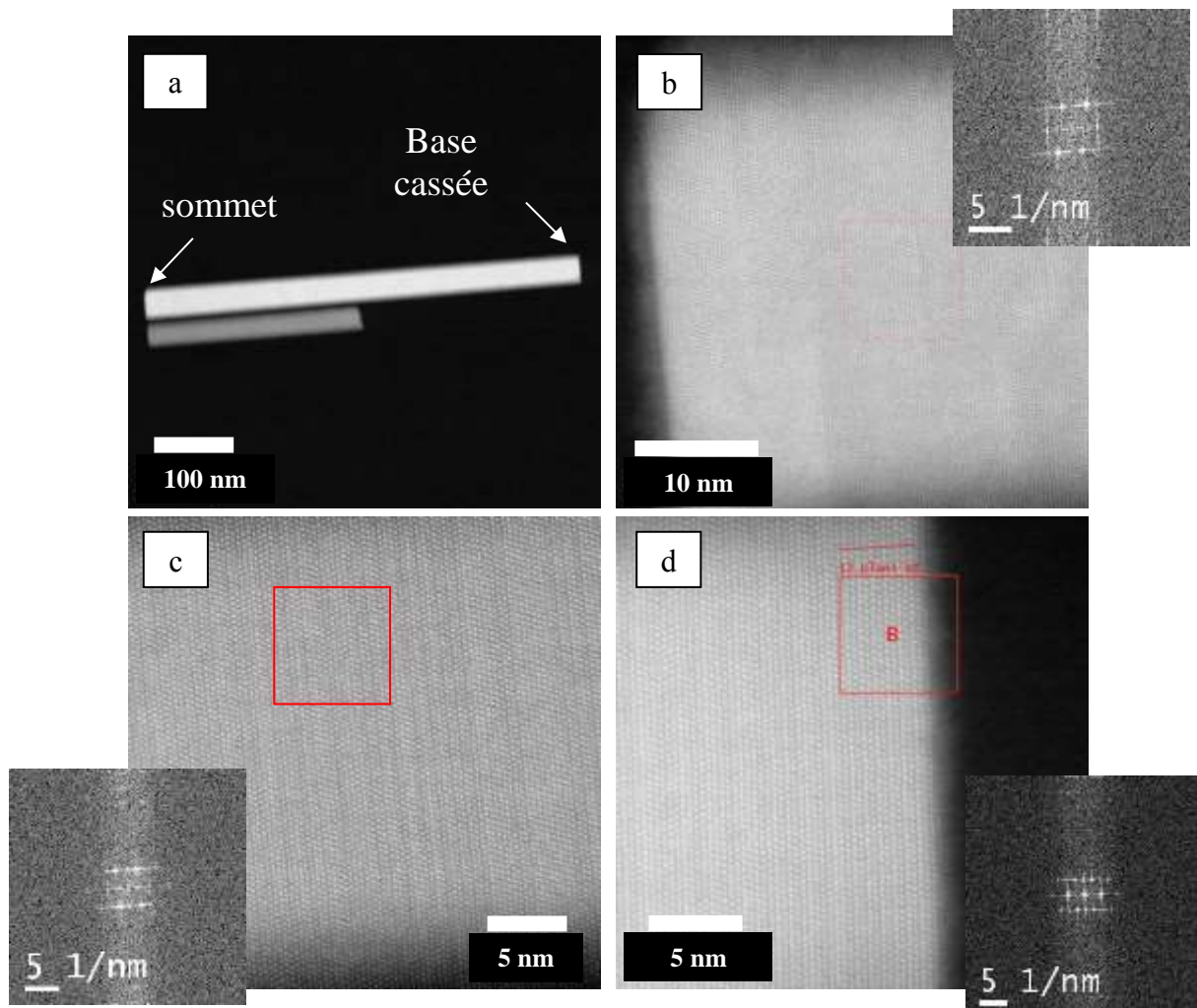
**Figure 4.26:** Spectres de PL à 14 K des échantillons C12 et C16 comparés avec le spectre référence des NFs InP Wz. Les images MEB de ces échantillons sont rappelées en insert.

Les rapports des intensités intégrées entre ces pics et le pic référence NFs InP Wz sont respectivement égaux à 0.06 et 0.4. La différence entre ces rapports d'intensité (facteur 7) peut en partie s'expliquer par la différence de volume équivalent par  $\mu\text{m}^2$  des NFs d'InP de ces deux échantillons que l'on peut estimer respectivement à  $7 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$  pour C12 et  $30 \times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$  pour C16 (facteur 4,5). La différence restante (facteur 2,5) peut être due à l'effet de la température de croissance, 380°C pour C12 et 400°C pour C16, et à l'amélioration des propriétés structurales. Seules les propriétés structurales des NFs de l'échantillon C16 ont été évaluées par MET (Figures 4.27 et 4.28). La Figure 4.27 montre des images MET-HR en champ clair d'un NF représentatif de C16, qui à nouveau présente une structure micro-maclée et un mélange de phases ZB/Wz sur toute sa longueur.



**Figure 4.27:** Images MET-HR en champ clair d'un NF de C16 : (a) vue d'ensemble du pied (base cassée) au sommet du NF, (b) centre du NF et (c) sommet du NF. Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

La Figure 4.28 montre des images MET en champ sombre d'un deuxième NF (moins représentatif), présentant lui aussi une structure micro-maillée mais avec une zone de structure hexagonale Wz pure au pied du NF. Des FFTs ont été réalisées sur certaines zones représentatives du NF. On peut ainsi y voir : sur l'image (b), une zone de structure cubique ZB pratiquement pure vers le sommet du NF, sur l'image (c), une zone de structure cubique ZB micro-maillée au centre du NF (caractéristique de l'ensemble du NF) et sur l'image (d), la zone de structure hexagonale Wz pure au pied du NF. La présence de cette phase Wz au pied du NF peut impliquer, comme précédemment expliqué, que dans ces conditions de fortes  $P_{In}$  et  $P_{P2}$ , une nucléation de NF avec une gouttelette d'indium et un point triple au sommet des facettes du NF, peut être possible, même avec ce régime de croissance « 2D/3D ». Notons cependant que ce NF n'est pas représentatif de la majorité des NFs observés en MET pour cet échantillon.

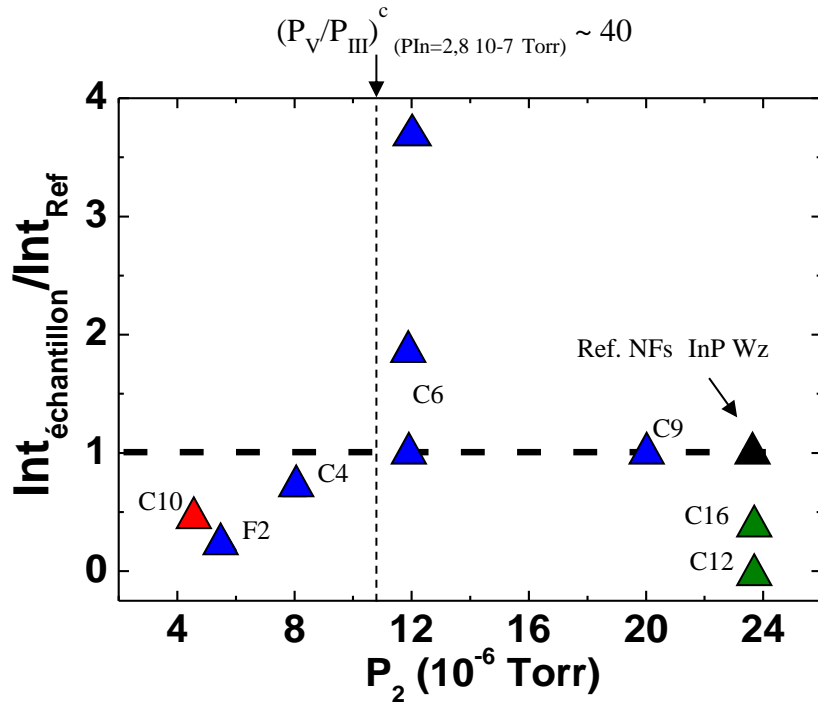


**Figure 4.28:** Images MET-HR en champ sombre d'un NF de C16 : (a) vue d'ensemble du NF, (b) zone de structure cubique ZB pratiquement pure vers le sommet et FFT associée, (c) zone de structure cubique micro-maillée vers le centre et FFT associée, et (d) zone de structure hexagonale Wz pure au pied du NF et FFT associée. Axe de zone  $\langle 1-10 \rangle$ .

### 4.3.3. Étude comparative des propriétés optiques des NFs InP auto-catalysés

Les propriétés structurales de tous les NFs étudiés apparaissent donc assez semblables et se caractérisent toutes par un mélange de phases ZB et Wz.

Pour ce qui concerne leurs propriétés optiques, sur la Figure 4.29, nous avons reporté les valeurs de  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  des échantillons C10, C12 et C16 sur la courbe de la Figure 4.23 précédente relative aux NFs produits avec  $P_{\text{In}}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr. Si on comprend bien le positionnement de C10 à partir de cette courbe, les positionnements de C12 et C16 sont plus difficiles à expliquer et montrent que, soit  $P_{\text{P2}}$  n'est pas un paramètre influant de façon monotone, soit  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  n'est pas une grandeur pertinente en tant que tel.



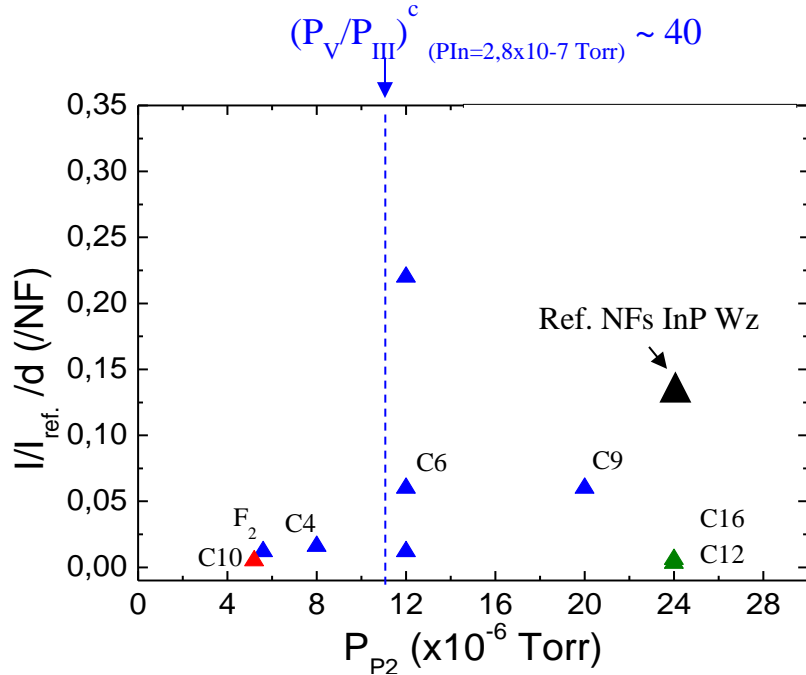
**Figure 4.29:** Évolution de  $I_{\text{int. échantillon}}/I_{\text{int. NFs Wz}}$  en fonction de la  $P_2$  des différents échantillons étudiés.

Pour mieux comparer les propriétés optiques des NFs de ces différents échantillons, nous avons donc mieux quantifié (ou normalisé) les intensités de PL mesurées en les rapportant d’abord à la densité des NFs puis au volume de matière présente dans les NFs de ces différents échantillons. Les valeurs de la densité et du volume équivalent  $V_e$  des NFs InP par  $\mu\text{m}^2$  de ces différents échantillons sont reportées dans le Tableau 4.2.

	T (°C)	d ( $\mu\text{m}^2$ ) moyenne	D (nm) moyen	L (nm) moyenne	$v_c$ axiale (nm/mn)	$V_e=V \times d$ ( $\times 10^6 \text{ nm}^3/\mu\text{m}^2$ )	$I/I_{\text{réf.}}$	$I/I_{\text{réf.}}/V_e \times 10^{-6}$ ( $/\text{nm}^3$ de NF)	$I/I_{\text{réf.}}/d$ (/NF)
F2	380	40	25	95	19	1,9	0,4	0,21	0,012
C4	380	50	22	95	19	1,8	0,8	0,44	0,016
C6	380	17	60	230	46	11	1	0,09	0,06
C6						22	2	0,18	0,12
C6						42	3,8	0,34	0,22
C9	380	17,5	65	280	56	16	1	0,06	0,06
C10	380	90	30	110	22	2,4	0,5	0,2	0,005
C12	380	22	40	270	54	7,5	0,06	0,008	0,003
C16	400	70	40	360	66	31	0,4	0,013	0,006

**Tableau 4.2:** Récapitulatif des valeurs expérimentales permettant de comparer les intensités de PL des différents échantillons étudiés.

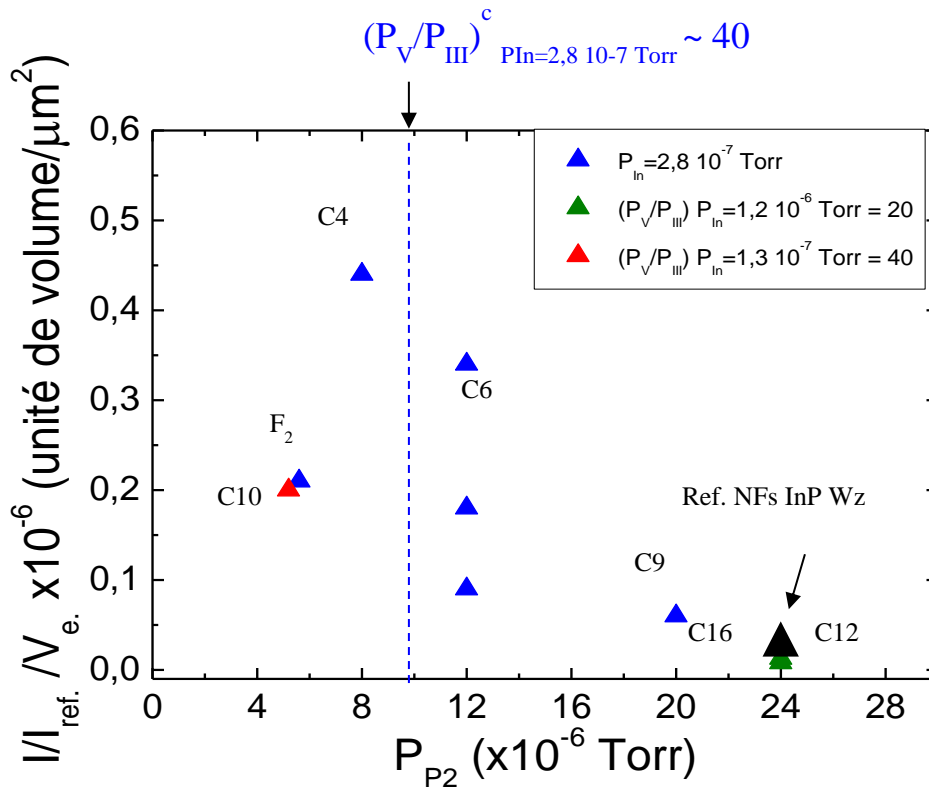
Pour en déduire des tendances, plusieurs courbes peuvent être tracées à partir de ce Tableau 4.2. Parmi elles, la Figure 4.30 montre l'évolution avec la  $P_{P2}$  des échantillons, de  $I/I_{\text{réf.}}/d$ , qui est représentatif de la PL d'un NF individuel d'un échantillon donné. Cette évolution reste très semblable à celle de la Figure 4.29, en mettant plus en avant la qualité des NFs de C6 et C9, mais ne montre toujours pas une évolution monotone avec  $P_{P2}$ .



**Figure 4.30:** Évolution de  $I/I_{\text{réf.}}/d$  en fonction de la  $P_{P2}$  des différents échantillons étudiés.

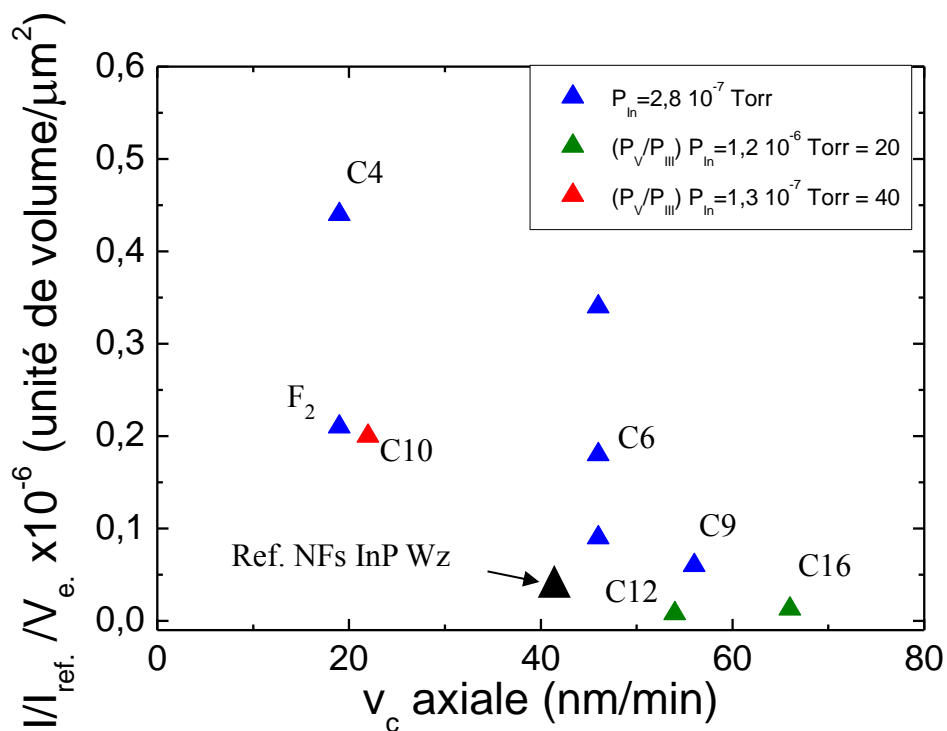
La Figure 4.31 montre l'évolution avec la  $P_{P2}$  des échantillons, de  $I/I_{\text{réf.}}/V_e$ , qui est représentatif de la PL par unité de volume de NF. De cette figure, il ressort que les propriétés optiques intrinsèques des NFs s'améliorent globalement avec la diminution de  $P_{P2}$  et ce de manière indépendante du rapport  $P_V/P_{III}$  ou de la valeur de ce rapport relativement à  $(P_V/P_{III})^c$ . Ceci est particulièrement vrai au regard des échantillons C4, C6 et C9 réalisés à conditions de croissance égales (mêmes gouttelettes préformées de  $D_g = 17$  nm et même  $P_{In}(F_{In})$ ). On remarquera que cette tendance va donc à l'inverse de ce qui avait été déduit de la Figure 4.23 à partir des intensités de PL non quantifiées (ou normalisées). On remarquera aussi, et ce de manière surprenante au regard de leurs propriétés structurales, que les NFs d'InP auto-catalysés auraient, à condition de  $P_{P2}$  égale, des propriétés optiques analogues à celles des NFs InP Wz, dont la valeur de  $I/I_{\text{réf.}}/V_e$  est aussi positionnée sur la courbe. Ce sont les NFs de C4 et les NFs de certaines zones de C6 qui présentent le meilleur  $I/I_{\text{réf.}}/V_e$  et qui possèdent donc les meilleures propriétés optiques intrinsèques. Les valeurs de  $I/I_{\text{réf.}}/V_e$  des NFs de C10

et F<sub>2</sub> (points rouge et bleu autour de P<sub>P2</sub>=5 10<sup>-6</sup> Torr) semblent cependant ne pas suivre cette tendance.



**Figure 4.31:** Évolution de  $I/I_{ref.} / V_e$  en fonction de  $P_{P2}$  pour les différents échantillons étudiés.

Nous avons alors tracé l'évolution de  $I/I_{ref.} / V_e$  en fonction de la vitesse de croissance axiale des NFs de ces échantillons (Figure 4.32). Il ressort alors une évolution monotone qui, indique que, globalement, les propriétés optiques intrinsèques des NFs d'InP auto-catalysés s'améliorent avec la diminution de leur vitesse de croissance axiale. On remarque à nouveau que les NFs d'InP auto-catalysés auraient, à vitesse de croissance axiale égale, des propriétés optiques analogues, voire légèrement supérieures, à celles des NFs InP Wz.



**Figure 4.32:** Évolution de  $I/I_{ref.} / V_e.$  en fonction de la vitesse de croissance axiale des NFs des différents échantillons étudiés.

De cette comparaison quantifiée (ou normalisée) des propriétés optiques des NFs auto-catalysés étudiés, il ressort que les propriétés optiques intrinsèques des NFs d'InP auto-catalysés s'amélioreraient (à autres conditions égales) avec la diminution de la pression de  $P_2$  avec laquelle ils croissent, et de façon plus générale avec la diminution de leur vitesse de croissance axiale. On notera, au regard des propriétés structurales (évaluées par MET) relativement équivalentes des NFs étudiés, que les évolutions observées des propriétés optiques intrinsèques de ces NFs en fonction de ces paramètres ne s'expliquent donc pas par une amélioration significative de leurs propriétés structurales en termes de défauts étendus. L'équivalence de leurs propriétés optiques avec celles des NFs d'InP Wz crus avec un catalyseur Au-In, dont on sait qu'ils sont exempts ou avec un minimum de défauts étendus (FE, micro-macles), confirmerait que ce ne sont pas ces défauts qui gouvernent les propriétés optiques de ces NFs (et des NFs d'une manière générale).

#### 4.4. Conclusion

La croissance auto-catalysée des NFs d'InP a été achevée par EJM-VLS sur Si avec la présence d'un oxyde fin de type  $\text{SiO}_x$  ( $e \sim 1$  nm) à la surface du Si. Cet oxyde a permis la croissance de NFs relativement denses et verticaux sur Si(111) contrairement à ceux obtenus sur Si(111) avec l'oxyde épi-ready d'épaisseur  $e \sim 2$  nm ou sur Si(001) quelles que soient la nature et l'épaisseur de cet oxyde. Des images MET, en vue transverse de l'interface NF InP- $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , et une étude par spectroscopie XPS de la réactivité de l'indium avec la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , ont permis de conclure que cet oxyde de  $\text{SiO}_x$  de faible épaisseur pouvait être percé par l'indium en mettant en jeu la formation d'un oxyde d'indium dans une réaction d'oxydo-réduction de l'indium avec  $\text{SiO}_x$ . Cet oxyde d'indium, non volatile à la température de  $420^\circ\text{C}$  à laquelle est effectuée la formation des gouttelettes d'indium, peut cependant avoir un rôle néfaste pour la croissance ultérieure des NFs d'InP. Une relation d'épitaxie entre le substrat de Si(111) et les NFs d'InP, telle qu'observée sur des images MET-HR, a été confirmée par une étude par DRX.

Nous avons montré que les NFs d'InP auto-catalysés (bât. et col.) sont de structure cubique ZB présentant un très grand nombre de défauts structuraux tels que des fautes d'empilement et des micro-macles, voire même des segments de structure hexagonale Wz. Leur structure s'apparente ainsi à un mélange de phases ZB-Wz, et ce quelles que soient les conditions de croissance étudiées. Leur axe de croissance est l'axe  $\langle 111 \rangle$  pour les phases cubiques (ou  $\langle 0001 \rangle$  pour les phases hexagonales). Les facettes de ces NFs sont de type  $\{110\}$  pour les phases cubiques (ou  $\{1120\}$  pour les phases hexagonales).

Concernant ce mélange de phases ZB-Wz rencontrés dans ces NFs, et au regard du modèle de F. Glas *et al.* [8], et des modèles dérivés de G. Cirlin [9] et P. Krogstrup [6] adaptés aux NFs de GaAs auto-catalysés, nous nous sommes interrogés sur une cause possible liée à l'énergie de surface de l'indium liquide  $\gamma(\text{LV})=0.55 \text{ J/m}^2$ , plus faible encore que celle du gallium liquide. En prenant en compte cette valeur, la tendance serait que l'entité  $\gamma_{\text{IV}} - \gamma_{\text{IL}} - \gamma_{\text{LV}}\sin\beta$  (équation 2.13) devrait être positive et de valeur plus grande que dans le cas d'une goutte de gallium (en supposant des valeurs de  $\gamma_{\text{IV}}$  et de  $\gamma_{\text{IL}}$  pour l'indium équivalentes à celles du gallium et un angle de contact égal), et donc rendre la nucléation hors de la ligne triple encore plus favorable. Une telle situation devrait conduire à favoriser une structure pure ZB pour les NFs d'InP auto-catalysés. Comme tel n'est pas le cas, on peut donc penser que l'explication de ce mélange de phases ZB-Wz sur toute la longueur des NFs est ailleurs.

Les propriétés optiques des NFs InP auto-catalysés sont différentes de celles des NFs d'InP purs Wz catalysés Au-In. Le pic de PL de ces NFs se comporte en effet comme celui d'un super-réseau de type II qui peut s'expliquer comme étant la conséquence des alternances de phases Wz et de phases ZB de gap plus faible, observées dans ces NFs. Par contre, le rendement de PL des NFs InP auto-catalysés est équivalent, à conditions égales, à celui des NFs d'InP pure Wz catalysés Au-In et qu'il n'était donc pas dépendant des défauts structuraux étendus (FE, micromacles) présents dans ces NFs. Les meilleures intensités intégrées ont été obtenues pour les NFs bât. produits avec une relativement faible pression d'indium  $P_{In}=2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In}=0,64$  Å/s). L'étude a aussi montré que le rendement de PL de ces NFs s'améliorait, à autres conditions égales, avec une diminution de  $P_{P2}$ , et de façon plus générale avec la diminution de leur vitesse de croissance axiale.

Ces propriétés optiques des NFs d'InP auto-catalysés apparaissent donc tout à fait adaptées à l'objectif visé dans le cadre du projet INSCOOP pour lequel il sera cependant demandé d'insérer un segment d'InAs ou d'InAsP au sein de ces NFs.

## Bibliographie du Chapitre 4

- [1] G. Hollinger, R. Shkeyta-Kabbani and M. Gendry, *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 11159-11167, 1994.
- [2] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol and J. Morante, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 063112, 2008.
- [3] Y. Zhang, J. Wu, M. Aagesen, J. Holm, S. Hatch, M. Tang, S. Huo and H. Liu, *Nanoletters*, vol. 14, pp. 4542-4547, 2014.
- [4] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Doblinger, M. Bichler, J. Finley, G. Abstreiter and G. Koblmuller, *Nanoletters*, vol. 11, pp. 3848-3854, 2011.
- [5] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren, H.-H. Tseng, A. Gali, A. Rudolph, E. Uccelli, F. Peiro, J. Ramon Morante, D. Schuh, E. Reiger, E. Kaxiras, J. Arbiol and A. Fontcuberta i Morral , *Physical Review B*, vol. 83, p. 045303, 2011.
- [6] P. Krogstrup, S. Curiotto, E. Johnson, M. Aagesen, J. Nygard and D. Chatain, *Phys. Rev. Letters*, vol. 106, p. 125505, 2011.
- [7] X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong and S. von Molnar, *Nanoletters*, vol. 12, pp. 5436-5442, 2012.
- [8] F. Glas, J.-C. Harmand and G. Patriarche, *Phys. Rev. Letters*, vol. 99, p. 146101, 2007.
- [9] G. Cirlin, V. Dubrovskii, Y. Samsonenko, A. Bouravleuv, K. Durose, Y. Proskuryakov , B. Mendes, L. Bowen , M. Kaliteevski, R. Abram and D. Zeze, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035302, 2010.



# Chapitre 5

## Les aspects photoniques et l'intégration sur substrat structuré SiO<sub>2</sub>-Si

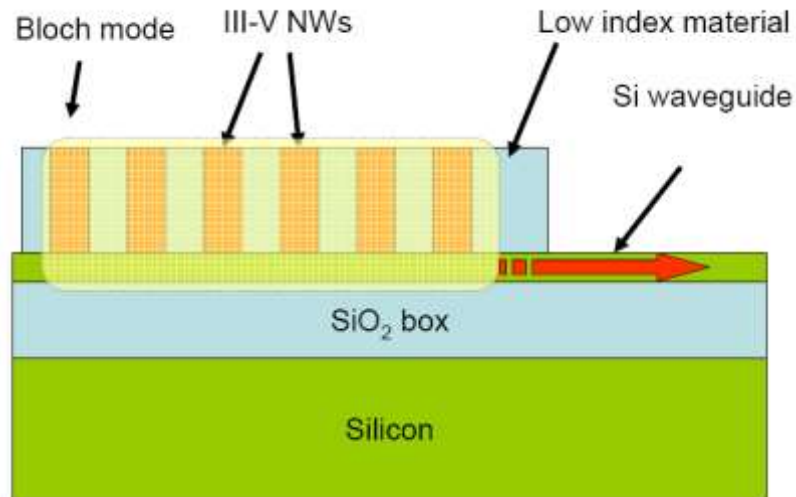
5.1.	La simulation du couplage optique des NFs avec le guide d'onde Si.....	175
5.1.1.	Simulation optique .....	176
5.1.2.	La polarisation de la lumière émise par les NFs InAs/InP .....	187
5.1.3.	Bilan de la simulation : Cahier des charges pour la croissance.....	193
5.2.	La croissance sur substrats structurés ou « patternés » .....	194
5.2.1.	Résultats sur les substrats SiO <sub>2</sub> -Si patternés au LTM .....	194
5.2.1.1.	Structuration ou « patterning » des substrats .....	194
5.2.1.2.	Traitement de surface des substrats SiO <sub>2</sub> -Si patternés.....	195
5.2.1.3.	Localisation des gouttelettes d'indium .....	196
5.2.1.3.1.	Influence du traitement chimique BOE dilué 1% .....	197
5.2.1.3.2.	Influence de la température de dépôt T <sub>d</sub> .....	197
5.2.1.3.3.	Influence de la vitesse de dépôt v <sub>d</sub> .....	198
5.2.1.3.4.	Influence du nombre de MC déposées N <sub>d</sub> .....	199
5.2.1.3.5.	Influence des paramètres (D <sub>t</sub> et a <sub>t</sub> ) du réseau de trous.....	200
5.2.1.4.	Croissance des NFs : transposition du savoir acquis sur SiO <sub>x</sub> /Si .....	202
5.2.1.5.	Analyse XPS de la réactivité de l'indium avec la surface de SiO <sub>2</sub> -Si des substrats patternés au LTM .....	203
5.2.2.	Résultats sur les substrats SOI patternés au CEA-Leti .....	205
5.2.2.1.	Structuration ou « patterning » des substrats .....	205

5.2.2.2.	Localisation des gouttelettes d'indium .....	206
5.2.2.3.	Croissance des NFs .....	207
5.3.	Conclusion.....	209

Dans le chapitre 3, nous avons défini les conditions de croissance qui pouvaient conduire à la croissance auto-catalysée de NFs d'InP sur un substrat de Si. Nous avons aussi mis en évidence le rôle important joué par la nature de l'oxyde de surface du Si sur cette croissance auto-catalysée. L'objectif de ce chapitre est de transposer ce savoir-faire au cas de la croissance auto-catalysée sur un substrat structuré de Si permettant : 1- la fabrication d'un réseau ordonné de NFs sur un guide d'onde de Si sur substrat SOI et 2- le couplage des modes optiques du réseau de NFs émetteurs et du guide d'onde de Si. Une première partie sera consacrée aux études de simulations par FDTD 3D (« Finite Difference Time Domain » en anglais ou Méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel) menées à l'INL par Z. Lin et X. Letartre pour permettre le meilleur couplage entre les modes optiques. Ces études prendront en compte les effets de polarisation de la lumière émise par des NFs étudiés aussi à l'INL par R. Anufriev et N. Chauvin. Les paramètres du réseau de NFs à réaliser seront ainsi définis. La deuxième partie portera sur l'étude de la fabrication proprement dite de ces réseaux de NFs, d'abord sur des substrats structurés de Si(111) réalisés au LTM par B. Salem, puis sur des substrats structurés de SOI(111) réalisés au CEA-Leti par J. Harduin et B. Ben Bakir. La définition du masque pour la fabrication du démonstrateur sur SOI sera aussi présentée.

### **5.1. La simulation du couplage optique des NFs avec le guide d'onde Si**

Ce volet inscrit dans la tâche n°5 d'INSCOOP a été le fruit du travail de Zhen Lin et Xavier Letartre. Ce travail de simulation permettra de mieux appréhender la structuration du substrat (périodicité du réseau de NFs) et les dimensions (diamètre, hauteur) des NFs à réaliser lors de l'étape finale consacrée à la fabrication du démonstrateur. Le principe du composant visé est de former une microsource optique à base d'un réseau ordonné de NFs qui formera une cavité résonante, telle que celle d'un cristal photonique, dont le mode optique se couplera avec celui du guide d'onde Si sur SOI. Le concept de couplage proposé dans INSCOOP est que de ce résonateur doit résulter des modes optiques délocalisés qui vont **se partager** entre le réseau de NFs, analogue à un cristal photonique, et le guide d'onde Si (Figure 5.1).

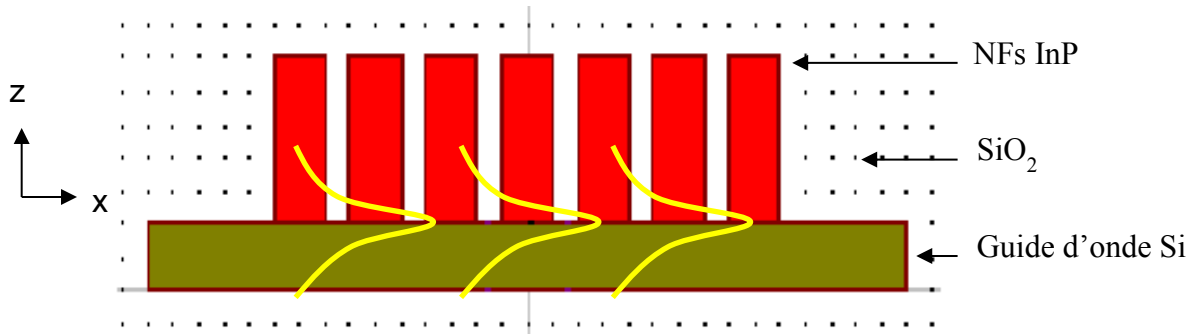


**Figure 5.1:** Rappel du principe du concept de couplage par des modes optiques partagés.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer quels seront les modes optiques les plus adaptés à ce partage pour l'obtention d'une forte densité d'énergie électromagnétique, à la fois dans le réseau de NFs et dans le guide d'onde. La simulation a été réalisée par FDTD 3D. Cette méthode, bien décrite dans la thèse de L. Ferrier [1], est basée sur la discrétisation spatiale et temporelle des équations de Maxwell. Elle permet en particulier de connaître la position spectrale des modes dans une structure de dimensions latérales finies ainsi que la durée de vie des photons dans ces modes (facteur de qualité  $Q$ ) et la répartition spatiale du champ électromagnétique d'un mode de la structure. Nous ne présenterons ici qu'un résumé de ce travail et les principaux résultats obtenus qui ont permis de concevoir le réseau de NFs à réaliser et dont certains ont été publiés [2].

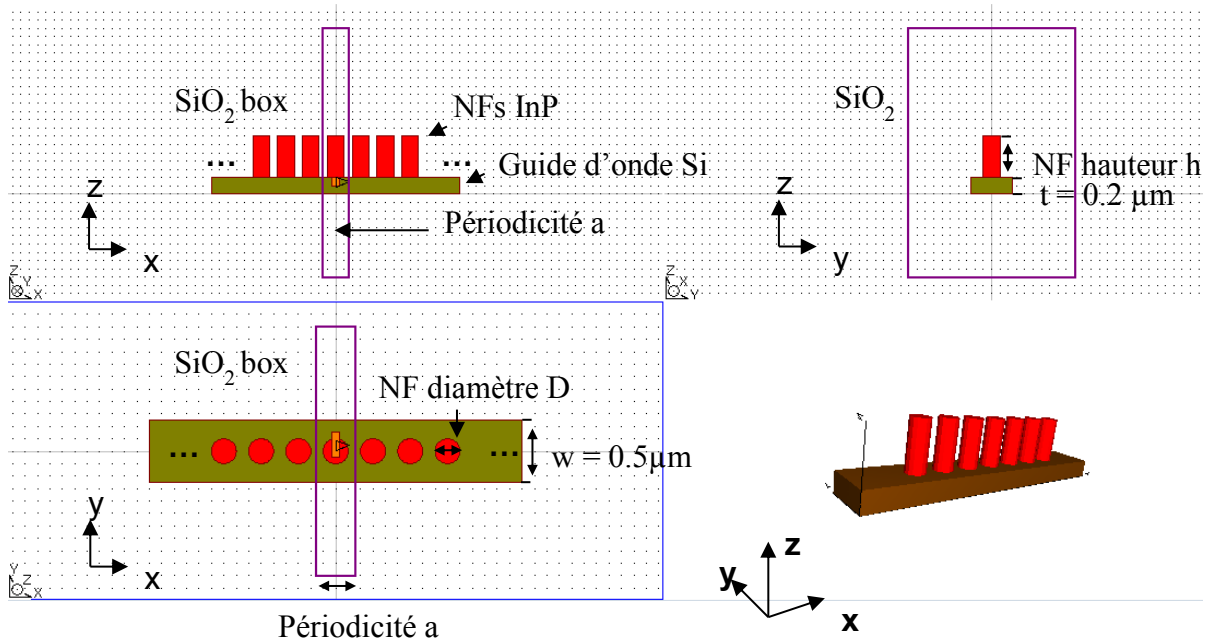
### 5.1.1. Simulation optique

L'objectif de cette première simulation était d'étudier les modes optiques dans un réseau linéaire de NFs, d'indice optique  $n=3,2$ , insérés dans une matrice de SiO<sub>2</sub>, d'indice optique  $n=1,5$ , et placés sur un guide d'onde Si (Figure 5.2).



**Figure 5.2:** Représentation schématique de la structure à simuler.

Les considérations géométriques à prendre en compte pour le réseau linéaire de NFs sont la période « a » du réseau qui fixe l'inter-distance entre les NFs, le diamètre D et la hauteur h des NFs. Celles pour le guide d'onde sont sa largeur w et sa hauteur t. Le réseau linéaire de NFs et le guide d'onde Si sur SOI sont orientés selon O<sub>x</sub> (Figure 5.3).

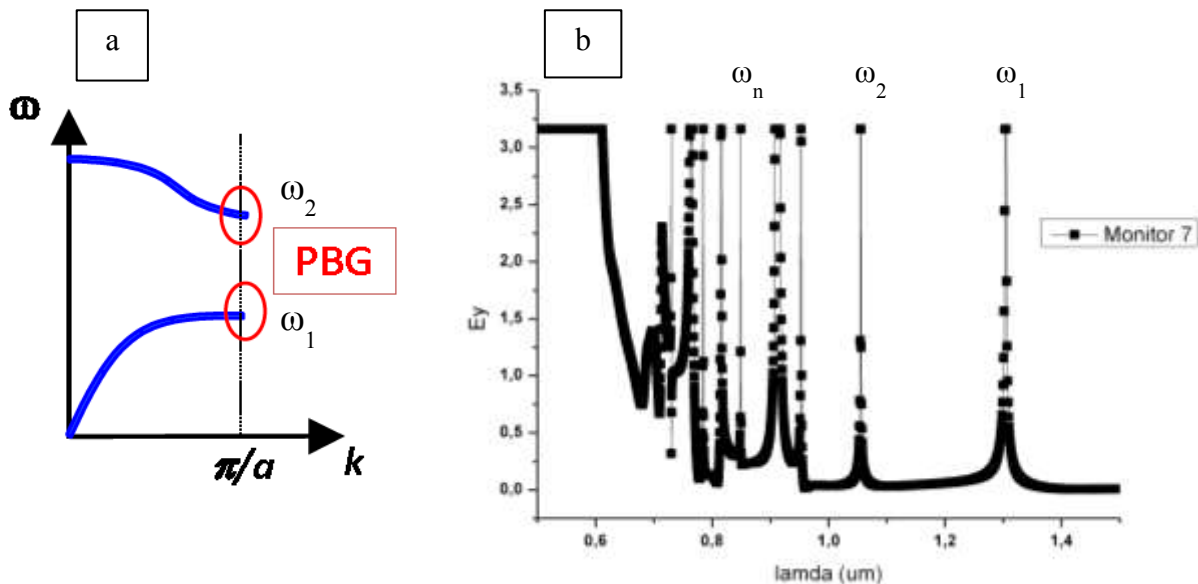


**Figure 5.3:** Paramètres géométriques de la structure à simuler.

Enfin, l'état de polarisation de la lumière émise par les NFs a été considéré pour ces simulations, dans les deux cas d'une polarisation perpendiculaire ( $E_x$  ou  $E_y$ ) et parallèle ( $E_z$ ) à l'axe des NFs. Pour les modes de propagation selon O<sub>x</sub>, à la fois dans le guide d'onde qui constitue le réseau linéaire de NFs et dans le guide d'onde de Si sur SOI, les modes de propagation TE (transverse électrique) et TM (transverse magnétique) de ces guides d'onde ont été définis de la façon suivante : pour le mode TE, le champ électrique est fixé dans le plan y-z ( $E_y$  et  $E_z$ ), avec  $E_z$  qui représente la partie principale du champ électrique propagé. Pour le mode TM, le champ magnétique est fixé dans le plan y-z ( $H_y$  et  $H_z$ ) et le champ

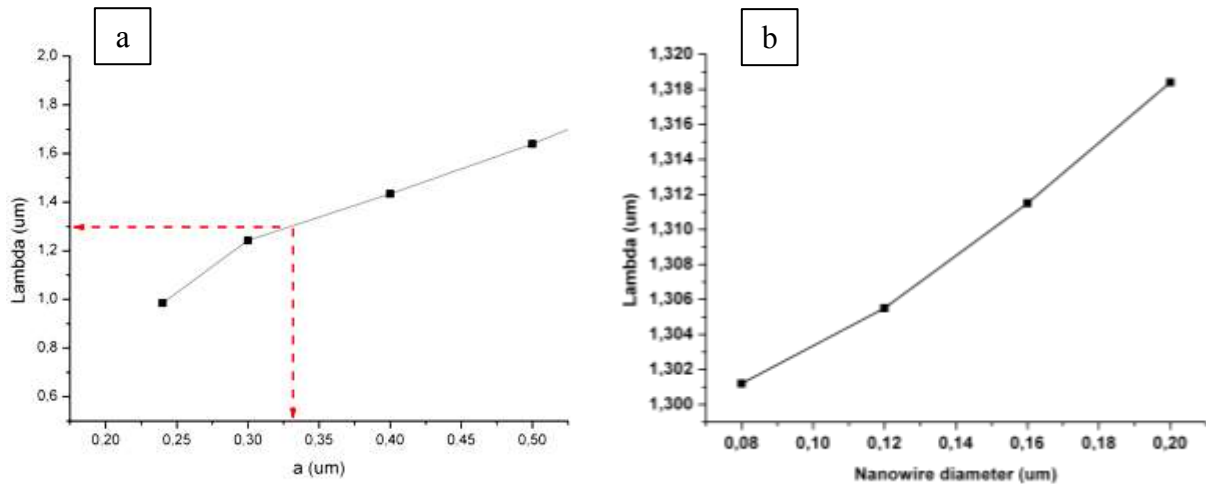
électrique principalement selon x ( $E_x$ ) pour le réseau de NFs et principalement selon y ( $E_y$ ) pour le guide d'onde Si sur SOI. Les polarisations parallèle ( $E_z$ ) et perpendiculaire ( $E_x$  ou  $E_y$ ) des NFs correspondront donc respectivement aux modes TE et TM de propagation, selon l'axe  $O_x$ , des guides d'onde (réseau linéaire de NFs et guide d'onde Si sur SOI).

Le premier critère a été de choisir un mode avec une forte densité d'énergie électromagnétique à l'intérieur des NFs. Les modes optiques en bord de zone de Brillouin, correspondant au bord de la bande interdite photonique (ou Photonic Band Gap PBG), où le vecteur d'onde  $k$  est égal à  $\pi/a$  (Figure 5.4-a), ont donc été privilégiés pour avoir une faible vitesse de groupe (modes de Bloch dits lents) et donc conduire à une forte densité d'énergie. La Figure 5.4-b montre un exemple de spectre de l'ensemble de ces modes lents de la cavité résonante simulé par FDTD. Cette première simulation a été réalisée pour une chaîne périodique infinie de NFs de paramètres géométriques donnés, dont la périodicité  $a$ , qui fixe en premier lieu les longueurs d'onde de résonance de ces modes. Cette périodicité a été choisie pour positionner le mode le plus bas en fréquence ( $\omega_1$ ) à la valeur de  $1,3 \mu\text{m}$ , longueur d'onde autour de laquelle il a été prévu de concevoir le démonstrateur du projet INSCOOP. Ce mode  $\omega_1$  a été choisi car étant sous la ligne de lumière  $\omega=(c/n_{\text{SiO}_2})k$ , avec  $c/n_{\text{SiO}_2}$  la vitesse de la lumière dans SiO<sub>2</sub>, son interaction avec les modes propagatifs du milieu environnant est inhibée et on limite ainsi les pertes par diffraction.



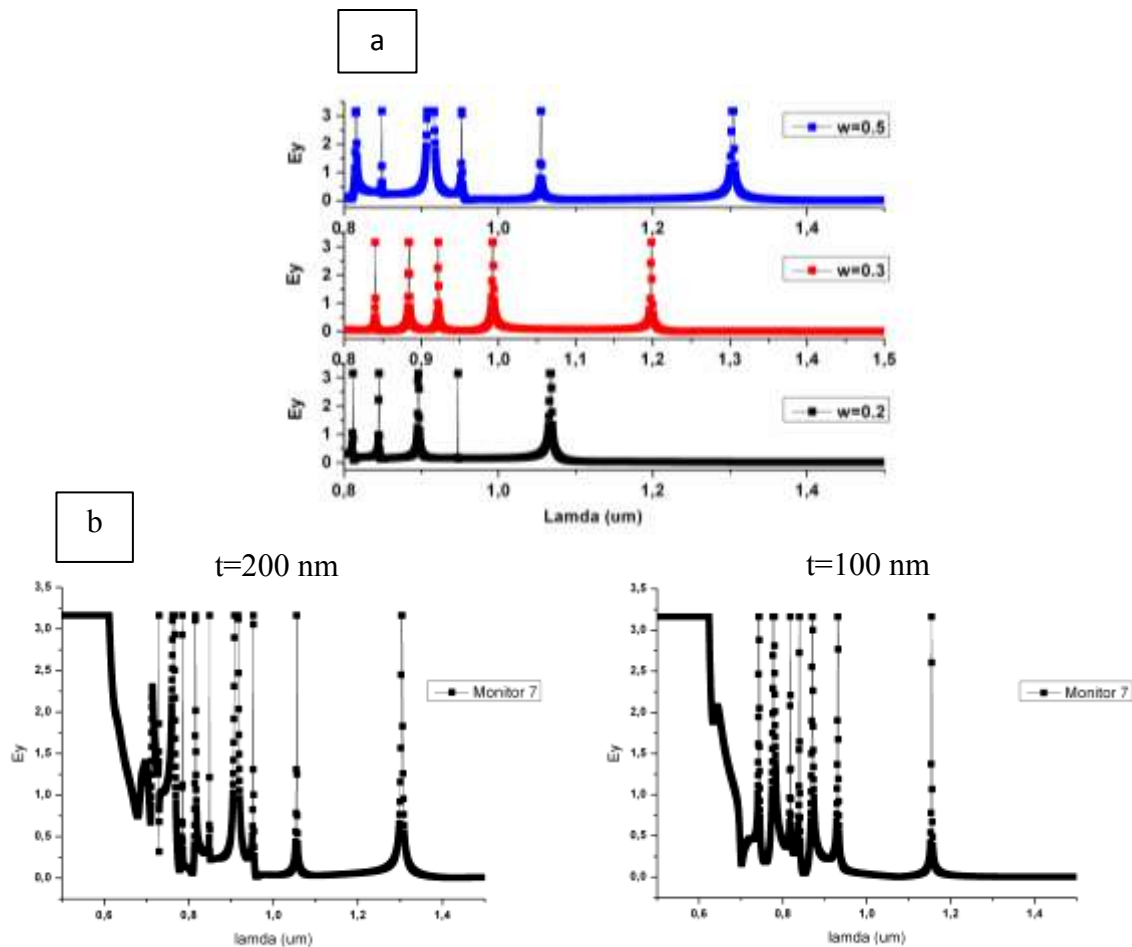
**Figure 5.4:** (a) Représentation schématique de la structure de bandes dans la première zone de Brillouin mettant en évidence le gap photonique (PBG pour photonic band gap) de la cavité résonante du réseau de NFs, et les fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  des premiers modes de Bloch lents en  $\pi/a$  (cercles rouges). (b) Exemple de spectre simulé par FDTD des modes lents  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_n$  de la cavité résonante pour des paramètres géométriques donnés.

La Figure 5.5 montre à titre d'exemple, en mode TE et pour une configuration donnée, l'influence de la périodicité  $a$  et du diamètre  $D$  des NFs sur la longueur d'onde du mode le plus bas en fréquence (appelé mode fondamental). Ce résultat montre que c'est en premier lieu la périodicité  $a$  qui va fixer la longueur d'onde des modes de la cavité résonante. Une périodicité  $a$  voisine de 300-400 nm sera à cibler pour la longueur d'onde du mode fondamental à 1,3  $\mu\text{m}$  visée dans le projet INSCOOP. Le diamètre des NFs n'aura qu'une faible influence sur cette longueur d'onde dans une gamme de 100 à 200 nm.



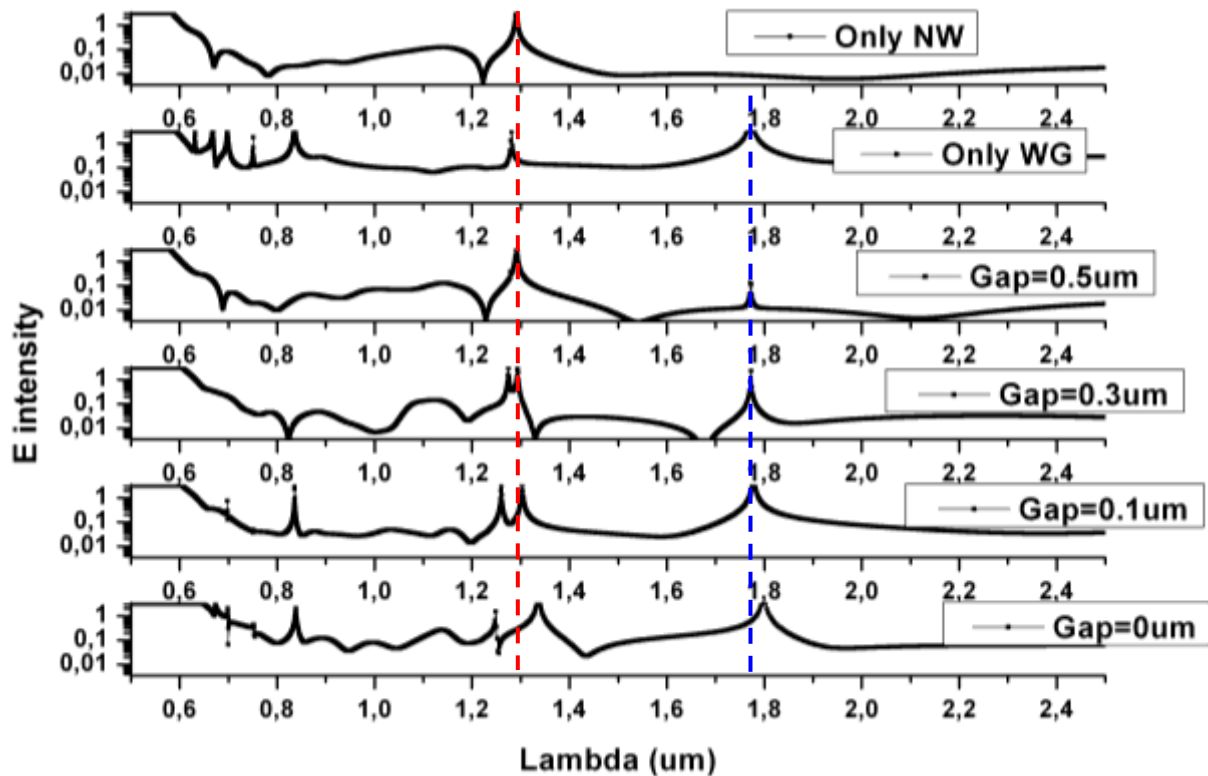
**Figure 5.5:** Évolution de la longueur d'onde du mode fondamental en mode TE avec : (a) la périodicité  $a$  du réseau de NFs et (b) le diamètre  $D$  des NFs.

La Figure 5.6 montre, aussi à titre d'exemple, l'influence de la largeur  $w$  et de la hauteur  $t$  du guide d'onde Si sur la position énergétique des modes optiques. Les dimensions  $w=500$  nm et  $t=200$  nm ont été choisies pour le guide d'onde Si sur SOI.



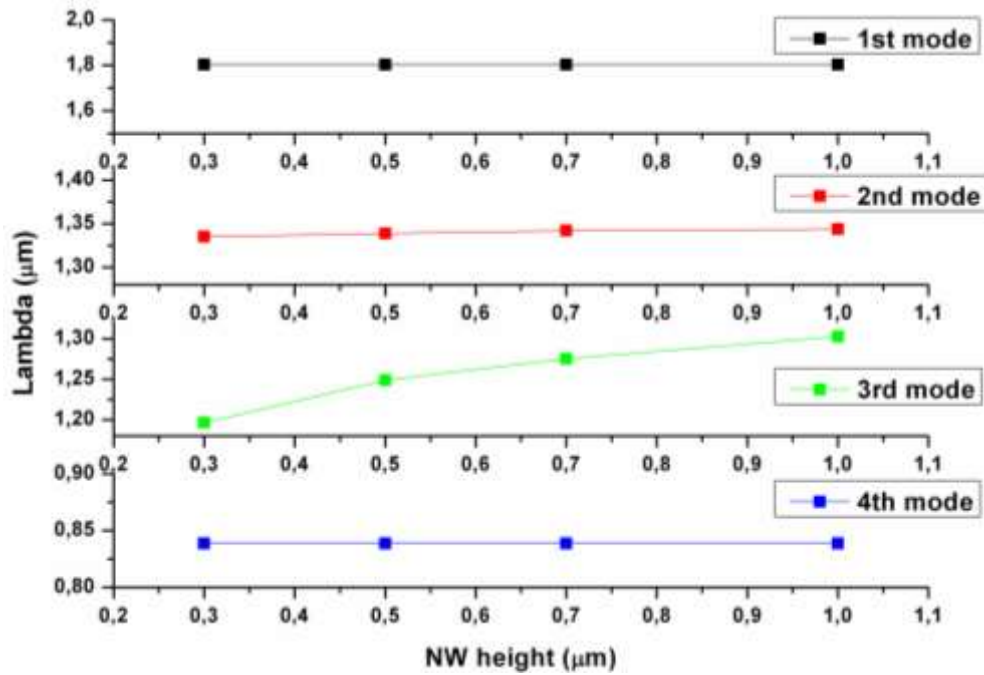
**Figure 5.6:** Influence : (a) de la largeur  $w$  (nm) et (b) de la hauteur  $t$  (nm) du guide d'onde Si sur la longueur d'onde des modes optiques.

Le couplage des modes optiques de la cavité résonante du réseau de NFs (notés modes NFs) et du guide d'onde Si sur SOI (notés modes GO) a ensuite été simulé ainsi que la densité d'énergie associée à ces modes dans les deux cas des modes de propagation TM et TE. Pour rendre compte du couplage, il a été imaginé de séparer spatialement (gap de  $0,5 \mu\text{m}$ ) les modes optiques de la cavité résonante de ceux du guide d'onde et de réduire progressivement ce gap de  $0,5 \mu\text{m}$  à  $0 \mu\text{m}$ . La Figure 5.7 montre le résultat de cette simulation pour des modes TM, avec des paramètres géométriques donnés (en particulier, avec une périodicité  $a$  pour avoir le mode fondamental des NFs à  $1,3 \mu\text{m}$ ).



**Figure 5.7:** Simulation, pour des modes TM, du couplage des modes optiques de la cavité résonante du réseau de NFs (modes NFs ou only NW) avec ceux du guide d'onde (modes GO ou only WG) par diminution du gap spatial entre les deux : 0,5  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$  et 0  $\mu\text{m}$ . Paramètres géométriques du réseau de NFs:  $a=400$  nm,  $D=200$  nm,  $h=500$  nm. Paramètres géométriques du guide d'onde :  $w=500$  nm,  $t=200$  nm.

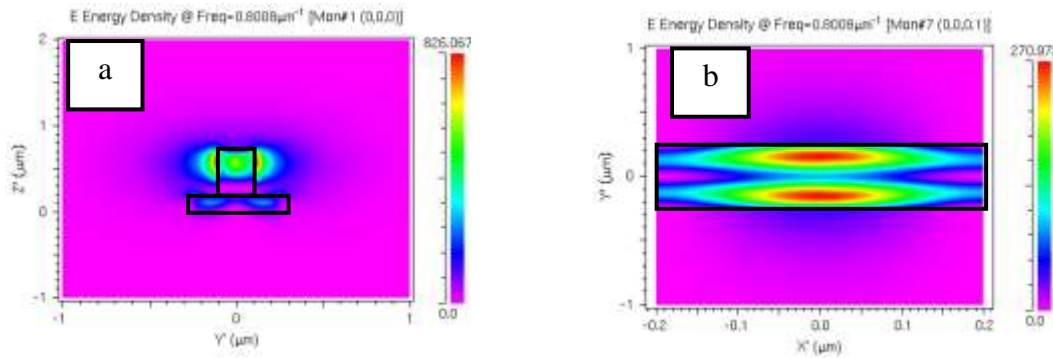
Pour le gap nul, il apparaît ainsi 3 modes respectivement à 1,2488  $\mu\text{m}$ , 1,335  $\mu\text{m}$  et 1,7996  $\mu\text{m}$ . Les deux premiers sont le résultat du couplage entre les modes NFs et GO et le troisième est celui d'un mode GO. La Figure 5.8 montre, à titre d'exemple, l'influence de la hauteur  $h$  des NFs sur la longueur d'onde de ces modes, visible évidemment pour les modes couplés (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> modes). On constate que la hauteur des NFs n'aura qu'une faible influence sur cette longueur d'onde dans une gamme de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est de la densité d'énergie dans les modes, en particulier pour le mode couplé à 1,24  $\mu\text{m}$ , les calculs ont montré qu'il faut une hauteur d'au moins 500 nm pour avoir un confinement efficace dans les NFs, mais que l'augmenter encore n'apporte aucune amélioration. Une hauteur de NFs de 500 nm sera donc visée pour le démonstrateur du projet INSCOOP.



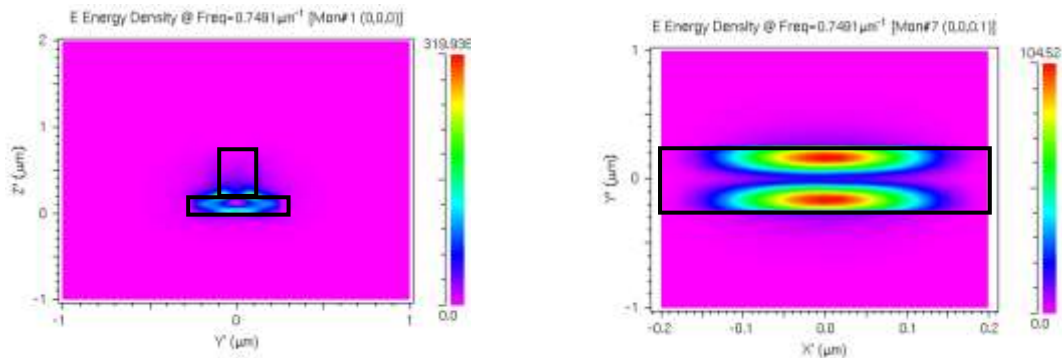
**Figure 5.8:** Influence de la hauteur  $h$  des NFs sur la longueur d'onde des modes optiques.

La Figure 5.9 montre les densités d'énergie et leur répartition respectivement dans les NFs (a) et dans le guide d'onde Si sur SOI (b). Il ressort de cette simulation que le 3<sup>ème</sup> mode à  $\lambda=1,2488 \mu\text{m}$ , associé au mode fondamental du réseau de NFs, conduit à un bon partage entre les NFs et le guide d'onde et pourra donc être privilégié comme choix de mode couplé à utiliser. Notons que le mode GO est monomode verticalement et bi-mode horizontalement.

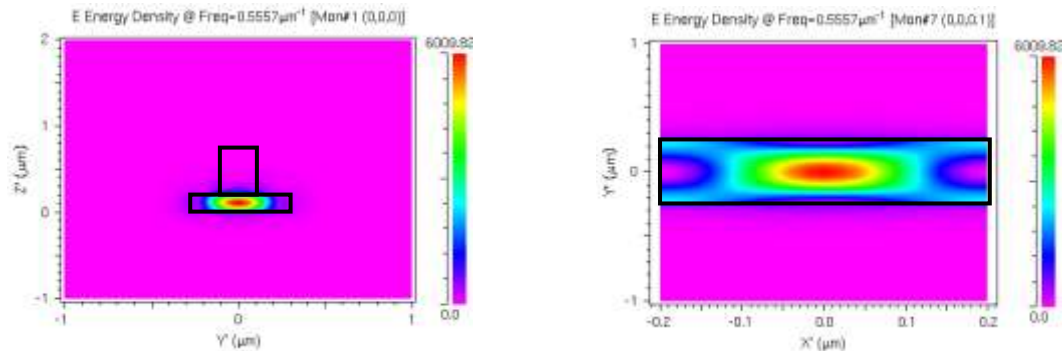
**1. E energy density, Third mode lambda = 1.2488 μm.**



**2. E energy density, Second mode lambda = 1.335 μm.**

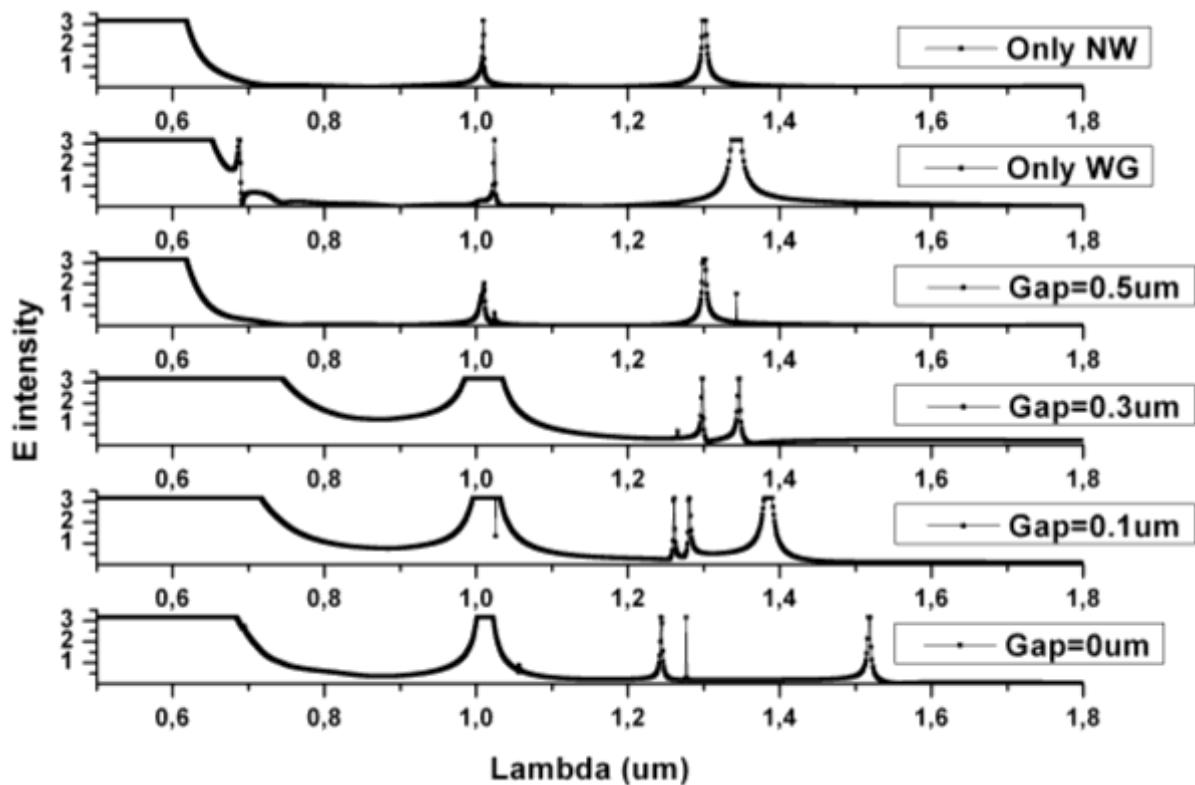


**3. E energy density, first mode lambda = 1.7996 μm.**



**Figure 5.9:** Densité d'énergie électrique pour les 3 premiers modes (TM) respectivement : (a) dans les NFs et (b) dans le guide d'onde. Paramètres géométriques du réseau de NFs: a=400 nm, D=200 nm, h=500 nm. Paramètres géométriques du guide d'onde : w=500 nm, t=200 nm.

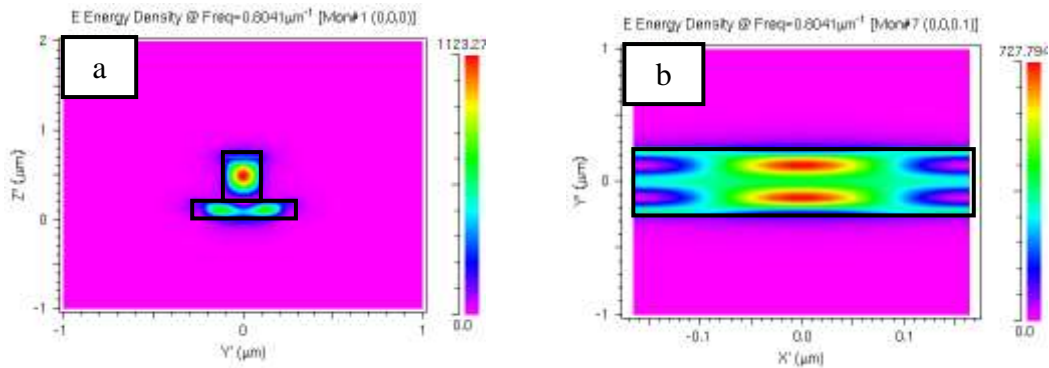
La même simulation a été réalisée pour des modes TE avec des paramètres géométriques pratiquement identiques, et à nouveau pour avoir le mode fondamental des NFs à 1,3 μm (Figure 5.10).



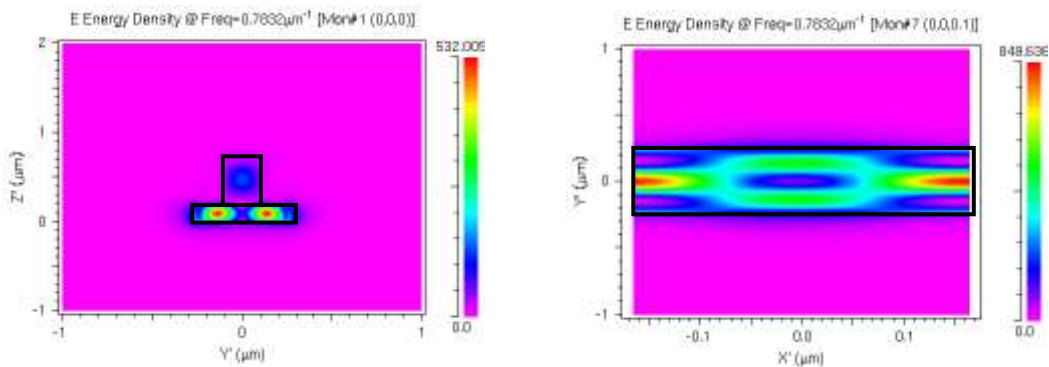
**Figure 5.10:** Simulation, pour des modes TE, du couplage des modes optiques de la cavité résonante du réseau de NFs (modes NFs ou only NW) avec ceux du guide d'onde (modes GO ou only WG) par diminution du gap spatial entre les deux : 0,5  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$  et 0  $\mu\text{m}$ . Paramètres géométriques du réseau de NFs:  $a=330$  nm,  $D=200$  nm,  $h=500$  nm. Paramètres géométriques du guide d'onde :  $w=500$  nm,  $t=200$  nm.

Pour le gap nul, il apparait ainsi 3 modes respectivement à 1,2436  $\mu\text{m}$ , 1,2768  $\mu\text{m}$  et 1,5182  $\mu\text{m}$ , comme résultat du couplage entre les modes NFs et GO. Le fort décalage apparaissant entre ces 3 modes traduit un fort couplage entre ces derniers. La Figure 5.11 montre les densités d'énergie et leur répartition respectivement dans les NFs (a) et dans le GO (b).

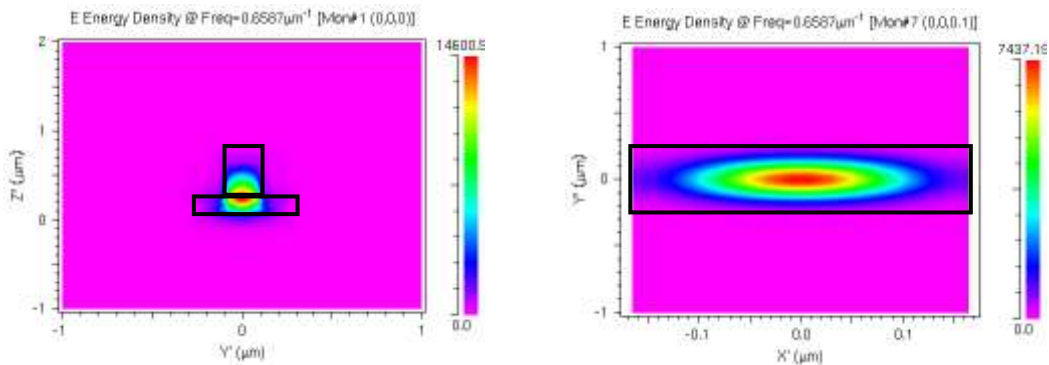
**1. E energy density, Third mode lambda = 1.2436 μm.**



**2. E energy density, Second mode lambda = 1.2768 μm.**



**3. E energy density, first mode lambda = 1.5182 μm.**

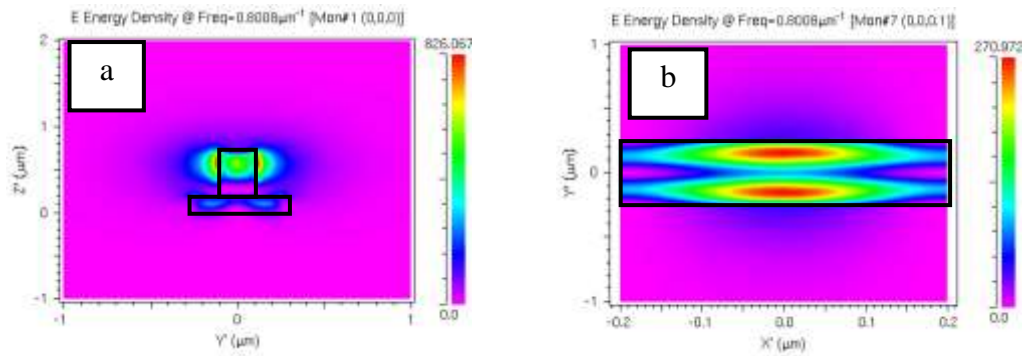


**Figure 5.11:** Densité d'énergie électrique pour les 3 premiers modes (TE) respectivement : (a) dans les NFs et (b) dans le guide d'onde. Paramètres géométriques du réseau de NFs: a=330 nm, D=200 nm, h=500 nm. Paramètres géométriques du guide d'onde : w=500 nm, t=200 nm.

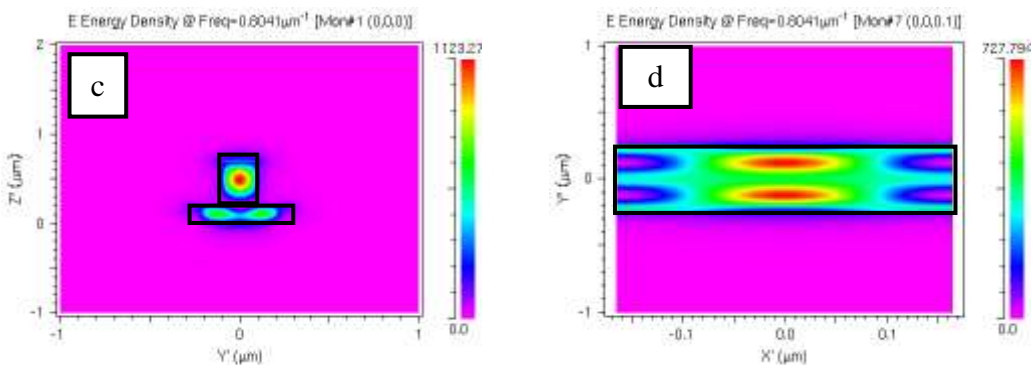
Il ressort de cette simulation que le 3<sup>ème</sup> mode à  $\lambda=1,2436 \mu\text{m}$ , associé au mode fondamental des NFs, conduit à un bon partage entre les NFs et le guide d'onde et pourra donc être privilégié comme choix de mode couplé à utiliser.

Il est aussi ressorti de ces simulations que la densité d'énergie, pour un mode couplé à  $\lambda \sim 1,24 \mu\text{m}$  et un diamètre de NFs égal à 200 nm, est bien mieux confinée dans les NFs dans le cas d'un mode TE que dans le cas d'un mode TM (Figure 5.12).

### MODE TM



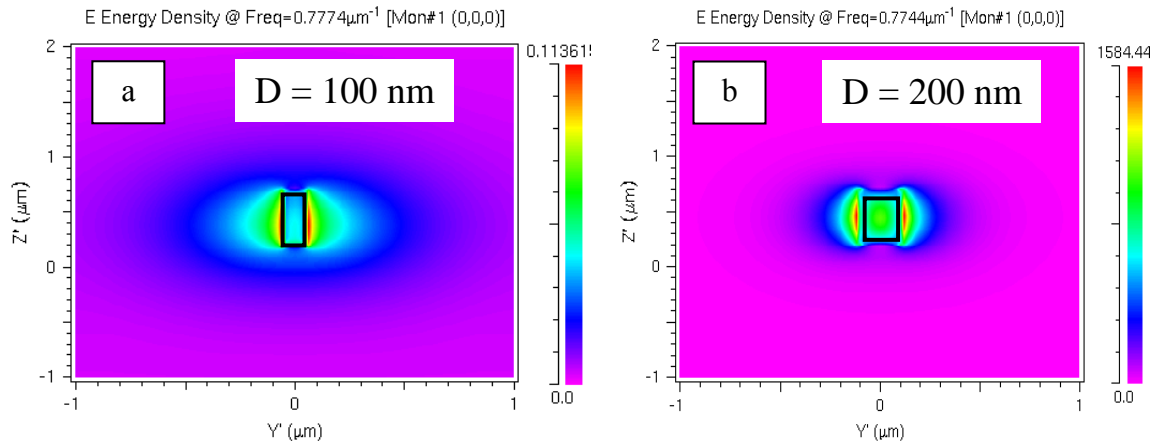
### MODE TE



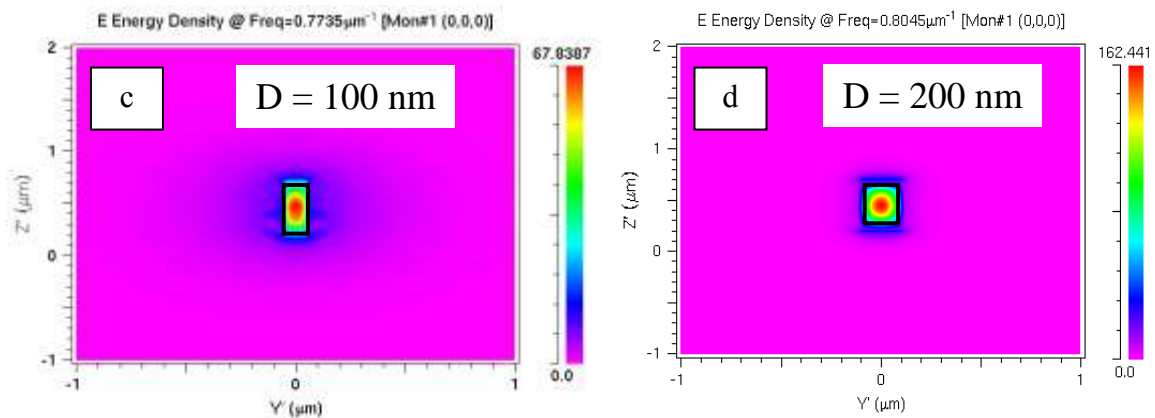
**Figure 5.12:** Densité d'énergie électrique dans les NFs et dans le guide d'onde, pour un mode couplé à 1,24 μm dans le cas : (a) et (b) d'un mode TM, (c) et (d) d'un mode TE (diamètre des NFs égal à 200 nm).

La Figure 5.13 montre, pour un mode à 1,3 μm d'un réseau de NFs (non couplé avec un guide d'onde, mais le résultat serait similaire s'il était couplé), qu'en mode TE, l'énergie reste parfaitement confinée même pour un diamètre de NFs de 100 nm. Avec un mode TE, des diamètres de NFs de 100 nm pourraient donc être visés pour le démonstrateur du projet INSCOOP.

### MODE TM



### MODE TE



**Figure 5.13:** Comparaison de la densité d'énergie électrique dans les NFs pour un mode à 1,3  $\mu\text{m}$ , en modes TM et TE, pour des NFs de diamètre 100 nm et 200 nm.

Ces études ont montré qu'un mode TE, et ainsi qu'une polarisation dans la direction z de la lumière émise par les NFs c'est-à-dire parallèle à l'axe de croissance [0001] (structure Wz) ou [111] (structure ZB) des NFs (eux-mêmes verticaux sur le guide d'onde), devra donc être à privilégier pour avoir une plus forte densité d'énergie dans les modes pour des NFs de diamètre égal à 100 nm. Il a donc été mené une étude sur la polarisation de la lumière émise par des NFs afin de mettre en évidence les paramètres qui pouvaient privilégier une telle polarisation (parallèle à l'axe des NFs). Cette étude a été menée à l'INL par R. Anufriev et N. Chauvin et a fait l'objet de la thèse de R. Anufriev [3].

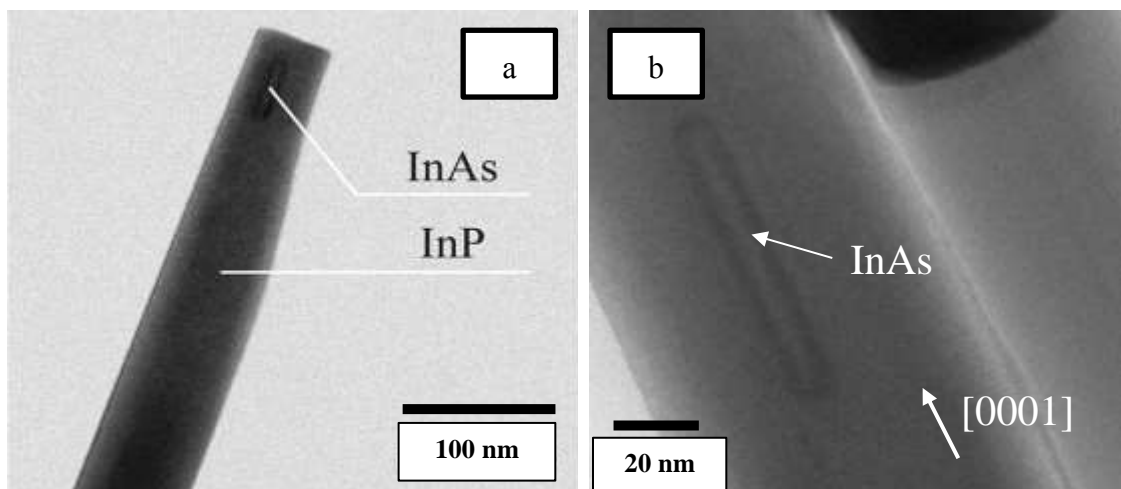
#### 5.1.2. La polarisation de la lumière émise par les NFs InAs/InP

Une des caractéristiques des NFs semi-conducteurs III-V est l'anisotropie de la polarisation de la lumière qu'ils émettent. C'est l'étude de cette anisotropie que nous allons maintenant résumer en présentant les principaux résultats utiles pour le projet INSCOOP. Ces études [4]

[5] ont été menées par micro-photoluminescence ( $\mu$ PL) sur des NFs uniques, détachés du substrat et reportés sur une grille MET en cuivre servant de substrat hôte. Les NFs étaient excités par un laser continu He-Ne focalisé par l'objectif d'un microscope à une taille de spot d'environ 4  $\mu$ m de diamètre. La PL émise était collectée par le même objectif du microscope et transmise à un monochromateur équipé d'un détecteur à photodiodes de GaInAs refroidies à l'azote liquide.

Les études ont été menées sur des NFs d'InAs/InP crûs sur Si(111) avec un catalyseur Au-In et avec des conditions et une procédure de croissance conduisant à des NFs de structure pure Wz [6] [7] tels que montrés par microscopie MET (Figure 5.14). Les résultats seront donc principalement applicables à des NFs de structure WZ mais nous pourrons cependant tirer quelques enseignements pour des NFs de structure ZB.

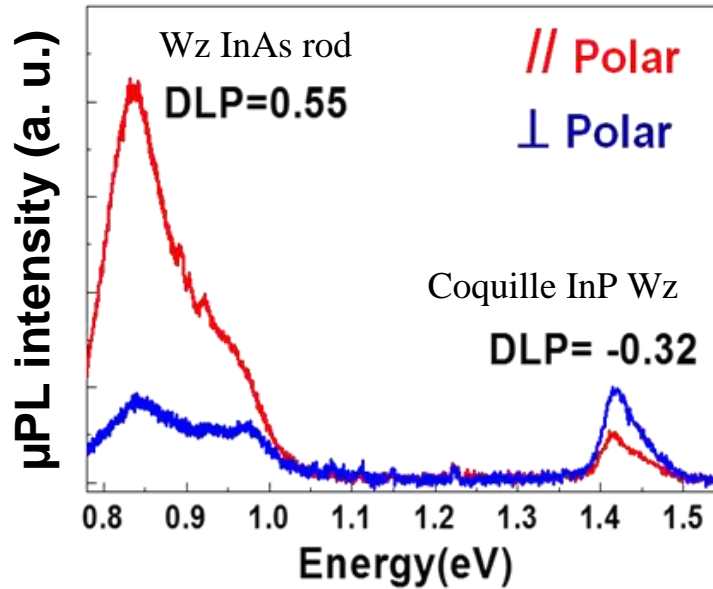
Ces NFs étaient constitués d'un bâtonnet d'InAs de diamètre et longueur allant respectivement de 8 à 11 nm (fonction du diamètre des gouttelettes de catalyseur) et de 45 à 135 nm (fonction du temps de croissance de l'InAs) inséré dans un NF d'InP dont le diamètre variait de 80 à 350 nm en fonction du temps de croissance. Leur structure se rapprochait donc de la structure cœur InAs(P) - coquille InP envisagée pour le projet INSCOOP. Les bâtonnets d'InAs étaient réalisés dans la partie basse des NFs d'InP et à une température suffisamment élevée pour éviter la formation d'un puits quantique radial d'InAs parasite pendant leur croissance.



**Figure 5.14:** Images MET des NFs InAs/InP étudiés.

La polarisation des NFs a été étudiée en polarisation d'absorption (par polarisation du faisceau incident) et en polarisation d'émission (par polarisation du faisceau émis). Nous ne discuterons que les résultats obtenus en polarisation d'émission.

La Figure 5.15 montre les spectres typiques de  $\mu$ PL à 300 K obtenus sur ces NFs dans les deux cas d'une polarisation // et  $\perp$  à l'axe [0001] des NFs. On y observe deux pics à 0,83 eV (avec un épaulement à 0,97 eV) et à 1,43 eV, respectivement attribués au segment d'InAs WZ et à la coquille d'InP Wz [8] [9].



**Figure 5.15:** Spectres de  $\mu$ PL à 300 K d'un NF InAs/InP pour une polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe [0001] du NF.

On observe un comportement en polarisation différent pour l'émission du segment d'InAs (majoritairement //) et pour l'émission de la coquille d'InP (majoritairement  $\perp$ ). La grandeur caractéristique pour définir l'anisotropie de la polarisation est le Degré de Polarisation Linéaire (DLP pour Degree of Linear Polarization), défini en émission par :

$$DLP^e = \frac{I_{\parallel}^e - I_{\perp}^e}{I_{\parallel}^e + I_{\perp}^e} \quad \{\text{Équation 5.1}\}$$

où  $I_{\parallel}^e$  et  $I_{\perp}^e$  sont les intensités de PL mesurées avec la polarisation respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de croissance du NF.

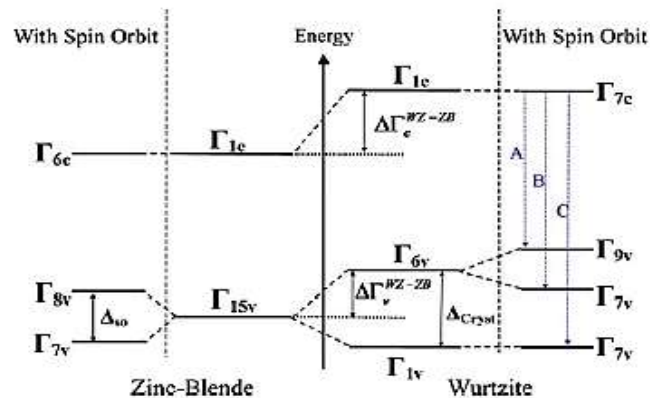
Les  $DLP^e$  mesurés pour l'InAs et l'InP sont respectivement égal à + 0,55 et - 0,32, donc avec une polarisation majoritairement parallèle pour l'émission du segment d'InAs et majoritairement perpendiculaire pour l'émission de la coquille d'InP.

Dans les semi-conducteurs en volume ou en couches minces, le DLP est lié à la structure de bande du matériau semi-conducteur et donc à sa structure cristalline, contrainte ou non, du semi-conducteur et à la polarisation des transitions entre les niveaux électroniques concernés.

La Figure 5.16 montre les diagrammes de bandes usuels au point  $\Gamma$  pour des semi-conducteurs de structure ZB et Wz.

Pour une structure ZB non contrainte, la recombinaison électrons-trous peut s'effectuer selon 1 (ou 2 avec le couplage spin-orbite) transitions pour la(les)quelle(s) aucune orientation de la polarisation n'est interdite.

Pour une structure WZ non contrainte, la recombinaison électrons-trous peut s'effectuer selon 2 (ou 3 avec le couplage spin-orbite) transitions nommées A, B et C [10], dont la polarisation est liée aux règles de sélection de ces transitions [11] [12]. À la transition A est associée une polarisation  $\perp$  à l'axe [0001] de la structure Wz (DLP = -1, la polarisation // est interdite). À la transition B est associée une polarisation majoritairement  $\perp$  pour l'InP (DLP = -0,77) et légèrement // pour l'InAs (DLP = +0,11). À la transition C est associée une polarisation majoritairement // pour l'InP (DLP = + 0,94) et pour l'InAs (DLP = + 0,52). Ces calculs de DLP ont été réalisés par N. Chauvin (N. Chauvin, manuscrit de HDR, 2015) à partir de la structure de bandes calculée théoriquement [10] [11] et des valeurs expérimentales obtenues sur les NFs InP Wz épitaxiés à l'INL [13].



**Figure 5.16:** Diagrammes de bandes au point  $\Gamma$  pour des semi-conducteurs de structure ZB et Wz, avec ou sans couplage Spin-Orbite. [12]

Les valeurs de DLP mesurées dans les NFs InAs/InP en particulier pour le segment d'InAs (DLP = + 0,55) mais aussi, à un degré moindre, pour la coquille d'InP (DLP = - 0,32) ne peuvent donc s'expliquer par les polarisations associées aux règles de sélection de la bande A de la structure Wz.

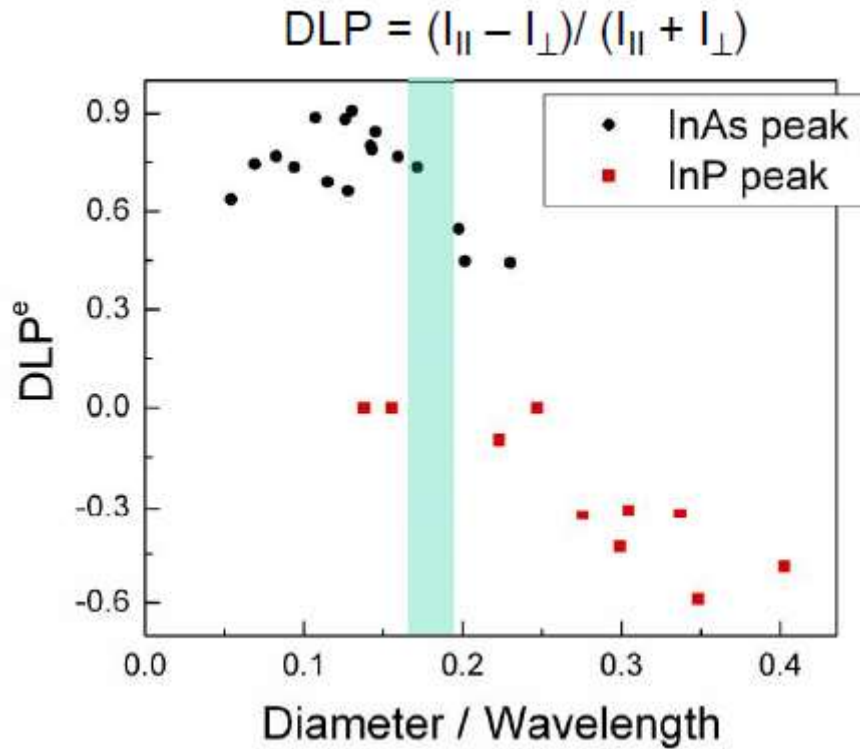
Hormis les règles de sélection liées à la structure cristalline, deux effets majeurs peuvent agir sur l'orientation de la polarisation dans le cas des NFs:

- **Le contraste diélectrique :** La différence de constante diélectrique entre le milieu environnant (usuellement le vide) et le NF semi-conducteur provoque une réduction de la composante du champ électrique orientée perpendiculairement à l'axe du NF [14]. Ce processus favorise donc une émission de photons polarisés parallèlement à l'axe du NF.

- **Un mélange de bandes :** Dans les nanostructures contraintes, le champ de contrainte peut induire un mélange de bandes. Dans le cas d'une nanostructure Wz, cela signifie que le niveau fondamental de la bande de valence n'est plus constitué à 100% de trous lourds (bande A) mais d'un mélange entre les bandes A, B et C [15]. Comme l'interdiction d'émettre des photons polarisés parallèlement à l'axe c ne concerne que les trous de la bande A, un mélange de bandes provoque la levée de cette interdiction.

Les valeurs du DLP<sup>e</sup> publiées pour les NFs InP sont souvent expliquées par le caractère photonique des NFs lié à des effets de confinement diélectrique qui sont fonction du diamètre des NFs et de son environnement [14]. Sur la base de ces résultats, nous avons aussi envisagé d'expliquer les valeurs de DLP<sup>e</sup>. Nous avons étudié plus systématiquement les valeurs de DLP<sup>e</sup> sur un certain nombre de NFs d'InAs/InP de diamètre de coquille d'InP différent, variant de 80 à 330 nm, tel que mesuré par microscopie optique avant enregistrement des spectres de  $\mu$ PL.

La Figure 5.17 montre la variation du DLP<sup>e</sup> en fonction du rapport entre le diamètre du NF et la longueur d'onde ( $D/\lambda$ ) pour les deux pics correspondant respectivement à l'émission du segment d'InAs (à 1500 nm) et à celle de la coquille d'InP (à 870 nm). Pour l'émission de l'InAs, la mesure a été limitée, pour les grands rapports  $D/\lambda$ , à un rapport  $\sim 0,23$  en raison du diamètre maximum des NFs étudiés qui était de 330 nm. Pour les deux émissions, on observe une augmentation progressive du DLP<sup>e</sup> avec la diminution du rapport  $D/\lambda$  pouvant s'expliquer par une diminution de  $I_{\perp}^e$  avec la diminution du diamètre du NF. Les deux valeurs de DLP<sup>e</sup> semblent cesser d'augmenter pour une valeur de  $D/\lambda$  voisine de 0,18 (barre bleue), pour se stabiliser autour d'une valeur moyenne du DLP<sup>e</sup> égale à 0,75 pour le segment d'InAs et égale à 0 pour la coquille d'InP. Cette observation est en accord avec les travaux du groupe de V. Zwiller pour des NFs d'InAs/InP qui a observé une forte inhibition de l'émission orientée perpendiculairement à l'axe du NF lorsque  $D/\lambda < 0,18$  [16].



**Figure 5.17:** Évolution du DLP<sup>e</sup> en fonction du rapport  $D/\lambda$  pour l'émission du segment d'InAs et de la coquille d'InP.

Ce que l'on retiendra pour notre objectif est que pour privilégier la polarisation // de l'émission du cœur InAs Wz, autour de 1500 nm, est qu'il faut être en dessous d'une valeur de 0,18 pour le rapport  $D/\lambda$  et donc en dessous d'une valeur de 270 nm pour le diamètre des NFs d'InAs/InP. Pour la longueur d'onde d'émission de 1300 nm visée pour le démonstrateur du projet INSCOOP, cette valeur serait de 230 nm. Ces résultats ont été obtenus sur des NFs de structure Wz pour laquelle la polarisation  $\perp$  (à l'axe de croissance [0001] des NFs), associée au semi-conducteur volumique, est pratiquement complètement transformée en une polarisation // par l'effet de confinement diélectrique pour des diamètres inférieurs à 270 nm ou 230 nm selon la longueur d'onde visée. On peut supposer qu'il en sera au moins de même pour des NFs de structure ZB pour laquelle la polarisation « isotrope » associée au semi-conducteur volumique sera d'autant plus facilement transformée en polarisation // avec les effets de confinement diélectrique. On peut donc en conclure qu'un diamètre de 100 nm (voire jusqu'à 230 nm) est tout à fait bien adapté pour privilégier une polarisation // à l'axe des NFs et une bonne densité d'énergie dans le mode couplé autour de 1,3  $\mu\text{m}$  (tel que montré sur la Figure 5.13).

### 5.1.3. Bilan de la simulation : Cahier des charges pour la croissance

L'ensemble de ces données de simulation optique nous permet de dresser un cahier des charges pour la croissance des NFs verticaux sur SOI pour que le couplage/partage des modes optiques du réseau linéaire de NFs et du guide optique de Si sur SOI, envisagé pour le démonstrateur du projet INSCOOP, soit le plus efficace possible. Ce cahier des charges est le suivant :

- une période du réseau linéaire de NFs dans une fourchette [300-400 nm] pour viser une longueur d'onde de fonctionnement autour de 1,3 μm. Ce paramètre sera assuré par la lithographie électronique qui assurera la fabrication des réseaux de trous sur SOI pour la croissance localisée des NFs.
- la longueur des NFs devra être au moins égale à 500 nm, sans qu'il soit nécessaire qu'ils soient plus longs pour avoir une bonne densité d'énergie dans les NFs.
- un mode TE pour la propagation de la lumière sera à privilégier en raison d'une plus forte densité d'énergie électromagnétique dans les NFs pour les modes couplés avec le guide d'onde, qu'avec une propagation en mode TM. Un diamètre de NFs de 100 nm sera alors suffisant pour avoir un bon confinement optique dans ces NFs. Un diamètre inférieur à 230 nm, pour une longueur d'onde visée de 1,3 μm, sera la valeur haute de la fourchette pour ce diamètre, pour privilégier la polarisation // à l'axe de croissance des NFs (correspondant aux modes TE du réseau de NFs et du guide d'onde de Si sur SOI). Un diamètre de NFs dans une fourchette [100-200 nm] sera donc à viser. Cette fourchette est applicable aussi bien pour des NFs de structure WZ que de structure ZB.

En se basant sur l'ensemble de ces analyses, nous allons aborder maintenant la deuxième partie de ce chapitre qui porte sur « la tentative » d'intégrer des NFs InP auto-catalysés avec des gouttelettes d'indium localisées sur des substrats structurés SiO<sub>2</sub>-Si(111) puis sur des substrats structurés de SOI(111).

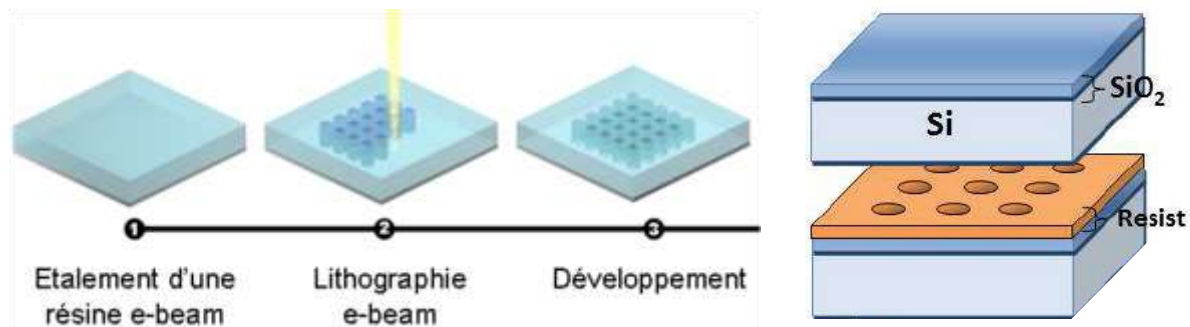
## 5.2. La croissance sur substrats structurés ou « patternés »

Les premières études ont été menées sur des substrats structurés SiO<sub>2</sub>-Si(111) réalisés par B. Salem au LTM à Grenoble, un des laboratoires académiques partenaires du projet INSCOOP. Les études ont ensuite été transposées sur des substrats SOI(111), réalisés et structurés par D. Bordel, J. Harduin et B. Ben Bakir au CEA-Leti, un autre partenaire du projet INSCOOP. Les études de croissance ont été réalisées avec H. Dumont de l'INL.

### 5.2.1. Résultats sur les substrats SiO<sub>2</sub>-Si patternés au LTM

#### 5.2.1.1. Structuration ou « patterning » des substrats

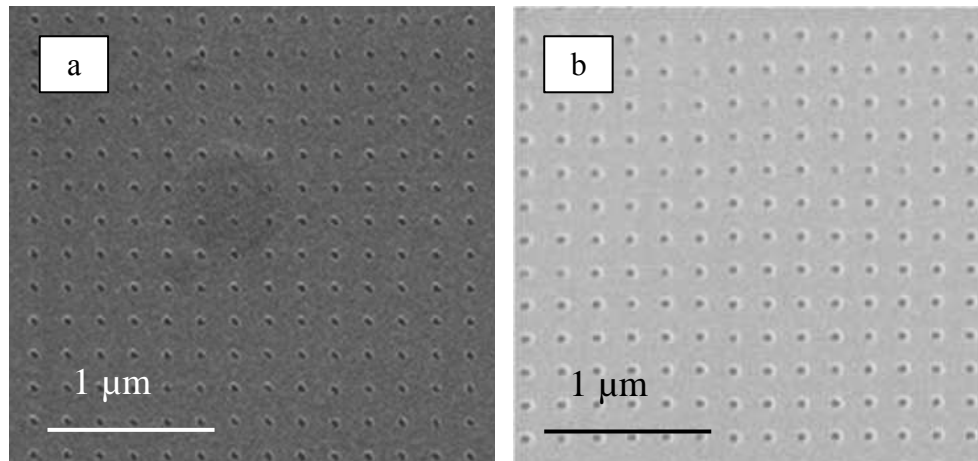
Les différentes étapes du « patterning » des substrats Si(111) dopés n++ ont été les suivantes (Figure 5.18):



**Figure 5.18:** Représentation schématique du patterning des substrats SiO<sub>2</sub>-Si.

- Oxydation thermique du Si et formation d'une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 25-35 nm,
- Étalement d'une résine PMMA (polyméthacrylate de méthyle) d'épaisseur 250 nm,
- Lithographie électronique de la résine sur le masqueur de la PTA,
- Développement de la résine,
- Transfert de la gravure sur le masque dur de SiO<sub>2</sub> par gravure sèche ICP (pour Inductively Coupled Plasma) avec CF<sub>4</sub> comme gaz réactif et avec une puissance source de 1200 W et une puissance de polarisation de 100 W.
- Traitement d'oxydation/gravure du fond de gravure par une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Plusieurs diamètres de trous  $D_t = 30, 50$  et  $70$  nm et plusieurs périodes  $a_t = 200, 400, 600$  et  $800$  nm ont été choisis pour la formation des réseaux. Ces valeurs de  $a_t$  ont été choisies pour l'évaluation des longueur de diffusion de l'indium et non directement en rapport avec les simulations précédemment présentées. La Figure 5.19 montre un exemple de réseaux de trous de 30 nm et de 50 nm de diamètre et une période  $a_t=200$  nm.

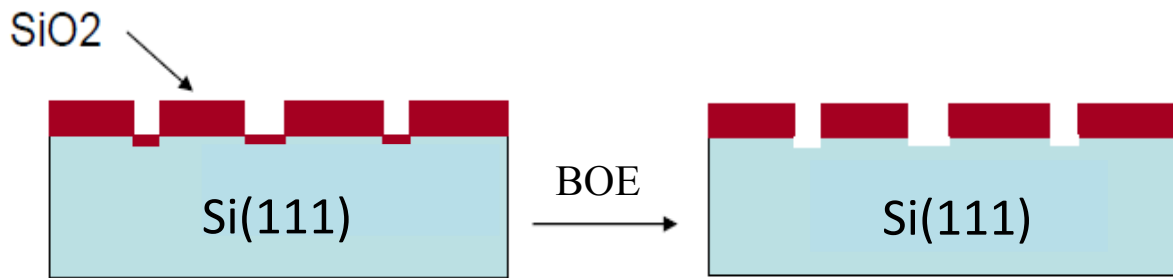


**Figure 5.19:** Images MEB de réseaux de trous définis sur SiO<sub>2</sub>-Si : (a) D<sub>t</sub>=30 nm, a<sub>t</sub>=200 nm, (b) D<sub>t</sub>=50 nm, a<sub>t</sub>=200 nm.

### 5.2.1.2. Traitement de surface des substrats SiO<sub>2</sub>-Si patternés

Nous venons de voir, dans le protocole de réalisation des substrats patternés de SiO<sub>2</sub>-Si, que chaque échantillon SiO<sub>2</sub>-Si possède de multiples réseaux de caractéristiques différentes, définies par le couple D<sub>t</sub> et a<sub>t</sub>, issus de la lithographie de la résine PMMA. Pour le retrait de la résine PMMA, les substrats structurés SiO<sub>2</sub>-Si ont été traités par voie chimique à l'acétone, l'éthanol et à l'eau dé-ionisée. Puis, pour la découpe de ces substrats SiO<sub>2</sub>-Si, mesurant 2 pouces de diamètre, en substrats d'environ 1 cm<sup>2</sup> (taille choisie pour les échantillons), ils ont été recouverts d'une résine AZ1512, elle-même ensuite retirée avec de l'acétone suivie d'un rinçage à l'éthanol et à l'eau dé-ionisée. Pour éliminer les contaminations carbonées, les substrats ont été soumis à un plasma oxygène de 200 W pendant 5 min.

Préalablement à l'introduction sous ultra-vide, le substrat est traité chimiquement avec une solution BOE diluée à 1%, pendant 1 minute, pour enlever l'oxyde fin, qui s'est reformé au fond des trous après tous ces différents traitements, en particulier du dernier traitement plasma oxygène, et ainsi révéler la surface de Si (Figure 5.20). Ce traitement par BOE dilué à 1% et durant un temps court (1 min) a été choisi pour ne graver que très faiblement la couche de SiO<sub>2</sub> du masque dur d'épaisseur 25-35 nm. Nous avons évalué cette épaisseur gravée de l'ordre de 5 à 10 nm. Cette chimie BOE dilué 1% conduit à un faible et inhomogène élargissement latéral des trous, typiquement d'une dizaine de nm, quel que soit leur diamètre (D<sub>t</sub>=30 nm, D<sub>t</sub>=50 nm et D<sub>t</sub>=70 nm). L'échantillon SiO<sub>2</sub>-Si est alors collé à l'indium sur le molyblock (traitement thermique à 250°C à l'air, dont on sait qu'il a du reformer un oxyde fin de SiO<sub>x</sub> au fond du trou) et rapidement introduit sous vide. La durée entre le traitement BOE dilué et l'introduction sous vide est réduite au maximum et typiquement de l'ordre de 2 min.



**Figure 5.20:** Représentation schématique du retrait de l'oxyde fin en fond de trou par le traitement de BOE dilué à 1%, laissant apparaître le Si « nu ».

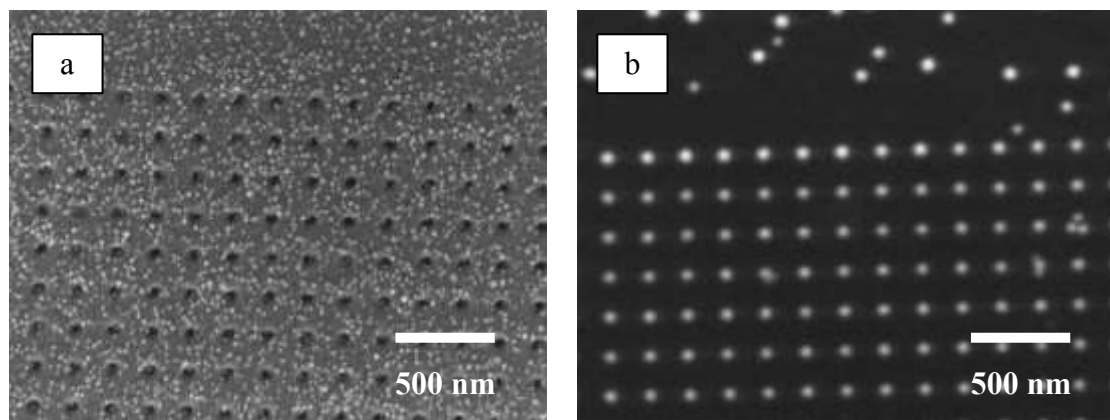
### 5.2.1.3. Localisation des gouttelettes d'indium

Les trois paramètres interdépendants que nous avons fait varier afin d'étudier leur influence sur la localisation des gouttelettes d'indium sur ces réseaux de trous, ont été la température de dépôt  $T_d$ , la vitesse de dépôt de l'indium  $v_d$  et le nombre de MC d'indium déposé  $N_d$ . Nous présenterons les principales tendances observées. Au préalable, on montrera l'effet du traitement chimique BOE dilué 1%.

*NB : La température du substrat étant difficile à mesurer par thermocouple ou par pyrométrie en fonction des différents types de substrats utilisés (Si ou SOI, dopage et épaisseur différents) pour les études sur substrats patternés, nous avons décidé de prendre une référence interne pour évaluer et surtout comparer les différentes températures entre elles. Nous avons recherché, pour tous les types de substrat, la température mesurée au thermocouple (elle-même étalonnée par rapport à la température de transition de la reconstruction de surface 2x4 à 2x1 de l'InP de 470°C) qui conduisait à produire des gouttelettes d'indium localisées avec la sélectivité la meilleure, souvent 10°C en dessous de la température de désorption totale de l'indium, avec des conditions de dépôt fixées par ailleurs :  $N_d=36$  MC,  $V_d=0,2$  MC et pour une périodicité du réseau  $a_r=400$  nm et pour un diamètre de trous  $D_r=50$  nm. Cette température a été évaluée à 450°C. Toutes les températures données dans la suite ce manuscrit seront relatives à cette température de référence. Cette manière de faire n'est évidemment possible que parce que menée sur des substrats se terminant par une couche de SiO<sub>2</sub> thermique conduisant à la même mobilité de surface de l'indium.*

### 5.2.1.3.1. Influence du traitement chimique BOE dilué 1%

La Figure 5.21 montre, pour des conditions de dépôt d'indium identiques (voir ci-après) et pour des paramètres réseau identiques ( $a_t=200$  nm,  $D_t=30$  nm), le rôle absolument nécessaire du traitement BOE dilué 1% de la surface SiO<sub>2</sub>-Si des substrats patternés pour la localisation des gouttelettes d'indium. En son absence, il n'existe aucune sélectivité de localisation des gouttelettes dans les trous. Il semble même que les gouttelettes se positionnent préférentiellement sur la silice du masque dur. La désoxydation du fond de trou après les étapes de patterning est donc une étape essentielle pour la localisation des gouttelettes d'indium.

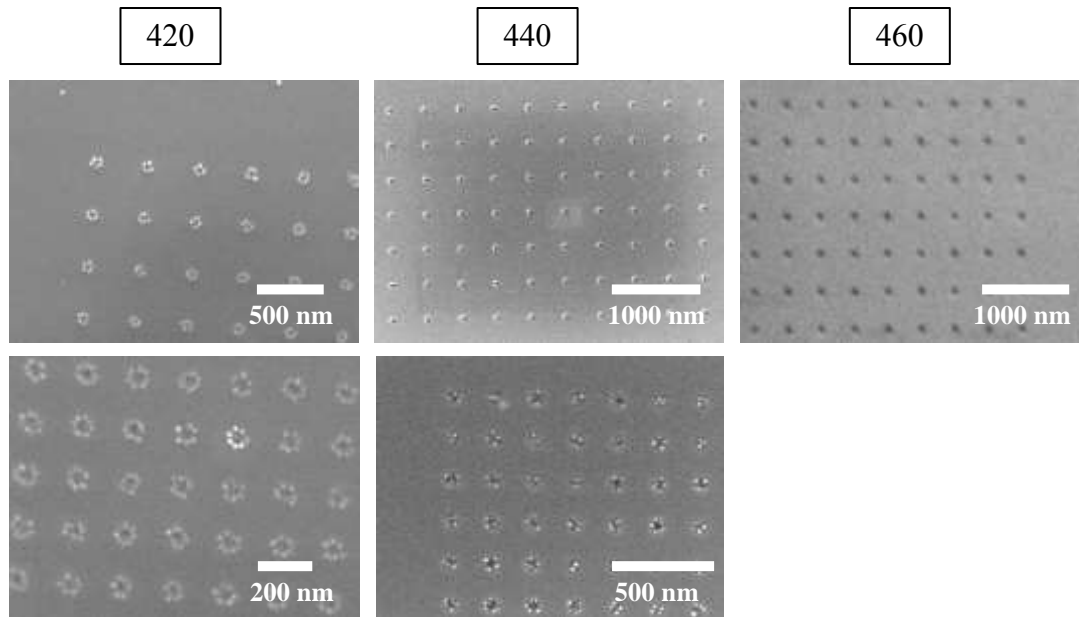


**Figure 5.21:** Images MEB montrant des dépôts de gouttelettes d'indium réalisés sur des substrats SiO<sub>2</sub>-Si structurés : (a) sans et (b) avec traitement BOE dilué 1%.

L'ensemble des études, présentées ci-après, ont été réalisées sur des surfaces traitées BOE dilué 1%.

### 5.2.1.3.2. Influence de la température de dépôt $T_d$

La Figure 5.22 montre l'influence de la température de dépôt  $T_d$  dans la gamme 420-460°C sur la localisation des gouttelettes d'indium, avec  $N_d=12$  MC et  $v_d=0,2$  MC/s. On observe une bonne sélectivité de la localisation de l'indium entre à 420°C et 440°C avec une quantité de matière moindre localisée dans les trous à 440°C. À 460°C, aucune gouttelette n'est observée : tout l'indium a désorbé de la surface. À 420°C et 440°C, pour des diamètres de trous de 30 nm ou 50 nm, et pour ce nombre de MC d'indium déposé, on peut aussi observer un certain nombre de gouttelettes se formant en bord de trou. Ce nombre diminue cependant lorsque  $T_d$  augmente.



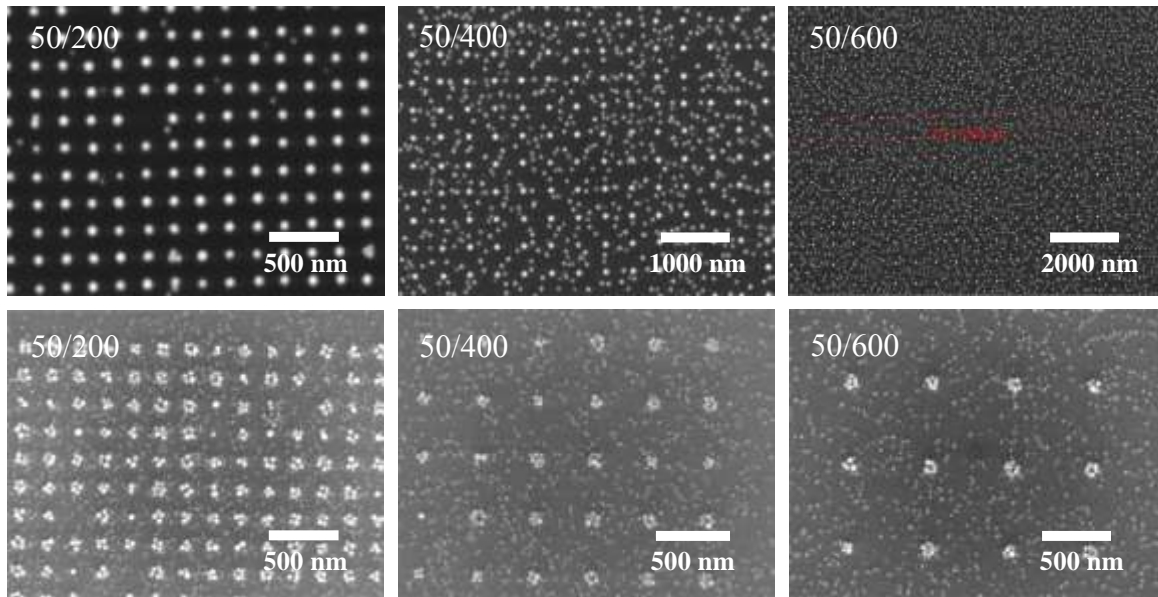
**Figure 5.22:** Images MEB montrant l'influence de  $T_d$  sur la localisation de l'indium :  $T_d=420^\circ\text{C}$ ,  $T_d=440^\circ\text{C}$  et  $T_d=460^\circ\text{C}$ .  $N_d=12$  MC,  $v_d=0,2$  MC/s. Images du haut :  $a_t=400$  nm,  $D_t=30$  nm (nominal), images du bas :  $a_t=200$  nm,  $D_t=50$  nm (nominal).

Sur la base de ces résultats, la température de  $440^\circ\text{C}$ , voire  $450^\circ\text{C}$  comme nous le verrons plus loin, nous est apparue la plus adaptée pour la localisation des gouttelettes d'indium.

### 5.2.1.3.3. Influence de la vitesse de dépôt $v_d$

La Figure 5.23 montre les résultats obtenus pour deux vitesses de dépôt  $v_d$  différentes :  $0,2$  et  $1$  MC/s, et avec les conditions de dépôt suivantes  $T_d=440^\circ\text{C}$  et  $N_d=36$  MC.

Les gouttelettes ont été observées sur les réseaux de trous de  $D_t=50$  nm pour plusieurs périodes  $a_t=200$  nm,  $400$  nm et  $600$  nm. À  $1$  MC/s, quelle que soit la période du réseau, on observe une mauvaise sélectivité de la localisation de l'indium qui se répartit aussi bien dans les trous que sur la SiO<sub>2</sub> entre les trous. Plusieurs gouttelettes par trou sont aussi observées. À  $0,2$  MC/s, la sélectivité est bonne pour le réseau de période  $a_t=200$  nm, mais n'est plus observée pour les périodes de  $400$  nm et  $600$  nm. De la comparaison des images avec la période de  $200$  nm, on peut conclure que la mobilité des adatoms d'indium est, comme attendu, moindre pour  $v_d=1$  MC/s que pour  $v_d=0,2$  MC/s. De la comparaison des images pour  $v_d=0,2$  MC/s, on peut conclure que, pour les périodes  $a_t$  de  $400$  et  $600$  nm, l'indium a été apporté en trop grande quantité et des gouttelettes se forment entre les trous sur le masque de SiO<sub>2</sub>. Nous reviendrons sur cet aspect plus tard. En conclusion, la sélectivité de l'indium sur le masque SiO<sub>2</sub>-Si procède d'une manière efficace pour une faible vitesse de dépôt.

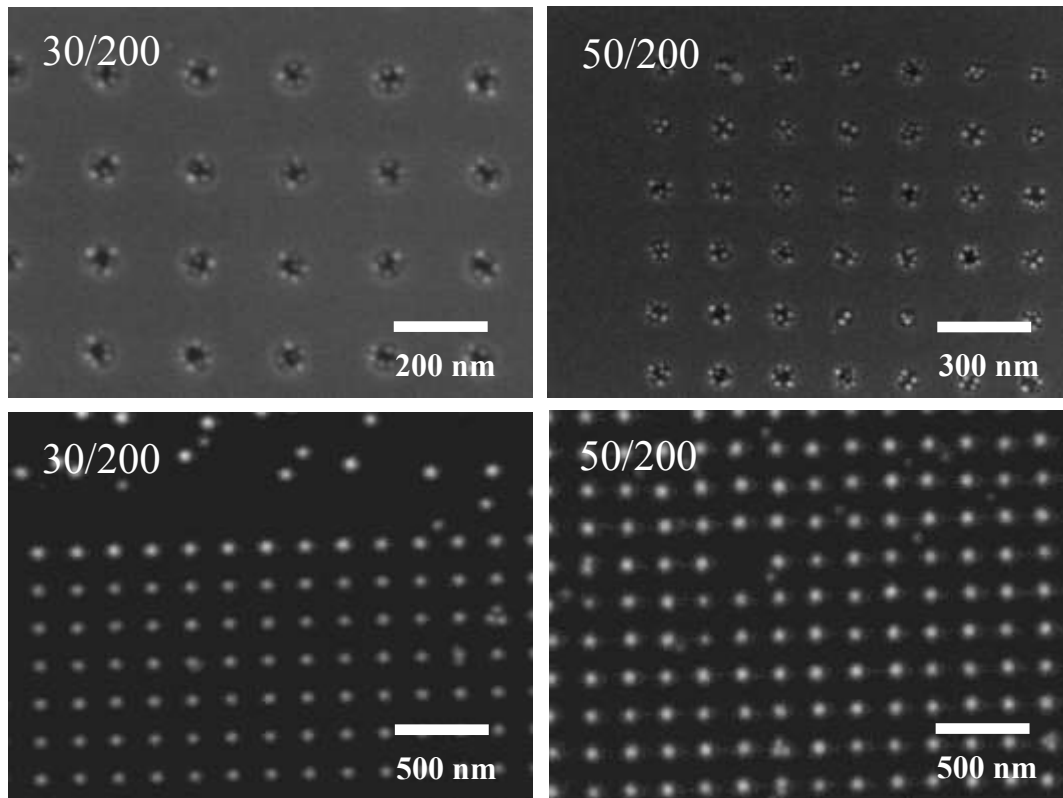


**Figure 5.23:** Images MEB montrant l'influence de  $v_d$  sur la localisation de l'indium ; images du haut:  $v_d=0,2$  MC/s, images du bas :  $v_d=1$  MC/s, et pour différents types de réseaux.  $N_d=36$  MC,  $T_d=440^\circ\text{C}$ .

#### 5.2.1.3.4. Influence du nombre de MC déposées $N_d$

La Figure 5.24 montre l'influence du nombre de MC d'indium déposé  $N_d$ , 12 MC et 36 MC, à 0,2 MC/s et 440°C. Ces images montrent comment les trous se remplissent progressivement avec l'augmentation de  $N_d$  et comment on passe de plusieurs gouttelettes à une seule gouttelette par trou.

De l'étude de ces paramètres de croissance, nous en avons déduit que les paramètres optimaux pour la localisation des gouttelettes d'indium étaient les suivants :  $T_d=440^\circ\text{C}$  (voire 450°C),  $v_d=0,2$  MC/s. Pour  $N_d$ , nous avons montré qu'il fallait qu'il soit suffisant, par exemple 36 MC pour un réseau de  $a_f=200$  nm, pour n'aboutir qu'à seule une gouttelette par trou, mais comme nous allons le voir maintenant, qu'il doit être fonction du réseau visé.

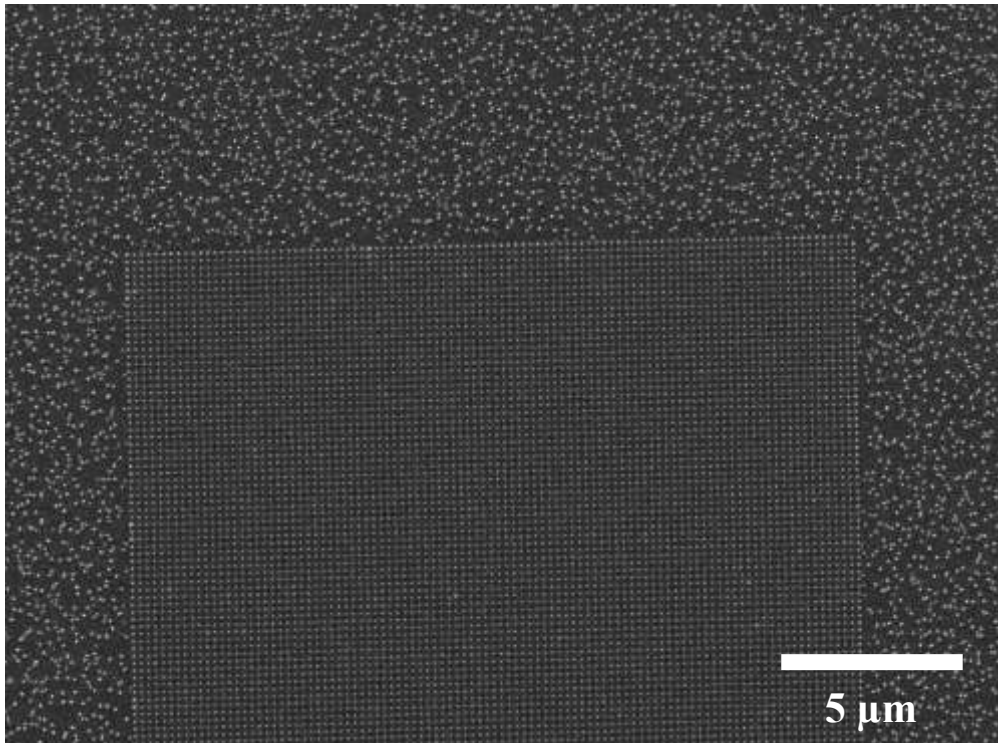


**Figure 5.24:** Images MEB montrant l'influence de  $N_d$  sur la localisation de l'indium : images du haut :  $N_d=12$  MC, images du bas :  $N_d=36$  MC, pour deux types de réseaux.  $T_d=440^\circ\text{C}$ ,  $v_d=0,2$  MC/s.

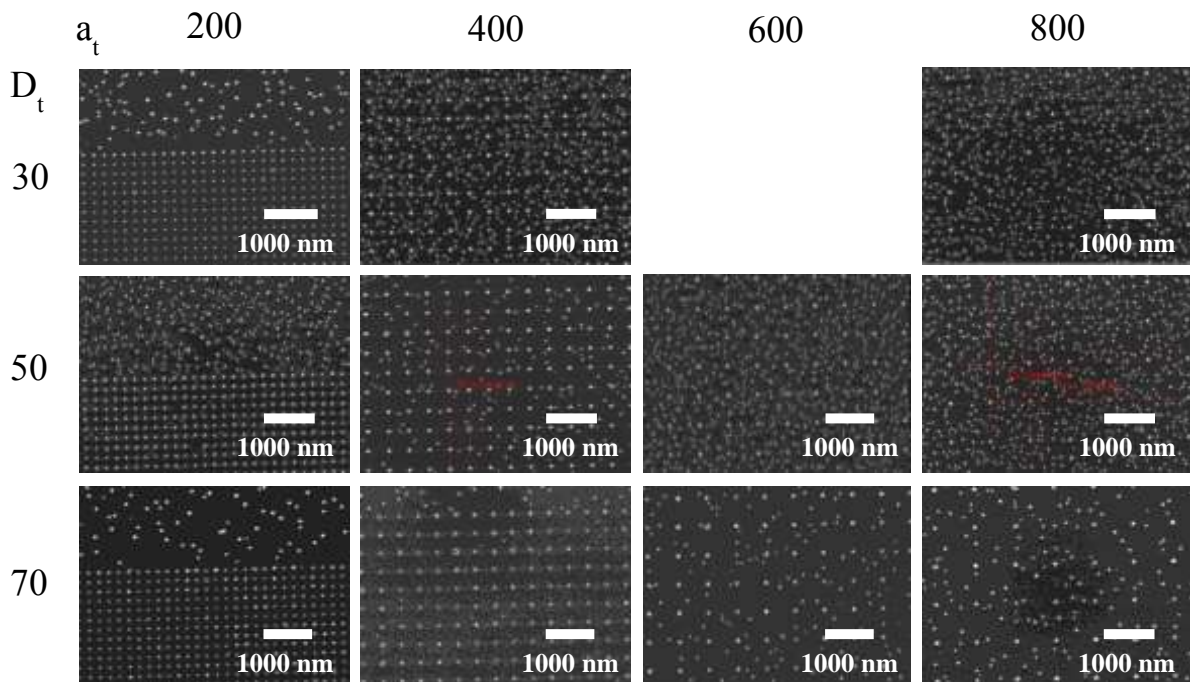
### 5.2.1.3.5. Influence des paramètres ( $D_t$ et $a_t$ ) du réseau de trous

Pour les conditions de croissance que nous avons jugées optimales :  $T_d=440^\circ\text{C}$ ,  $v_d=0,2$  MC/s et  $N_d=36$  MC, tel que montré sur la Figure 5.25 pour un réseau avec  $D_t=30$  nm et  $a_t=200$  nm (noté 30/200), nous avons étudié plus spécifiquement l'influence de la périodicité et du diamètre des trous du réseau (Figure 5.26).

La sélectivité est d'autant meilleure que le diamètre des trous augmente et que la périodicité diminue. La sélectivité est parfaite pour  $a_t=200$  nm, quel que soit  $D_t$ . Pour  $a_t=400$  nm, elle l'est pratiquement uniquement pour  $D_t=70$  nm. Une longueur de diffusion de l'indium de 200 nm peut être estimée sur le masque de SiO<sub>2</sub> au voisinage d'un trou. Il faut noter que le volume d'indium déposé, typiquement  $1,5 \cdot 10^6$  nm<sup>3</sup> pour une surface de 200 nm de rayon est bien supérieur est au volume d'environ  $7,7 \cdot 10^4$  nm<sup>3</sup> d'un trou de 70 nm de diamètre et de 20 nm de profondeur (tel qu'estimé). On peut conclure de ces chiffres qu'avec la  $T_d$  utilisée une grande partie de l'indium est désorbée, typiquement 95%. En fonction du couple  $D_t/a_t$  visé, il faudra par conséquent adapter le volume d'indium déposé.

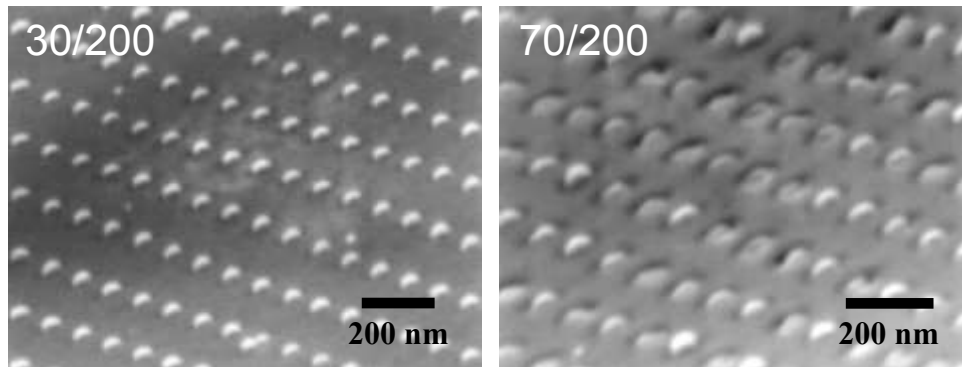


**Figure 5.25:** Image MEB montrant la sélectivité de la localisation de l'indium dans les trous d'un réseau 30/200 pour  $T_d=440^\circ\text{C}$  et  $v_d=0,2$  MC/s.  $N_d=36$  MC.



**Figure 5.26:** Images MEB montrant le positionnement des gouttelettes d'indium sur différents réseaux  $D_t/a_t$ .

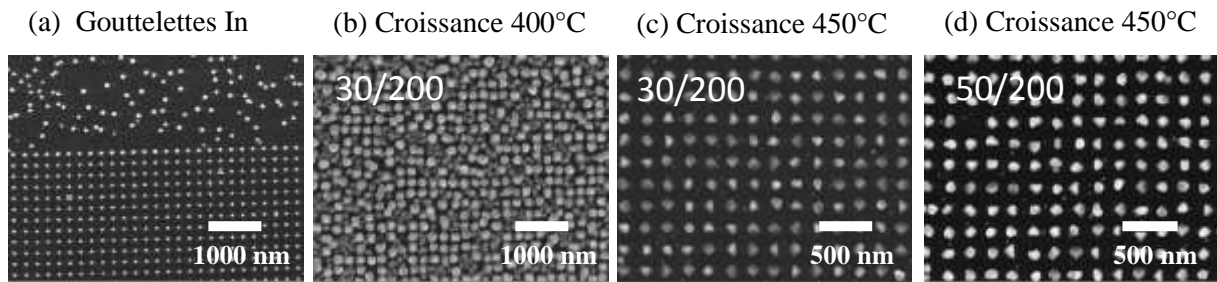
La Figure 5.27 montre enfin que la forme des gouttelettes d'indium est d'autant plus homogène que D<sub>t</sub> est petit.



**Figure 5.27:** Images MEB en vue tiltée montrant les gouttelettes d'indium, déposé à 0.2 MC/s et T<sub>S</sub>=440°C, dans des trous de D<sub>t</sub>=30 nm et 70 nm pour une même période a<sub>t</sub>=200 nm.

#### 5.2.1.4. Croissance des NFs : transposition du savoir acquis sur SiO<sub>x</sub>/Si

L'objet de cette section est de présenter les résultats sur les essais de croissance de NFs InP auto-catalysés sur des substrats SiO<sub>2</sub>-Si structurés. Nous avons vu qu'il était possible, pour des paramètres de réseaux donnés, de localiser des gouttelettes d'indium de façon unique et avec une bonne sélectivité sur ces substrats. Préalablement à la croissance des NFs, les échantillons ont été exposés à N<sub>d</sub>=36 MC d'indium à 440°C et 0.2 MC/s (Figure 5.28-a) pour former les gouttelettes d'indium localisées. La suite de la procédure est de descendre à la température de croissance de 400°C (environ 3 min) avant de démarrer la croissance avec l'ouverture des cellules In et P. Les deux cellules indium et phosphore sont ouvertes en même temps. Le temps de croissance a été limité à 5 min avec les conditions suivantes issues des études précédentes : P<sub>In</sub> = 2,8 10<sup>-7</sup> Torr (f<sub>In</sub>=0,64 A/s), P<sub>P2</sub> = 5,6 10<sup>-6</sup> Torr (rapport P<sub>V</sub>/P<sub>III</sub>=20). L'observation MEB de cette croissance à 400°C (Figure 5.28-b) n'a pas montré un quelconque départ de NFs quel que soit le réseau. La croissance se limite à la formation de cristaux d'InP à l'endroit des gouttelettes d'indium. Une procédure similaire de croissance a été réalisée en augmentant la température de croissance à 450°C. À nouveau, l'observation MEB (Figure 5.28-c et d) a montré la formation de cristaux d'InP quel que soit le réseau. On peut noter des tailles de cristaux d'InP plus petite indiquant une désorption de l'In(P) plus importante à cette température de croissance.



**Figure 5.28:** Images MEB : (a) des gouttelettes d'indium localisées à 440°C (réseau 30/200), croissance InP : (b) à 400°C (réseau 30/200), (c) à 450°C (réseau 30/200), (d) à 450°C (réseau 50/200).

Nous ne montrons pas les résultats obtenus pour différentes  $P_{P_2}$  et  $P_{In}$  et différents rapport  $P_V/P_{III}$  car ces deux études n'ont pas amené de résultats plus probants. Les cristaux d'InP ont toujours cru dans les trous à partir des gouttelettes d'indium. La transposition du savoir acquis sur Si ne semblait donc pas adaptée à ces substrats structurés. Bien que ces résultats non favorables puissent n'être dus qu'à des conditions de croissance mal adaptées à la croissance de NFs d'InP avec les tailles relativement grandes des gouttelettes d'indium localisées, nous avons voulu savoir si la surface du masque de SiO<sub>2</sub> pouvait avoir un rôle dans le processus de croissance. Nous avons donc étudié par spectroscopie XPS, l'interaction de l'indium avec la surface de SiO<sub>2</sub> de ces substrats.

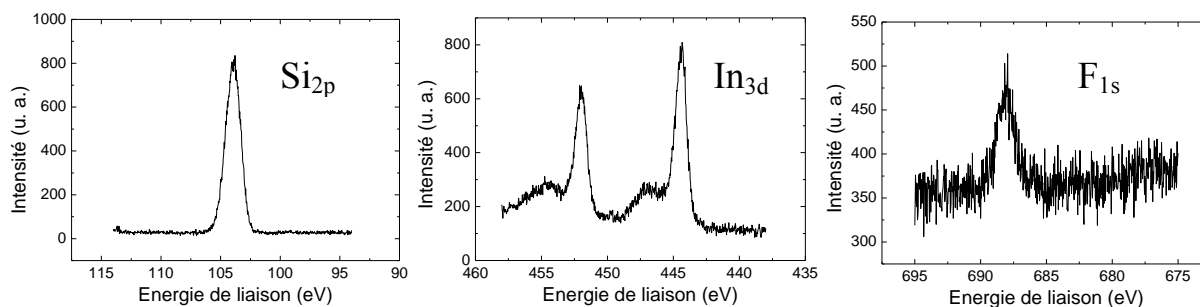
### 5.2.1.5. Analyse XPS de la réactivité de l'indium avec la surface de SiO<sub>2</sub>-Si des substrats patternés au LTM

Cette analyse a été réalisée par spectroscopie XPS sur deux surfaces SiO<sub>2</sub>-Si des substrats patternés au LTM:

- SiO<sub>2</sub>-Si traitée par une solution BOE diluée à 1% pendant une minute,
- SiO<sub>2</sub>-Si non traitée.

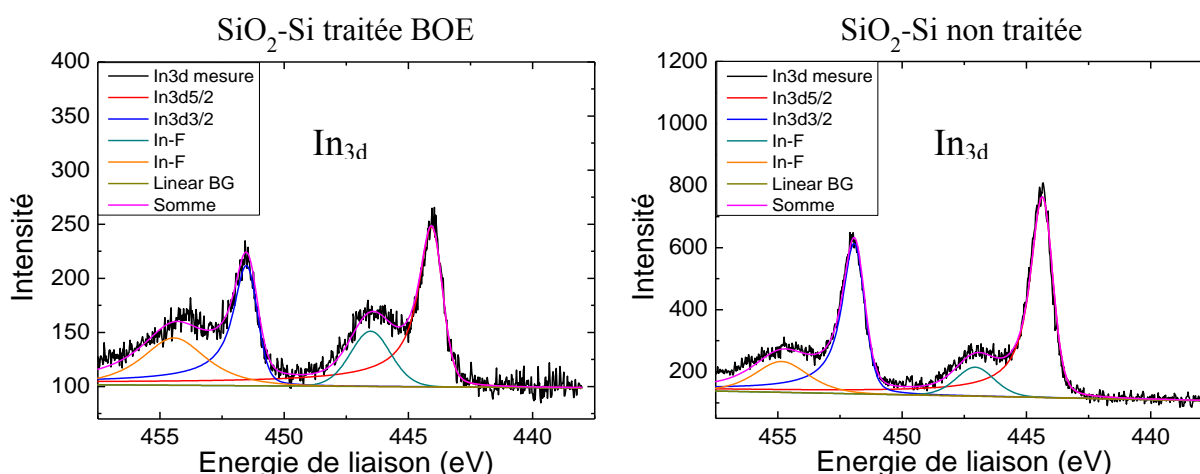
Une monocouche d'indium a ensuite été déposée sur ces substrats.

Nous reportons sur la Figure 5.29 les spectres Si<sub>2p</sub>, In<sub>3d</sub> et aussi le spectre F<sub>1s</sub>, pic qui était mis en évidence sur le scan général. Ce pic F<sub>1s</sub> était mesuré sur les deux types de substrat. Nous précisons que l'analyse de ces spectres s'est basée sur la référence de l'énergie de liaison du C<sub>1s</sub> à 284,6 eV. Le spectre Si<sub>2p</sub> à 104,5 eV est caractéristique de la liaison Si-O de SiO<sub>2</sub>.



**Figure 5.29:** Spectres Si<sub>2p</sub>, In<sub>3d</sub> et F<sub>1s</sub> mesurés sur les surfaces SiO<sub>2</sub>-Si, traitées ou non BOE dilué 1%, après le dépôt d'1 MC d'indium.

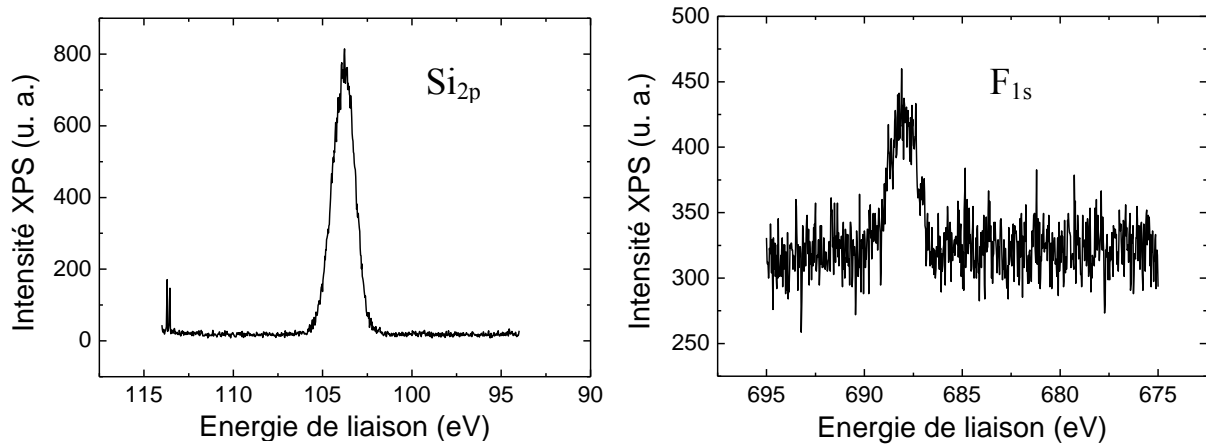
L'analyse du spectre In<sub>3d</sub> (Figure 5.30) montre, pour la composante In<sub>3d5/2</sub>, un pic à 444 eV et un deuxième pic voisin à 446,5 eV. La finesse du pic à 444 eV témoigne du caractère métallique de l'indium. Nous pouvons affirmer que l'indium déposé sur la SiO<sub>2</sub> thermique n'a pas été oxydé. Les valeurs du deuxième pic, à 446,0 eV ou 446,6 eV, respectivement sur SiO<sub>2</sub> traitée BOE dilué 1% ou non traitée, correspondent, selon les bases de données NIST XPS, à celles de composés fluorés de l'indium, tel que InF<sub>3</sub>.



**Figure 5.30:** Spectres XPS du niveau de cœur In<sub>3d</sub> pour l'indium déposé sur SiO<sub>2</sub>-Si traitée BOE dilué 1% et non traitée.

La présence de fluor a été confirmée (pic à 687 eV) sur les substrats SiO<sub>2</sub>-Si, traités ou non BOE dilué, qui ont été alors aussi analysés par XPS (Figure 5.31).

De la même manière qu'évoqué pour la présence d'oxygène dans les gouttelettes d'indium déposées sur l'oxyde SiO<sub>x</sub>, la présence de fluor dans les gouttelettes d'indium déposées sur les surfaces SiO<sub>2</sub>-Si structurées au LTM peut avoir un rôle néfaste lors de la croissance de l'InP avec ces gouttelettes en se comportant comme des centres de cristallisation et ainsi être mis en cause dans la formation des cristaux d'InP observés sur ces substrats.



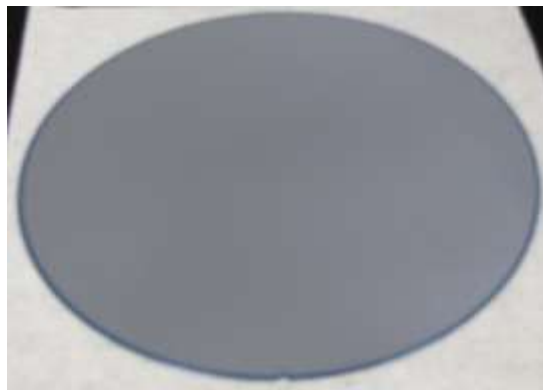
**Figure 5.31:** Spectres XPS Si<sub>2p</sub> et F<sub>1s</sub> mesurés sur les substrats SiO<sub>2</sub>-Si patternés au LTM, avec ou sans traitement chimique BOE dilué 1%.

Dans le même temps que ces études étaient menées, les substrats SOI patternés au CEA-Leti nous ont été livrés et les études ont été poursuivies sur ces substrats.

## 5.2.2. Résultats sur les substrats SOI patternés au CEA-Leti

### 5.2.2.1. Structuration ou « patterning » des substrats

La Figure 5.32 montre un des substrats SOI(111) de 200 mm développés, selon un procédé smart-cut, par D. Bordel au CEA-Leti dans le cadre du projet INSCOOP. Ils ont été réalisés sur des substrats Si(111) de 725 μm d'épaisseur et dopés p (résistivité = 6 à 12 Ohm). Les épaisseurs de la BOX SiO<sub>2</sub> et de la couche de Si(111) sont respectivement de 700 nm et 220 nm. La rugosité de surface de la couche de Si(111) est inférieure à 0,2 nm (RMS).

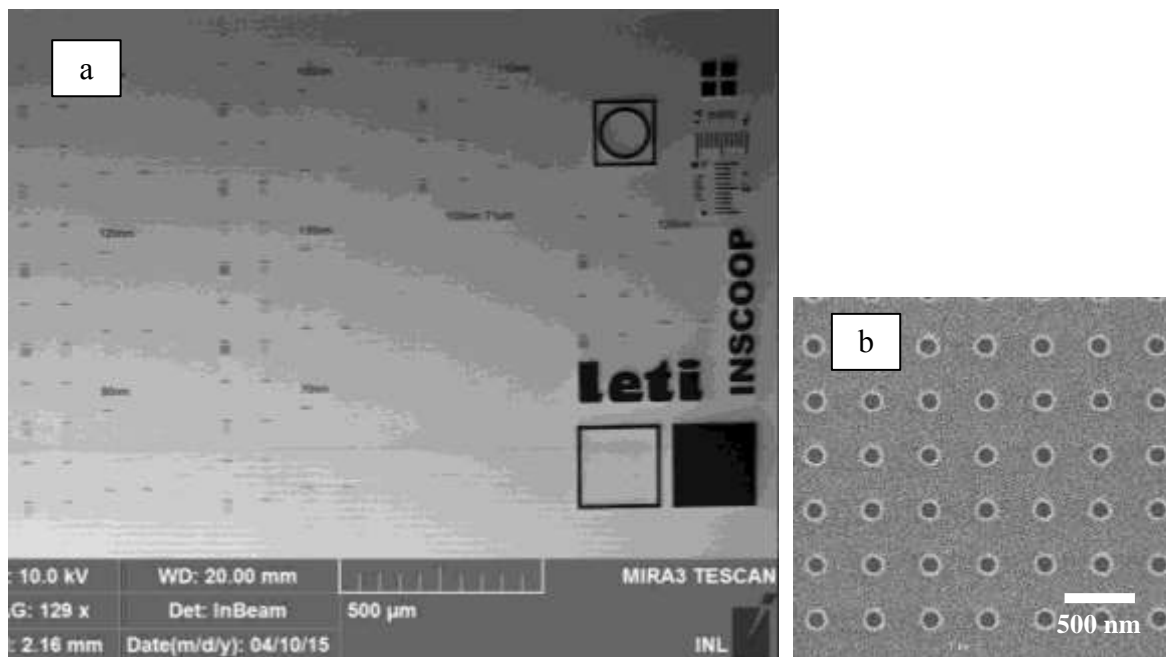


**Figure 5.32:** Image d'un substrat SOI(111) de 200 mm de diamètre développé au CEA-Leti.

Une couche de SiO<sub>2</sub> thermique de 30 nm d'épaisseur a été formée sur ces substrats pour la réalisation du masque dur. La gravure du masque est réalisée par RIE (pour Reactive Ion

Etching) selon un procédé CEA-Leti, avec une puissance de 300W et le mélange de gaz : 200 Ar / 10 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> / 5 O<sub>2</sub>.

Un premier masque (Figure 5.33) a été développé pour mettre au point la croissance des NFs, à l'INL et au LPN, sur ces substrats. Il comprenait à nouveau des réseaux de couples  $D_t/a_t$  différents avec :  $a_t= 200, 400$  et  $600$  nm et  $D_t= 70, 80, 90, 100, 110, 120$  et  $130$  nm. Ces diamètres de trous ont été choisis pour répondre à une demande du LPN avant que l'étude précédente ne soit terminée et analysée et des  $D_t < 70$  nm n'avaient (malheureusement) pas été prévus.

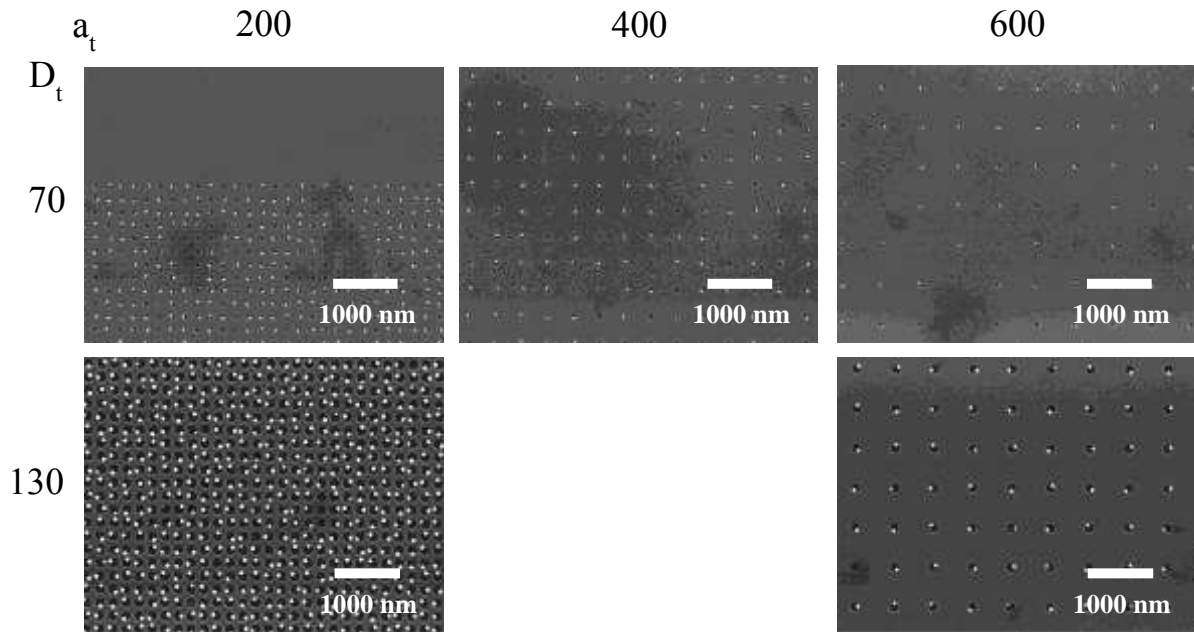


**Figure 5.33:** Images MEB montrant (a) le masque développé sur SOI(111) et (b) un réseau 90/400 de ce masque.

Une même procédure de découpe et de nettoyage d'échantillons de 23x29 mm<sup>2</sup> a été réalisée. Un traitement BOE dilué à 1% a été réalisé avant introduction sous ultra-vide. Une analyse XPS de ces substrats ne montrait pas de présence de fluor dans/sur le masque dur de SiO<sub>2</sub>.

### 5.2.2.2. Localisation des gouttelettes d'indium

La Figure 5.34 montre les résultats de localisation des gouttelettes sur ces réseaux avec les conditions de dépôt précédemment optimisées :  $T_d=450^\circ\text{C}$ ,  $v_d= 0,2$  MC/s et  $N_d= 36$  MC ou 24 MC). Ces images montrent que 1- la sélectivité de localisation de l'indium dans les trous est très bonne et 2- pour ces réseaux, il est plus facile de localiser une seule gouttelette d'indium par trou quel que soit le couple  $D_t/a_t$ .

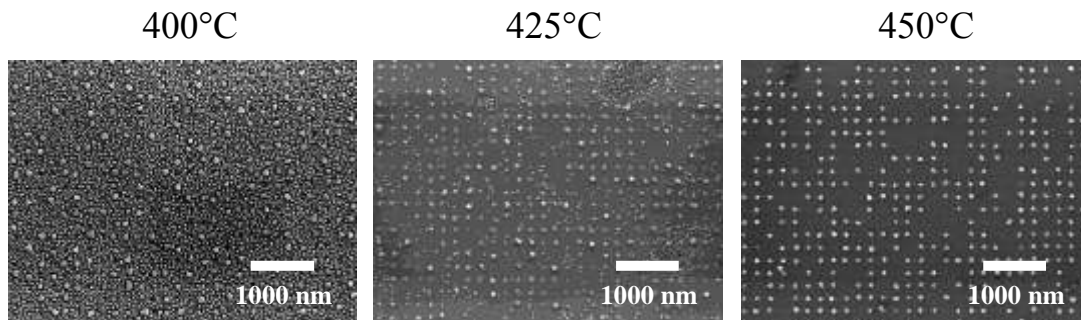


**Figure 5.34:** Images MEB montrant le positionnement des gouttelettes d'indium sur différents réseaux  $D_t/a_t$ .

### 5.2.2.3. Croissance des NFs

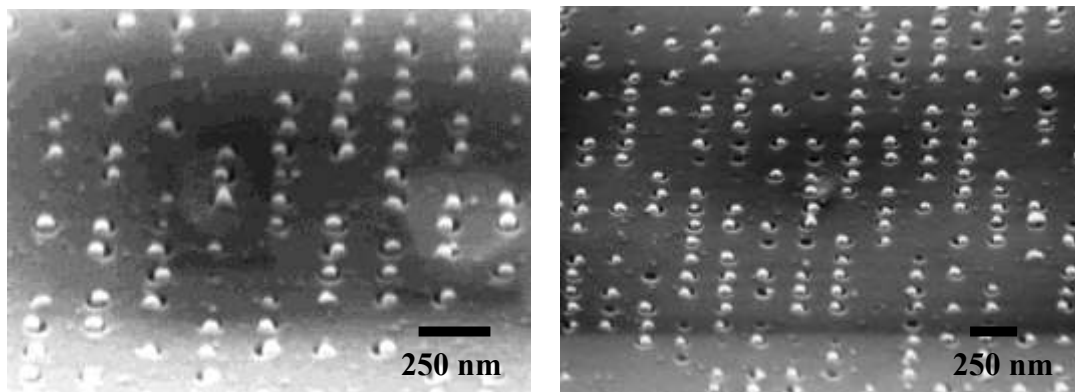
Cette étude a été réalisée sur des réseaux dont les diamètres de trou étaient compris entre 70 et 130 nm et, comme l'ont montré les études précédentes, certainement trop grands pour favoriser la croissance auto-catalysée des NFs d'InP à partir d'une seule gouttelette de diamètre suffisamment faible. Nous ne montrerons que les résultats obtenus avec les réseaux de 70 nm de diamètre de trou qui, eux seuls, nous ont permis de tirer des enseignements utiles. Cette étude n'a pu être finalisée dans le cadre de ce travail et nous n'en tirerons que des résultats partiels.

La Figure 5.35 montre l'influence la température de croissance  $T_c$  sur la croissance de l'InP sur ces réseaux. Les pressions d'indium et de phosphore ont été fixées telles qu'optimisées dans le chapitre 3 :  $P_{In} = 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In} = 0,64 \text{ \AA/s/}$ ),  $P_{P_2} = 2,1 \cdot 10^{-5}$  Torr (rapport  $P_V/P_{III} = 77$ ), et le temps de croissance à 5 min. Ces images montrent que, sur ces substrats aussi, la température de croissance de l'InP doit être voisine de 450°C pour obtenir une bonne sélectivité. Cependant, il n'apparaît pas que des NFs d'InP aient cru sur les gouttelettes localisées.



**Figure 5.35:** Influence de  $T_c$  sur la croissance de l'InP.  $P_{In} = 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In} = 0,64$  Å/s),  $P_{P2} = 2,1 \cdot 10^{-5}$  Torr (rapport  $P_V/P_{III} = 77$ ),  $t_c = 5$  min. Réseau 70/200.

Une observation plus précise de ces réseaux (Figure 5.36) montre qu'ils ne sont pas formés de cristaux d'InP. Cette remarque peut apparaître comme un premier résultat encourageant par rapport à ce qui était observé sur les réseaux patternés au LTM. Il peut être aussi observé dans certains trous des « prémices » de NFs d'InP, ce qui peut être aussi un deuxième résultat encourageant sachant que le diamètre des trous, et respectivement des gouttelettes d'indium associées, n'est pas idéal pour la croissance auto-catalysée de NFs d'InP. Dans le chapitre 3, nous avons montré que des diamètres de gouttelettes inférieurs ou égaux à 30 nm étaient plus appropriés à cette croissance. Des trous de diamètre égal à 30 nm ont donc été prévus pour le masque dur final, destiné à la réalisation du démonstrateur sur guide d'onde (actuellement en cours au CEA-Leti).



**Figure 5.36:** Images MEB à plus fort grandissement montrant des « prémices » de NFs d'InP.

### 5.3. Conclusion

Le cahier des charges du réseau de NFs à produire pour la réalisation du démonstrateur du projet INSCOOP a été établi sur la base de simulation optique prenant en compte la polarisation des photons émis par les NFs d'InP, étudiée expérimentalement par PL à l'INL, en particulier en fonction du diamètre des NFs.

Un réseau linéaire de NFs possédant les caractéristiques suivantes doit être produit :

- Périodicité de 300 à 400 nm pour une émission à 1, 3  $\mu\text{m}$ ,
- Diamètre des NFs compris dans la gamme 100-200 nm, pour privilégier une polarisation // à l'axe des NFs, et une propagation de la lumière dans le guide en mode TE plus favorable en termes de densité d'énergie dans les NFs et de couplage/partage de modes optiques entre les NFs et le guide d'onde.
- Longueur égale à 500 nm.

Les résultats préliminaires sur la croissance auto-catalysée de NFs InP sur substrats structurés SiO<sub>2</sub>-Si ont montré la difficulté à achever, pour le moment, cette tâche. En effet, bien que l'autocatalyse de la croissance de NFs InP sur des surfaces SiO<sub>x</sub>-Si ait été accomplie, non sans difficulté, il n'en demeure pas moins que la transposition du savoir acquis ne suffit pas à initier la nucléation de NFs InP dans des réseaux de trous.

Nous avons pu déceler les différences des états de surface par une analyse XPS des surfaces structurées par différents masques durs de SiO<sub>2</sub>. Cette étude nous a amené à conclure que la silice thermique des substrats structurés pouvait contenir du fluor lorsque la gravure était réalisée au LTM par ICP/CF<sub>4</sub>. La déposition de l'indium sur la surface de tel masque peut conduire à la présence de composés d'indium fluoré qui pouvaient être critique à la croissance des NFs et favoriser la formation de cristaux d'InP. Les études menées sur les substrats structurés par RIE/SF<sub>6</sub>+CHF<sub>3</sub> au CEA-Leti, n'ont pas montré conduire à de tels composés d'indium fluorés. Des résultats préliminaires encourageants ont pu être obtenus sur ces substrats, qui demandent à être poursuivis par une recherche plus précise des conditions de croissance, en particulier pour le couple P<sub>In</sub>-P<sub>P2</sub>, et par l'utilisation de réseaux avec un diamètre de trous inférieur ou égal à 30 nm.

## Bibliographie du Chapitre 5

- [1] L. Ferrier, "Micro-nanostructures à base de cristaux photoniques pour le contrôle 3D de la lumière," Ecole Centrale de Lyon, 2008.
- [2] Z. Lin, M. Gendry and X. Letartre, *Photon. Res.*, vol. 2, pp. 182-185, 2014.
- [3] R. Anufriev, "Optical Properties of InAs/InP Nanowire Heterostructures," Université de Lyon (INL-INSA), 2013.
- [4] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, J.-B. Barakat, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 193101, 2013.
- [5] R. Anufriev, J.-B. Barakat, G. Patriarche, X. Letartre, C. Bru-Chevallier, J.-C. Harmand, M. Gendry and N. Chauvin, *Nanotechnology*, vol. 26, p. 395701, 2015.
- [6] M. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naki, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, *Nanotechnology*, vol. 22, p. 405702, 2011.
- [7] H. Khmissi, K. Naji, M. Hadj Alouane, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche and M. Gendry, *Journal of Crystal Growth*, vol. 344, pp. 45-50, 2012.
- [8] L. Dacal and A. Cantarero, *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 781-784, 2010.
- [9] N. Chauvin, M. Hadj Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier and M. Gendry, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 011906, 2012.
- [10] A. De and C. Pryor, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 155210, 2010.
- [11] S. Chuang and C. Chang, *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 2491, 1996.
- [12] C. Wilhelm, A. Larrue, X. Dai, D. Migas and C. Soci, *Nanoscale*, vol. 4, pp. 1446-1454, 2012.
- [13] M. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, *Nanotechnology*, vol. 24, p. 035704, 2013.

- [14] J. Bleuse, J. Claudon, M. Creasey, N. Malik and J.-M. Gérard, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 103601, 2011.
- [15] M. Winkelnkemper, A. Schliwa and D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 155322, 2006.
- [16] G. Bulgarini, M. Reimer, T. Zehender, M. Hocevar, E. Bakkers, L. Kouwenhoven and V. Zwiller, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 121106, 2012.



## Conclusion générale

L'intégration de matériaux semi-conducteurs III-V sur substrat de Silicium est essentielle pour le développement de la photonique sur Silicium. C'est dans ce contexte que le projet ANR INSCOOP (Intégration de Nanofils III-V sur SOI pour Connections Optiques sur Puce) a été proposé au programme ANR P2N en 2011 avec l'objectif de réaliser des émetteurs de lumière à base de NFs III-V placés sur un guide d'onde Si sur substrat SOI. L'utilisation de cette technologie NFs, utilisant le mode de croissance par EJM-VLS, doit permettre d'intégrer de façon monolithique ces semi-conducteurs III-V sur substrat de Si. Cette source a été choisie pour émettre aux longueurs d'onde des télécommunications comprises entre 1.3  $\mu\text{m}$  et 1.5  $\mu\text{m}$ , et donc à base de NFs cœur/coquille In(As)P/InP sur un guide d'onde Si sur SOI. Pour être intégrée dans la filière silicium, un des verrous essentiels était que la croissance des NFs devait être catalysée par un catalyseur alternatif à l'or, qui est traditionnellement utilisé.

Ce travail de thèse s'est fondu dans le cadre de ce projet de recherche en étant principalement consacré à la croissance auto-catalysée de NFs InP sur substrat de Si(111) (et Si(001) si cela avait été possible) par EJM en mode VLS, ce qui n'avait jamais encore été réalisé par cette technique. Cet objectif s'est révélé être très difficile à atteindre par cette technique EJM-VLS. Les principaux résultats et enseignements tirés de cette étude sont résumés ci-après.

Il ressort d'abord que la nature de l'oxyde de surface du substrat Si sur lequel est réalisée la croissance auto-catalysée s'avère déterminante à l'obtention de NFs InP verticaux sur Si(111). Au début de ce travail, où l'étude était aussi menée sur Si(001), à conditions égales, il n'a jamais été obtenu de NFs orientés (verticaux ou selon les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat), mais des NFs orientés aléatoirement. Par la suite, l'étude ne s'est donc portée que sur les seuls substrats de Si(111). Sur cette surface Si(111), des NFs d'InP ont été obtenus denses et verticaux, si celle-ci était recouverte d'un oxyde natif  $\text{SiO}_x$  non stœchiométrique et de faible épaisseur ( $\sim 1$  nm). Les gouttelettes d'indium déposé sur cette surface Si(111) ont alors sans doute pu percer cet oxyde  $\text{SiO}_x$  pour créer des ouvertures et permettre la croissance des NFs en relation d'épitaxie avec le substrat de Si(111). Une étude par spectroscopie XPS de la réactivité de l'indium avec la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  a en effet montré la formation d'un oxyde d'indium dans une réaction supposée d'oxydo-réduction avec cet oxyde  $\text{SiO}_x$ . Il a été déterminé que cet oxyde d'indium était de type  $\text{In}_2\text{O}_3$  et, qu'à la différence de l'oxyde de gallium  $\text{Ga}_2\text{O}$ , mentionné dans le même type de réaction entre Ga et  $\text{SiO}_2$ , qui est volatile aux

## Conclusion générale

températures de croissance auto-catalysée des NFs de GaAs sur SiO<sub>2</sub>/Si, la détection par XPS de cet oxyde d'indium montrait qu'il n'était pas volatile à la température de formation des gouttelettes d'indium ou de croissance des NFs d'InP (~380°C-420°C). Sa présence envisagée autour ou dans les gouttelettes d'indium peut être avancée comme un premier handicap pour la croissance auto-catalysée des NFs d'InP.

N'ayant jamais réussi à faire croître des NFs d'InP sans un dépôt préalable d'indium sur la surface de SiO<sub>x</sub>/Si, il est également apparu nécessaire de former des gouttelettes d'indium, dites « préformées », dans une étape préalable à la croissance des NFs. Nous avons montré l'influence des traitements de surface du substrat Si et des conditions de dépôt de l'indium ( $v_d$ ,  $N_d$ ,  $T_d$ ) sur le diamètre et la densité des gouttelettes d'indium formées. Nous avons ainsi montré que sur Si(111) les propriétés des gouttelettes d'indium sont fonction de la nature SiO<sub>x</sub> ou SiO<sub>2</sub> de l'oxyde de surface du substrat Si.

L'étude s'est ensuite portée sur l'influence des paramètres de croissance ( $P_{In}$ ,  $P_{P2}$ ,  $T_c$ ) sur l'évolution de la densité, du diamètre et de la longueur des NFs, d'abord avec des gouttelettes d'indium de diamètre voisin de 40 nm ( $D_g=38 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ) puis avec gouttelettes d'indium de diamètre voisin de 20 nm ( $D_g=17 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ). Des NFs ont été obtenus dans les deux cas.

Avec les gouttelettes de  $D_g \sim 40 \text{ nm}$ , il a été obtenu une distribution bimodale des NFs InP dont les noms ont été choisis arbitrairement: les NFs col., de diamètre typiquement dans la gamme [30-65 nm], et les NFs bât. de diamètre typiquement dans la gamme [10-30 nm], les deux types de NFs étant de section hexagonale. Cette distribution bimodale a été corrélée à une distribution bimodale de gouttelettes d'indium préformées et « spontanées » de  $D_g = [10-20 \text{ nm}]$ . Ces gouttelettes spontanées qui se forment lors des premiers instants de la croissance des NFs semblent ne se former elles-mêmes que si des gouttelettes d'indium ont été formées préalablement, la surface de SiO<sub>x</sub> ayant déjà été « traitée » par le premier dépôt d'indium.

L'étude de l'influence des conditions de croissance sur les caractéristiques de ces NFs col. et bât. de diamètre différent, montrent qu'ils se comportent différemment.

L'étude en fonction de  $P_{In}$  et  $P_{P2}$ , à rapport  $P_V/P_{III}$  constant ou non, a montré que, comme pour les NFs de GaAs auto-catalysés par EJM-VLS, pour les NFs InP bât., de petit diamètre (10-30 nm), c'était bien la pression d'élément V, le phosphore en l'occurrence, qui gouvernait et donc limitait la croissance auto-catalysée des NFs InP par EJM-VLS. Pour les NFs col. de

plus grand diamètre (30-65 nm), la pression d'indium apparait aussi s'ajouter comme paramètre limitant.

Nous avons aussi mis en évidence une pression critique de  $P_2 \sim 4-5 \cdot 10^{-6}$  Torr pour les NFs col. (D=30-65 nm) en deçà de laquelle ils croissent en mode VLS, cependant pendant un temps très limité, et au-delà de laquelle ils croissent en mode non-VLS pratiquement au démarrage de leur croissance. Cette pression critique a été rapprochée de celle observée dans les travaux de Rudolph *et al.* pour les NFs de GaAs auto-catalysés. Cette pression critique n'est pas observée pour les NFs bât. de plus petit diamètre (D=10-30 nm) qui semblent toujours être initiés en mode VLS, là aussi pendant un temps limité, quelle que soit la pression  $P_{P2}$  (dans la gamme étudiée).

Une distribution monomodale de NFs bât. a été obtenue à partir de gouttelettes d'indium préformées de diamètre  $D_g = 17 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . Pour ces NFs bât., l'étude de l'influence des conditions de croissance, menée principalement avec de faibles  $P_{In}$  ( $F_{In}$ ), nous a permis de mettre en évidence un rapport  $P_V/P_{III}$  critique (voisin de 40 pour  $P_{In} = 2,8 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $F_{In} = 0,64 \text{ \AA/s}$ ) et  $P_{P2} \sim 12 \cdot 10^{-6}$  Torr), au-delà duquel le mode de croissance de la couche 3D est modifié avec passage d'une couche 3D continue appelée « couche 2D/3D » à une couche 3D discontinue appelée couche « 3D cristaux ». Ce changement de mode de croissance de la couche 3D apparait induire aussi une modification de la croissance des NFs, par une diffusion de surface des adatoms d'indium certainement modifiée sur la surface du substrat de Si alors apparente. Nous avons alors parlé de croissance en régime « 2D/3D » ou en régime « cristaux 3D », avec lesquels la morphologie des NFs était donc sensiblement différente.

Bien que non démontré par des observations de gouttelettes d'indium au sommet des NFs, nous pensons avoir démontré par de nombreux résultats expérimentaux que la croissance des NFs d'InP a bien été initiée avec un mode VLS. Il est cependant apparu que ce mode VLS était limité à quelques minutes.

La caractérisation par MET de l'interface entre les NFs InP et la surface de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , complétée par des études XPS de la réactivité de l'indium vis-à-vis de cette surface, ont permis de conclure que cette couche de  $\text{SiO}_x$  pouvait être « percée » par l'indium dans une réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation de l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  non volatil aux températures auxquelles sont réalisées les croissances des NFs. Cet oxyde présent au voisinage au dans les gouttelettes d'indium peut être un handicap pour la croissance auto-

## Conclusion générale

catalysée des NFs d'InP. La relation d'épitaxie entre les NFs InP et le substrat de Si(111) a été démontrée par diffraction RX.

Les caractérisations structurales par MET ont montré que ces NFs InP présentaient un mélange de phases ZB/Wz quelles que soient les conditions de croissance balayées. Cette « propriété » n'a pas été expliquée. La caractérisation des propriétés de photoluminescence de ces NFs InP ont montré que, malgré ces propriétés structurales médiocres, ils conduisaient à des optiques intrinsèques équivalentes, en termes d'intensité intégrée, à des NFs InP purs Wz catalysés avec de l'or-indium, et qu'ils étaient donc exploitables pour les objectifs du projet INSCOOP consistant à l'insertion d'un segment d'InAs ou d'InAsP au sein de NFs InP.

Les résultats sur la simulation optique, prenant en compte la polarisation de la lumière émise dans les NFs InAs/InP en fonction de leur diamètre, ont permis d'établir un cahier des charges pour la croissance du réseau de NFs à produire pour conduire à un bon couplage des modes optiques de ce réseau avec ceux d'un guide d'onde Si sur SOI. Il était montré en particulier qu'un mode TE, avec une polarisation parallèle à l'axe des NFs, était à privilégier pour conduire à une plus forte densité d'énergie électromagnétique pour les modes partagés entre le réseau de NFs et le guide d'onde. Les paramètres du réseau de NFs à produire, pour une émission à 1,3  $\mu\text{m}$ , étaient les suivants : une périodicité du réseau de NFs dans la gamme [300-400 nm], un diamètre de NFs dans la gamme [100-200 nm] et une hauteur de NFs voisine de 500 nm.

À partir de ce cahier des charges, les résultats préliminaires sur la croissance auto-catalysée de NFs InP sur substrats structurés SiO<sub>2</sub>-Si ont montré la difficulté à achever, pour le moment, cette tâche. En effet, il est apparu que la transposition du savoir acquis ne suffisait pas à initier la nucléation de NFs InP à partir de gouttelettes d'indium localisées dans les réseaux de trous, quel que soit le couple  $D_t/a_t$  et quelles que soient les conditions de croissance étudiées. La présence de fluor, observée par spectroscopie XPS dans le masque dur de SiO<sub>2</sub> du LTM, ou bien la réalisation de réseaux de trous de trop grand diamètre (supérieur à 70 nm) pour les substrats SOI patternés au CEA-Leti, ont été avancées comme causes possibles de cet échec actuel. Ces observations ont été prises en compte pour la réalisation du masque final du démonstrateur du projet INSCOOP.

D'une manière générale, la croissance de NFs InP auto-catalysés sur Si par EJM-VLS s'est avérée très difficile quand on la compare au cas des NFs de GaAs auto-catalysés. La température de croissance relativement basse de ces NFs (voisine de 400°C), l'implication

d'un oxyde d'indium non volatile à ces températures, la présence d'une couche d'InP 2D/3D entre les NFs, la difficulté à augmenter la durée de vie de la goutte d'indium catalysant la croissance, sont autant de raisons qui peuvent expliquer les difficultés rencontrées. Une partie de ces difficultés pourraient être contournées en utilisant un masque alternatif en  $\text{SiN}_x$ . Des études menées dans ce sens ont ainsi été initiées suite aux conclusions tirées de ce travail.

Concernant les propriétés structurales des NFs InP auto-catalysés et au regard des modèles expliquant d'une manière générale la relation entre ces propriétés et la nature de la nucléation des plans III-V construisant le réseau cristallin des NFs auto-catalysés, des actions menant à modifier l'énergie de surface des gouttelettes d'indium (en l'abaissant ou en l'augmentant) dans un environnement EJM devraient être envisagées.

Pour conclure, de nombreux résultats ont été acquis grâce à ces études dédiées à l'autocatalyse de NFs InP sur un substrat de Silicium par EJM-VLS. Nous pensons que le savoir-faire acquis permettra la réalisation du démonstrateur du projet INSCOOP et le mûrissement de projets futurs.





**Résumé :**

L'intégration monolithique de matériaux semi-conducteurs III-V sur substrat de Silicium est essentielle pour le développement de la photonique sur Silicium. L'objectif est de réaliser une micro-source optique à base d'un réseau ordonné de Nanofils (NFs) III-V (InAsP/InP) placés sur un guide d'onde Si. De par leur aptitude à relaxer les contraintes, les NFs sont d'un grand intérêt. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse axée sur la croissance auto-catalysée de NFs InP sur Silicium par épitaxie directe. Nous avons ainsi montré que la croissance auto-catalysée de NFs InP denses et verticaux dépend directement de la nature de l'oxyde de surface du substrat Si. Une distribution monomodale ou bimodale de NFs ont été achevées en fonction des conditions de formation des gouttelettes d'indium ou des paramètres de croissance. Une pression critique et une température critique ont permis de délimiter des domaines favorables à la croissance. Les propriétés optiques intrinsèques des NFs ont été déterminées suffisantes pour l'objectif visé. Enfin, des résultats sur la simulation optique et la polarisation de la lumière émise dans les NFs et le guide d'onde ont permis d'établir un cahier des charges pour la croissance des NFs verticaux sur SOI pour que le couplage/partage de leurs modes optiques soit le plus efficace possible aux longueurs d'onde télécom.

**Abstract :**

Monolithic integration of III-V semiconductors materials on Si substrate is essential for the Si photonic development. We aim at achieving an optical microsource based on a regular array of III-V (InAsP/InP) nanowires (NWs) standing on top a Si waveguide. Due to their ability to be fully relaxed, nanowires growth is of deep interest. This PhD thesis has been oriented towards such context especially among self-catalyzed InP NWs growth by epitaxy. Thus we have shown that highly dense and vertical self-catalyzed InP NWs accomplishment is related to Si substrate surface oxide. A monomodal or bimodal NWs distribution have been reached through a control of indium droplets formation or growth parameters. A critical pressure and a critical temperature have been found to delimit favorable growth regime. Intrinsic optical properties have been determined to be goal sufficient. Optical simulation modeling and characterization of the polarization light state in NWs and in the Si waveguide have led us to establish functional specifications to grow vertical NWs on SOI as way that their optical modes could be coupled efficiently at telecommunications wavelength.