



**HAL**  
open science

# Croissance de nanofils de ZnO et d'hétérostructures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO par MOVPE

Robin Thierry

► **To cite this version:**

Robin Thierry. Croissance de nanofils de ZnO et d'hétérostructures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO par MOVPE. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENT099 . tel-01124031

**HAL Id: tel-01124031**

**<https://theses.hal.science/tel-01124031>**

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Robin THIERRY**

Thèse dirigée par **Joël EYMERY**

préparée au sein du **CEA LETI**  
dans l'**École Doctorale Electronique, de l'Electrotechnique,  
de l'Automatique et du Traitement du Signal (EEATS)**

# **Croissance de nanofils de ZnO et d'hétérostructures coeur-coquilles ZnO / ZnMgO par MOVPE**

Thèse soutenue publiquement le **14/12/2011**,  
devant le jury composé de :

**Dr Michel GENDRY**

Directeur de recherche au CNRS-INL à Lyon, Rapporteur

**Dr Jesus ZUNIGA-PEREZ**

Chargé de recherche au CNRS-CRHEA à Sophia Antipolis, Rapporteur

**Dr Daniel LE SI DANG**

Directeur de recherche à l'Institut Néel-CNRS, Examineur

**Pr Pierre GALTIER**

Professeur à l'université de Versailles Saint-Quentin, Examineur

**Dr Pierre FERRET**

Ingénieur-chercheur au CEA-LETI à Grenoble, Encadrant de thèse

**Dr Joël EYMERY**

Ingénieur-chercheur au CEA-INAC à Grenoble, Directeur de thèse



---

# Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Laboratoire des Technologies pour la Nanophotonique du CEA-Leti, à Grenoble.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Joël Eymery - Ingénieur-chercheur au CEA-INAC, le directeur de ma thèse ainsi que Monsieur Pierre Ferret - Ingénieur-chercheur au CEA-Leti, co-encadrant de ma thèse, pour leur confiance et leur soutien tout au long de ces trois années. Je les remercie également pour toutes leurs compétences scientifiques, leurs dynamismes, leur bonne humeur et leur disponibilité. J'ai beaucoup apprécié toutes nos conversations.

Je remercie également Monsieur Bernard André - directeur du LTN, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail: Monsieur Daniel Le Si Dang - Directeur de recherche à l'Institut Néel-CNRS, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury; Monsieur Michel Gendry - directeur de recherche au CNRS-INL et à Monsieur Jesus Zuniga-Pérez - chargé de recherche au CNRS-CRHEA d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse; Monsieur Pierre Galtier - Professeur à l'université de Versailles Saint-Quentin, et Monsieur Vincent Sallet - Chargé de recherche au CNRS-GEMaC, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie tout particulièrement Guillaume pour sa sympathie et pour sa contribution aux résultats présents dans cette thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement tous les "habitants" du M23, le fameux village gaulois du CEA de Grenoble, qui ont permis de rendre ces trois années particulièrement agréables : Pascal, et Anne-Laure avec qui j'ai partagé les conditions de travail de notre bureau : la chaleur du soleil d'été, la chaleur du plancher chauffant l'hiver ainsi que le bruit du brise-roche ! Mais aussi le reste de l'équipe ZnO pour leur sympathie et leur disponibilité: Guy, Pierre, Matthieu, Stéphane, Jean-Louis, Rémy, Carolle, Jérémy, Alex. Quelle belle aventure que l'étude de ce matériau. Longue vie au ZnO.

---

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidé et à toutes les personnes du laboratoire aux côtés desquelles j'ai évolué durant ces trois années et qui m'ont permis d'échanger sur les sciences, la politique, l'économie, l'écologie, le monde...

Enfin, je voudrais remercier ma famille pour leur soutien sans faille, ainsi que ma femme, Liane auprès de qui de suis si bien.

# Table des matières

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction aux nanofils de ZnO</b>                  | <b>15</b> |
| 1.1      | L'oxyde de zinc  | 17        |
| 1.1.1    | Propriétés structurales                                  | 17        |
| 1.1.2    | Propriétés électroniques                                 | 19        |
| 1.1.3    | Propriétés optiques                                      | 22        |
| 1.1.4    | Les nanofils de ZnO                                      | 24        |
| 1.2      | Croissance de NFs ZnO                                    | 26        |
| 1.3      | La croissance par MOVPE                                  | 27        |
| 1.3.1    | Principes du dépôt chimique en phase vapeur (CDV) :      | 28        |
| 1.3.2    | germination hétérogène                                   | 30        |
| 1.3.3    | Les régimes de croissance en CVD :                       | 32        |
| 1.3.4    | Hydrodynamique et transport                              | 34        |
| 1.3.5    | Précurseurs pour la croissance de ZnO par MOCVD          | 35        |
| 1.3.6    | Substrats de croissance                                  | 38        |
| 1.4      | Techniques de caractérisation                            | 39        |
| 1.4.1    | Caractérisation des NFs de ZnO                           | 40        |
| 1.5      | Les applications des nanofils de ZnO                     | 44        |
| 1.5.1    | La diode électroluminescente (LED)                       | 44        |
| 1.5.2    | Autres applications                                      | 47        |
| 1.6      | Considérations environnementales et sanitaires           | 48        |
| <b>2</b> | <b>Croissance spontanée de nanofils de ZnO par MOVPE</b> | <b>53</b> |
| 2.1      | Morphologie des nanofils de ZnO                          | 55        |
| 2.1.1    | Sous-structures des nanofils                             | 55        |
| 2.1.2    | Morphologie du sommet des nanofils de ZnO                | 57        |
| 2.1.3    | Densité des nanofils de ZnO                              | 58        |
| 2.2      | Préparation des substrats et du réacteur                 | 59        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.2.1    | Préparation des substrats :                                  | 59         |
| 2.2.2    | Recuit de nettoyage du réacteur sous hydrogène :             | 60         |
| 2.3      | Rôle de la polarité dans la germination des nanofils de ZnO  | 61         |
| 2.3.1    | Détermination de la polarité                                 | 62         |
| 2.3.2    | Contrôle de la polarité :                                    | 63         |
| 2.3.3    | Polarité des croissances sur saphir :                        | 64         |
| 2.4      | Premiers instants de croissance                              | 65         |
| 2.4.1    | Etude morphologique  | 65         |
| 2.4.2    | Effet des conditions de croissance sur la germination        | 69         |
| 2.5      | Croissance des nanofils ZnO sur saphir                       | 71         |
| 2.5.1    | Etude paramétrique   | 73         |
| 2.5.2    | Rôle des préreactions et du rapport VI/II effectif           | 78         |
| 2.6      | Cas de la croissance sur ZnO                                 | 79         |
| 2.6.1    | Observation des croissances sur ZnO (0001)                   | 79         |
| 2.6.2    | Observation des croissances sur ZnO (000-1)                  | 80         |
| 2.6.3    | Mécanismes de germination sur les surfaces polaires du ZnO   | 81         |
| 2.7      | Observation de défauts de croissance                         | 82         |
| 2.8      | Propriétés optiques et structurales des nanofils de ZnO      | 84         |
| 2.8.1    | Relation d'épitaxie ZnO / Saphir                             | 84         |
| 2.8.2    | Propriétés structurales                                      | 85         |
| 2.8.3    | Propriétés optiques  | 87         |
| <b>3</b> | <b>Heterostructures à base de NFs de ZnO</b>                 | <b>93</b>  |
| 3.1      | Etat de l'art  | 95         |
| 3.1.1    | Hétérostructures radiales et axiales                         | 95         |
| 3.1.2    | L'alliage ZnMgO  | 97         |
| 3.2      | Hétérostructure simple ZnO/ZnMgO                             | 101        |
| 3.2.1    | Croissance de structure coeur-coquilles ZnO/ZnMgO            | 101        |
| 3.2.2    | Propriétés optiques des structures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO | 104        |
| 3.3      | Puits quantiques ZnO/ZnMgO                                   | 107        |
| 3.3.1    | Réalisation de puits quantiques en structure coeur-coquilles | 108        |
| 3.3.2    | Variation de l'épaisseur des puits                           | 110        |
| 3.3.3    | Variation de la composition des barrières                    | 113        |
| <b>4</b> | <b>Croissance localisée des NFs de ZnO</b>                   | <b>121</b> |
| 4.1      | Etat de l'art  | 123        |
| 4.2      | Démarche   | 125        |
| 4.3      | Effet de la polarité de la couche ZnO                        | 128        |

## TABLE DES MATIÈRES

---

|       |  |            |
|-------|--|------------|
| 4.4   | Croissance localisée de courte durée . . . . .                           | 129        |
| 4.5   | Rapport VI/II en croissance localisée . . . . .                          | 131        |
| 4.5.1 | Densité des motifs . . . . .   | 131        |
| 4.5.2 | Effets de bords . . . . .  | 132        |
| 4.6   | Perspective : vers la LED à nanofils ZnO . . . . .                       | 135        |
| 4.6.1 | Les hétérojonctions à base de nanofils de ZnO : . . . . .                | 135        |
| 4.6.2 | Structure LED idéale à base de nanofils de ZnO (coeur ZnMgO) . . . . .   | 135        |
| 4.6.3 | Croissance d'hétérostructures ZnO/ZnMgO sur nanofils organisés . . . . . | 138        |
|       | <b>Bibliographie</b>   | <b>147</b> |



## Acronymes

|              |   |
|--------------|---|
| <b>CBED</b>  | Convergent beam electron diffraction      |
| <b>CL</b>    | Cathodoluminescence                       |
| <b>CVD</b>   | Chemical vapor deposition                 |
| <b>CVT</b>   | Chemical vapor transport                  |
| <b>DAP</b>   | Donor acceptor pair                       |
| <b>DEZn</b>  | Diethylzinc                               |
| <b>DMZn</b>  | Dimethylzinc                              |
| <b>DRX</b>   | Diffraction de rayons X                   |
| <b>EDX</b>   | Energy-dispersive X-ray                   |
| <b>FX</b>    | Free exciton                              |
| <b>IQE</b>   | Internal quantum efficiency               |
| <b>ITO</b>   | Indium tin oxide                          |
| <b>LED</b>   | Light-emitting diode                      |
| <b>MBE</b>   | Molecular Beam Epitaxy                    |
| <b>MEB</b>   | Microscope électronique à balayage        |
| <b>MET</b>   | Microscope électronique en transmission   |
| <b>MOCVD</b> | Metalorganic chemical vapour deposition   |
| <b>MOVPE</b> | Metalorganic vapour phase epitaxy         |
| <b>NF</b>    | Nanofil                                   |
| <b>NW</b>    | Nanowire                                  |
| <b>PL</b>    | Photoluminescence                         |
| <b>PLD</b>   | Pulsed laser deposition                   |
| <b>PQ</b>    | Puits quantique                           |
| <b>PVD</b>   | Physical vapor deposition                 |
| <b>STEM</b>  | Scanning transmission electron microscopy |
| <b>SX</b>    | Surface exciton                           |
| <b>TCO</b>   | Transparent conductive oxide              |
| <b>VLS</b>   | Vapor-liquid-solid                        |



# Introduction

Ce travail de recherche s'inscrit dans le projet "Carnot éclairage" initié en 2006 au CEA-LETI, visant à développer des technologies novatrices pour les applications de l'éclairage à base de semi-conducteurs (on parle aussi d'éclairage à l'état solide par traduction littérale du terme anglophone "solid state lighting"). En effet, les États de l'Union Européenne (UE) ont approuvé le 8 décembre 2008 l'interdiction progressive des lampes à incandescence à partir du 1<sup>er</sup> septembre 2009, avec un abandon total prévu en 2012. Le passage à des méthodes d'éclairage moins gourmandes en énergie permettrait d'économiser à l'échelle européenne la consommation en électricité d'environ 11 millions de ménages européens. Si des technologies alternatives comme les ampoules fluocompactes sont disponibles à la vente depuis plusieurs années, elles ne sont toutefois pas sans inconvénient : faible durée de vie, temps à l'allumage, présence de 5 mg de mercure en moyenne par ampoule.... Sur ces critères, et sur celui de l'efficacité énergétique, les dispositifs d'éclairage à base de semiconducteurs promettent d'apporter une réponse intéressante.

En 2011, le marché des Diodes Electroluminescentes (LEDs) est constitué exclusivement de dispositifs à base de nitrure de galium et de ses alliages (GaN, AlGaN, InGaN). Or, dans l'état actuel de la recherche, les LEDs utilisant ces matériaux présentent certaines limites :

- un indice de rendu des couleurs (IRC) relativement bas pour les LEDs à haut rendement (la référence étant la partie visible du spectre solaire IRC=1) ;
- une efficacité qui chute pour les LED de haute luminosité ;
- un investissement à l'achat important qui limite un déploiement de masse de la technologie pour l'éclairage dans l'habitat.

Dans le cadre de ce projet, le développement des LEDs à base d'oxyde de zinc (ZnO) a été retenu. Le ZnO est un semi-conducteur de la famille des II/VI, dont les propriétés physico-chimique permettent une émission optique dans l'ultraviolet. Pour la réalisation de lumière blanche, la LED ZnO sera couplée à des phosphores rouge, vert et bleu, dont la composition pourra être judicieusement choisie afin d'obtenir un bon IRC. De plus, il a été envisagé dès le début du projet, deux types de structures de LED. La première, dite planaire ou 2D, correspond

schématiquement à un empilement spécifique de couches minces de différentes épaisseurs, formant des puits quantiques entourés de barrières : c'est la technologie usuelle des LEDs depuis leur invention. La seconde, celle qui nous intéresse plus particulièrement, est une technologie en rupture qui prévoit l'utilisation de nanofils de ZnO comme support de la zone active de la LED. On peut définir les nanofils comme des cristaux prismatiques allongés, de taille nanométrique et présentant un facteur de forme important. Leurs dimensions en font des objets prometteurs pour les applications nécessitant de grandes surfaces développées. La réalisation de LEDs en fait partie. Comme nous le verrons dans cette étude, le ZnO a la faculté de croître aisément sous forme de nanostructures de haute qualité cristalline, et ce, sur une grande variété de substrats. Or, l'utilisation de substrats présentant des propriétés spécifiques est un atout précieux pour les applications optoélectroniques en facilitant la dissipation thermique (substrat avec bonne conduction thermique), l'extraction de la lumière (substrats transparents) ou encore pour la réduction des coûts (substrats de grande surface, à faible coût).

L'utilisation du ZnO sous forme de nanofils est un double défi du fait des problèmes rencontrés pour le dopage de type p du matériau, ainsi que de la maîtrise de la croissance et des techniques d'intégration des nanostructures dans le dispositif final. Plus particulièrement dans le cas des nanofils obtenus par MOVPE (Epitaxie en Phase Vapeur utilisant des précurseurs Métallo-Organiques), ces défis concernent en priorité le contrôle de la croissance, avec à la fois :

- l'obtention d'un matériau de haute qualité cristalline et de grande pureté chimique ;
- le contrôle de la taille des nanofils ;
- le contrôle de la direction de croissance ;
- la localisation ;
- la croissance des alliages pour la modulation du gap et la réalisation d'hétérostructures ;
- le dopage de type n ainsi que de type p, qui reste le principal verrou technologique pour l'envol du ZnO dans les applications optoélectroniques.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une partie des réponses à ces défis, ou du moins d'y contribuer. Nous l'avons divisée en quatre chapitres :

**Le Chapitre 1** est une introduction au travail réalisé durant cette thèse. Après avoir présenté le contexte dans lequel ce travail a été effectué, nous présenterons les principales propriétés de l'oxyde de zinc en tant que matériau massif, ainsi que sous forme de nanostructures. Nous parlerons ensuite des moyens de croissance et de caractérisation qui ont permis de réaliser les études présentées dans ce document. Enfin nous présenterons les débouchés envisagés des nanofils de ZnO ainsi que leur pertinence respective.

**Le Chapitre 2** traite de la croissance spontanée des nanofils de ZnO sur saphir et notamment des aspects morphologiques. Nous étudierons la phase de germination ainsi que la phase de croissance des nanofils. L'influence de chacun des paramètres de la croissance sera observée puis une étude plus approfondie sera menée en fonction de la température et du rapport VI/II. Nous présenterons le rôle primordial de l'orientation cristalline et de la polarité du cristal pour la formation des nanofils de ZnO. Une comparaison sera faite avec le cas de la croissance sur des substrats et couches minces ZnO (0001) et (000-1). Puis nous clôturerons ce chapitre par une présentation des propriétés optiques et structurales de nos échantillons.

**Le Chapitre 3** se focalise sur la croissance et la caractérisation d'hétérostructures ZnO/ZnMgO coeur coquille sur nanofils de ZnO. Après un aperçu de l'état de l'art, nous présenterons les procédés permettant de passer d'une croissance axiale à une croissance principalement radiale. La réalisation de coquilles simples de ZnMgO sera la première étape vers la structure à puits quantique. La spectroscopie de photoluminescence d'une série d'échantillon nous permettra d'en connaître les limites de composition. Des structures complètes, à multi-puits quantiques, et avec différentes compositions de barrière, feront ensuite l'objet d'une étude comparant propriétés optiques et propriétés structurales.

**Enfin, le Chapitre 4** présentera les résultats obtenus en croissance localisée de nanofils de ZnO. Un rapide état de l'art introduira le concept, puis nous détaillerons le procédé utilisé pour nos essais. Les effets du pas et des dimensions des motifs sur la morphologie des nanofils nous permettront de rediscuter et confronter les mécanismes de croissance vus précédemment. En essayant de rester au plus près des besoins et objectifs pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques à base de nanofils, nous proposerons en guise d'ouverture certaines solutions sur les aspects technologiques abordés au cours de cette thèse.



# Introduction aux nanofils de ZnO

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>L'oxyde de zinc</b> . . . . .                                | <b>17</b> |
| 1.1.1      | Propriétés structurales . . . . .                               | 17        |
| 1.1.2      | Propriétés électroniques . . . . .                              | 19        |
| 1.1.3      | Propriétés optiques . . . . .                                   | 22        |
| 1.1.4      | Les nanofils de ZnO . . . . .                                   | 24        |
| <b>1.2</b> | <b>Croissance de NFs ZnO</b> . . . . .                          | <b>26</b> |
| <b>1.3</b> | <b>La croissance par MOVPE</b> . . . . .                        | <b>27</b> |
| 1.3.1      | Principes du dépôt chimique en phase vapeur (CDV) : . . . . .   | 28        |
| 1.3.2      | germination hétérogène . . . . .                                | 30        |
| 1.3.3      | Les régimes de croissance en CVD : . . . . .                    | 32        |
| 1.3.4      | Hydrodynamique et transport . . . . .                           | 34        |
| 1.3.5      | Précurseurs pour la croissance de ZnO par MOCVD . . . . .       | 35        |
| 1.3.6      | Substrats de croissance . . . . .                               | 38        |
| <b>1.4</b> | <b>Techniques de caractérisation</b> . . . . .                  | <b>39</b> |
| 1.4.1      | Caractérisation des NFs de ZnO . . . . .                        | 40        |
| <b>1.5</b> | <b>Les applications des nanofils de ZnO</b> . . . . .           | <b>44</b> |
| 1.5.1      | La diode électroluminescente (LED) . . . . .                    | 44        |
| 1.5.2      | Autres applications . . . . .                                   | 47        |
| <b>1.6</b> | <b>Considérations environnementales et sanitaires</b> . . . . . | <b>48</b> |

---

Dans ce chapitre introductif, nous nous attachons à décrire les principales propriétés du ZnO, tout d'abord celles du matériau en volume puis nous verrons les spécificités des nanofils. Cette partie ne se veut pas exhaustive mais portera principalement sur les points nécessaires à l'interprétation et aux discussions de résultats expérimentaux. Nous balayerons ensuite les techniques de croissance de nanofils de ZnO en insistant sur l'épitaxie en phase vapeur à base

d'organométalliques, méthode qui a permis l'élaboration de nos échantillons. Les techniques de caractérisations utilisées au cours de cette thèse seront passées en revue. Nous insisterons plus particulièrement sur leurs limites et les précautions à prendre dans le cas de l'étude de nanostructures telles que les nanofils. Enfin, nous traiterons à la fin de ce chapitre des applications attendues de dispositifs à base de nanofils de ZnO. Nous discuterons aussi des risques éventuels liés à l'utilisation de ces objets, ainsi que de l'impact environnemental de leur fabrication.

### 1.1 L'oxyde de zinc

Le zinc est un matériau ancien connu depuis l'antiquité. Avant d'être identifié sous sa forme métallique pure, le minerai de zinc était utilisé avec les minerais de cuivre et d'étain pour la fabrication d'alliages de bronze et de laiton. C'est au 18<sup>e</sup> siècle que naît véritablement la métallurgie du zinc à la suite de la découverte de ses propriétés protectrices sur le fer, par précipitation d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  à sa surface. C'est aujourd'hui un matériau de choix pour la construction ainsi que l'automobile si bien qu'il se place au troisième rang des métaux non ferreux en terme de volume produit au niveau mondial, après l'aluminium et le cuivre. Sur les 11 millions de tonnes de Zinc produit en 2007, 30% provenait du recyclage, et 70% des ressources minières.

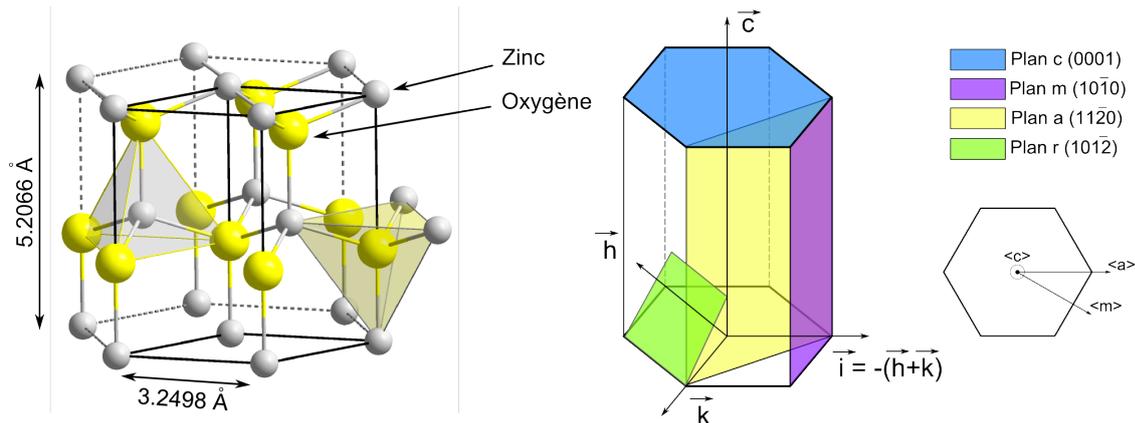
L'oxyde de Zinc est un composé inorganique de formule chimique  $\text{ZnO}$ . Il existe à l'état naturel sous la forme d'un minéral appelé zincite, mais est produit industriellement par oxydation du Zinc métallique à hauteur de 100 000 tonnes par an [1]. Les minerais de zinc oxydés sont encore peu exploités de par le monde, mais ils représentent une ressource extrêmement importante pour le futur.

Les applications du  $\text{ZnO}$  sont nombreuses, et la plupart d'entre elles exploitent ses capacités d'absorption optique dans l'UV ou bien ses propriétés antibactériennes. Il est donc couramment utilisé comme charge anti-UV ou pigment dans les plastiques, les céramiques et verres, les peintures et sa biocompatibilité (qui reste à prouver pour les micro et nanoparticules) le rend utilisable dans les cosmétiques (crème solaire) mais aussi dans l'alimentation comme source de nutriment. Dans les domaines technologiques et scientifique le  $\text{ZnO}$  trouve ses applications dans l'électronique et l'optoélectronique, les capteurs de gaz, la spintronique, ou bien encore la piezo-électricité ou les biocapteurs. Certaines de ces applications seront détaillées par la suite.

#### 1.1.1 Propriétés structurales

Pour des conditions normales de température et de pression, le  $\text{ZnO}$  cristallise dans un système hexagonal Wurtzite. Dans cette structure, chaque ion de zinc est entouré par quatre ions d'oxygène selon les positions des sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est indicatrice du caractère covalent, de type  $sp^3$ , des liaisons, qui présentent aussi un caractère ionique. La ionicité du  $\text{ZnO}$  est à la limite entre les semi-conducteurs ioniques et covalents.

On peut décrire la structure wurtzite comme un empilement diatomique Zn-O de plan (0001), dont la séquence suivant l'axe c est AaBbAaBb. Les plans de croissances les plus fréquemment rencontrés sont les plans c {0001}, m {10-10}, a {11-20} et r {10-12}. Ils sont représentés sur la figure 1.1. Le plan basal « c » est défini par le paramètre de maille  $a = 3.249\text{Å}$  alors que le paramètre de maille axial c vaut  $5.207\text{Å}$ . Le cristal réel présente des atomes Zn et O légè-



**Figure 1.1** – A gauche : Représentation schématique de la structure cristalline wurtzite du ZnO. Les sphères jaunes et grises représentent respectivement les atomes d’oxygène et de zinc. A droite : Les différentes familles de plans cristallins fréquemment rencontrées dans l’étude du ZnO.

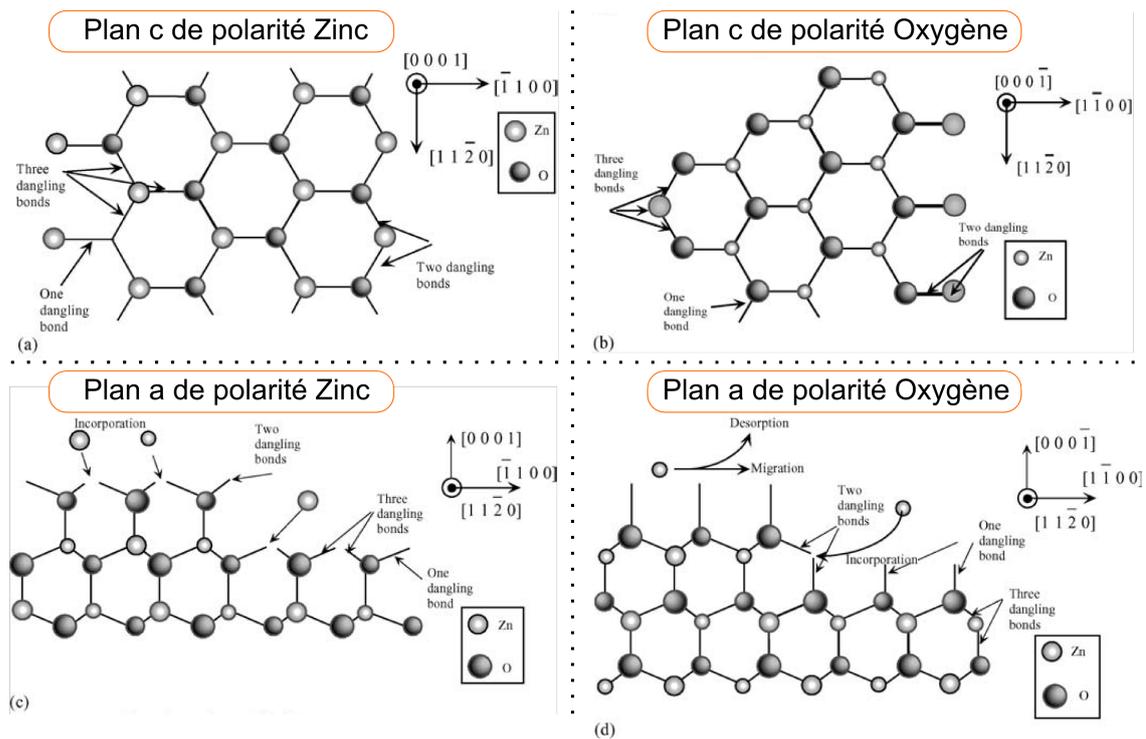
rement décalés par rapport à structure wurzite idéale, avec un rapport  $c/a \approx 1.60$  expérimental inférieur à celui de la valeur d’une structure hexagonale compacte qui vaut  $\sqrt{3/8} \approx 1.633$  [2]. Cette différence peut être expliquée par une interaction polaire à longue portée entraînant une distorsion des angles des tétraèdres de la structure.

Comme pour la plupart des autres semi-conducteurs II-VI, le ZnO existe aussi sous la forme cristalline cubique Rocksalt. La stabilité de cette phase est atteinte pour un cristal contraint hydrostatiquement à une pression d’environ 10 GPa [3]. A noter aussi une forme métastable du ZnO en structure cubique Zinc-Blende qui peut être obtenue par croissance hétéroépitaxiale sur substrats cubique comme le ZnS [4] ou encore le Pt(111) [5].

### Polarité du ZnO

La structure cristalline wurtzite du ZnO est non centro-symétrique du fait de son appartenance au groupe de symétrie P63mc (notation Hermann-Mauguin) et présente un plan de symétrie perpendiculaire à l’axe c où [0001]. La direction [0001] où +c est définie par convention selon le vecteur joignant un atome de zinc à un atome d’oxygène sur les liaisons tétraédriques alignées le long de l’axe c. La direction [000-1] ou -c lui est opposée. La littérature fait souvent référence aux polarités zinc et oxygène qui désignent improprement les directions +c et -c. La terminaison des surfaces de chacune de ces polarités dépend en effet de leur reconstruction qui dépend elle-même de son environnement physico-chimique. En supposant que les surfaces se terminent de telles sorte à n’avoir qu’une seule liaison pendante et qu’il n’y ait pas de reconstruction de surface, les surfaces (0001) et (000-1) sont terminées respectivement par des atomes de zinc et d’oxygène (cf. figure 1.2). Dans la suite du texte, nous utiliserons indifféremment ces trois terminologies :

$$[0001] \approx +c \approx \text{polarité zinc}$$



**Figure 1.2** – Schéma de l'arrangement atomique vue de dessus des surfaces basales du ZnO de polarité Zn (a) et O (b). Puis représentation suivant les plans <a> (c) et (d). La taille des atomes varie suivant leur position suivant la normal au dessin.[2]

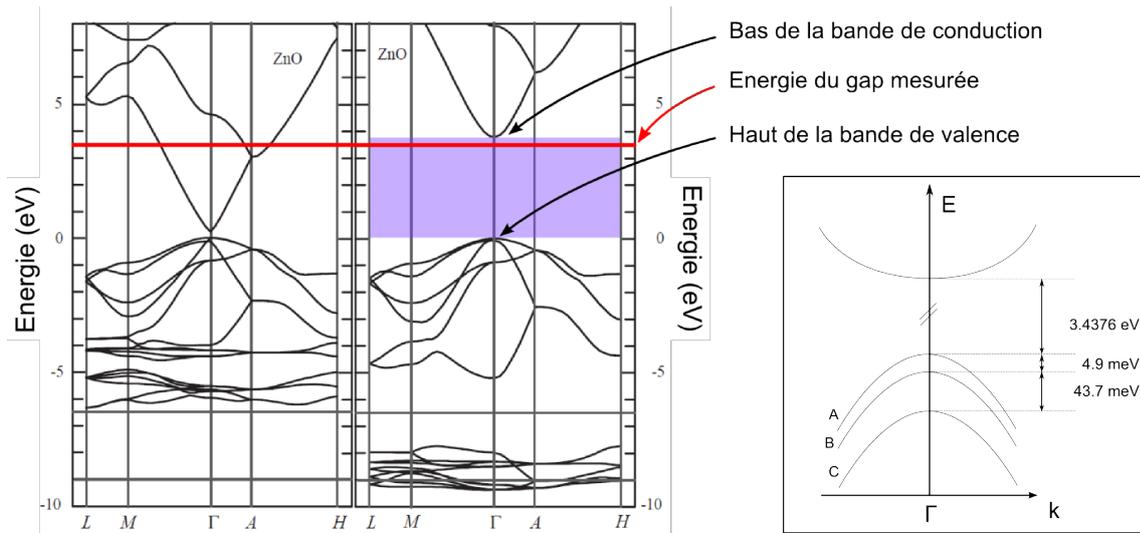
$$[000 - 1] \approx -c \approx \text{polarité oxygène}$$

Comme nous l'avons dit précédemment, l'influence des surfaces (0001) ou (000-1) sur la croissance va dépendre principalement du réarrangement des atomes de la surface. Les calculs ab initio pour être pertinents doivent donc prendre en compte la température et l'atmosphère de croissance. Nous étudierons plus en détail les différences de comportement de ces deux surfaces polaires tout au long de cette étude sur la croissance cristalline des nanofils de ZnO.

Une autre conséquence de la polarité de la structure est la génération d'un champ électrique spontané orienté dans la direction [0001]. Ces effets sur l'émission optiques dans les hétérostructures sera étudié dans le chapitre 3.

### 1.1.2 Propriétés électroniques

A l'image des électrons d'un atome isolé dont les niveaux énergétiques sont quantifiés, les électrons plongés dans le potentiel périodique d'un solide cristallin possèdent des bandes d'énergies accessibles. Les bandes de valence constituées des électrons participants à la cohésion du solide, localisés sur les atomes, et la bande de conduction constituée des électrons libres de participer à la conduction électrique. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite



**Figure 1.3** – Diagramme de bande du ZnO calculé par la méthode de l’approximation locale de la densité LDA (à gauche). Comme dans la plupart des cas, ce modèle sous estime fortement la valeur du gap. Une meilleure approximation est obtenue (à droite) par la méthode corrigé SIC-PP (Self-interaction-corrected local density approximation pseudopotential), d’après Ozgur et al. [2]. Dans le cadre de droite, les écarts d’énergies entre les trois bandes de valence A, B, C, dont l’éclatement découle de l’interaction des électrons avec le champ électrique interne ainsi du couplage spin-orbite. D’après Meyer et al.[8].

(ou Gap) dont l’énergie, définie comme  $E_G = E_C - E_V$  est égale à environ 3.3 eV pour le ZnO à 300K, ce qui fait de lui un matériau semi-conducteur à large bande interdite. Le diagramme de bande théorique du ZnO est donné figure 1.3. Lorsque la température diminue, le réseau cristallin subit une contraction qui a généralement pour conséquence un renforcement des liaisons interatomiques ainsi qu’une augmentation de l’énergie de bande interdite. Une bonne approximation de l’évolution de cette valeur avec la température peut être obtenue avec le modèle empirique de Varshni suivant :

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)}$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes choisies pour obtenir un accord de la loi avec les valeurs expérimentales jusqu’à 300K, respectivement  $-5.5 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $-900 \text{ K}$  pour le ZnO.

La mobilité théorique des électrons dans le ZnO à température ambiante a été calculée via des simulation Monte Carlo par Albrecht et al.[6]. Elle est d’environ  $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit légèrement supérieure aux valeurs expérimentales qui varient fortement suivant la méthode de synthèse de l’échantillon. Cette mobilité varie aussi fortement avec la température. Look et al. montrent par un modèle théorique (validé expérimentalement par des mesures d’effet hall) qu’un maximum de la mobilité est atteint à 50 K et vaut environ  $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [7] La valeur de la mobilité des trous est comprise dans une gamme de 5 à  $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Dopage de type n** Le dopage intentionnel de type n est bien établi dans la littérature. La substitution d'un atome de zinc par un élément du groupe III tel que l'aluminium, le gallium ou encore l'indium a permis d'obtenir des concentrations en donneur de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [9]. L'obtention d'un matériau de bonne conductivité a largement stimulée la recherche pour développer le ZnO comme oxyde conducteur transparent (TCO) afin d'en faire une alternative moins coûteuse à l'oxyde étain/indium (ITO). L'indium étant une ressource limitée, le ZnO trouverait alors sa place dans des applications comme le photovoltaïque.

**Dopage de type p** Dans les semi-conducteurs à grand gap, le dopage p est souvent difficile à obtenir. Il a fallu environ deux décennies, de la persévérance et un peu de chance à la communauté scientifique pour maîtriser le GaN-p, qui permet aujourd'hui son utilisation dans l'optoélectronique. L'obtention d'un dopage de type p dans le ZnO est toujours le principal défi pour la réalisation de LED avec ce matériau. De nombreux essais avec des éléments accepteurs de la colonne I tels que le lithium, le sodium ou encore le potassium se sont révélés infructueux. Ceci peut être attribué à plusieurs facteurs. Premièrement, à la compensation. En effet, la présence non intentionnelle de donneurs dans le matériau, due aux défauts intrinsèques ou extrinsèques dont il est difficile de s'affranchir, complexifie fortement les tentatives de dopage de type p [10]. Deuxièmement, une faible solubilité des dopants utilisés dans le matériau hôte peut être avancée. La présence de niveaux profonds peut aussi être une source de problèmes, en empêchant la formation de niveau accepteur de surface.

Cependant, des résultats prometteurs avec des éléments du groupe V, comme l'azote, ont été récemment présentés. Deux groupes montrent de l'électroluminescence de LED en couches minces à base de ZnO, avec un alliage de ZnMgO dopé de type p par l'azote [11] [12]. Ce dopage pourrait être dû à un complexe N-H-N qui permettrait de diminuer l'énergie d'ionisation de l'azote seul, comme l'a observé Lautensclaeger [13] en utilisant le  $\text{NH}_3$  en dopage in situ du ZnO par MOVPE.

Les nanofils ont été utilisés dans l'espoir de faciliter le dopage de type p, de part la présence d'une surface développée importante. Citons par exemple les travaux de Cao et al [14], qui ont obtenu des signatures optiques de la présence d'accepteurs (émission  $A^0$ , X et de pair donneur-accepteur) grâce à un dopage au phosphore lors de la croissance par PLD. Plus récemment, un laser pompé électriquement constitué d'une homo-jonction p-n avec dopage p par l'antimoine a aussi été démontré [15].

Il faut maintenant attendre une démonstration plus complète, ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes d'activation de ces dopants avant de pouvoir espérer exploiter pleinement les capacités du ZnO pour les applications où un matériau de type p est requis.

### 1.1.3 Propriétés optiques

Le regain d'intérêt pour le ZnO dans les applications optoélectroniques est en grande partie dû à certaines de ces propriétés optiques :

- son large gap direct de 3.3 eV à 300 K. Le maximum énergétique de la bande de valence et le minimum énergétique de la bande de conduction de la figure 1.3 sont situés à une même valeur de l'espace des vecteurs d'onde électroniques (point  $\Gamma$ ). La localisation spatiale de ces deux extrema en un même point augmente la probabilité de recombinaison radiative des porteurs (rendement quantique interne) grâce à la conservation de la quantité de mouvement ainsi que la rapidité de cette transition. Deuxièmement, son énergie de bande interdite lui permet des recombinaisons bande à bande dans le proche U.V. (375 nm).
- une énergie de liaison excitonique<sup>1</sup> de 60 meV, c'est à dire 2.4 fois supérieur à  $kT$  (énergie thermique à température ambiante) ce qui permet, en théorie, une émission excitonique intense même à des températures élevées. Toutefois, dans certaines applications où le semi-conducteur fonctionne en régime de forte injection, les recombinaisons seraient principalement dues à un gaz d'électrons et non plus aux excitons, et la forte énergie de liaison excitonique ne serait alors plus un avantage concurrentiel par rapport à d'autres semi-conducteurs.

Il nous semble important de définir ici certains mécanismes d'émission optique qui nous serviront dans l'interprétation des résultats de caractérisations de photo- et cathodo-luminescence. Nous dresserons aussi une liste de transitions radiatives identifiées que nous rencontrerons par la suite :

#### 1.1.3.1 Recombinaisons excitoniques

Etant donné leur forte énergie de liaison excitonique, une grande partie de l'émission optique du ZnO à température ambiante provient de la recombinaison radiative d'excitons. L'énergie des transitions de l'exciton libre est définie comme

$$E_{FX} = E_g - \frac{E_B}{n^2}$$

avec  $n$  le nombre quantique principal,  $E_g$  le gap du matériau et  $E_B$  l'énergie de liaison excitonique. Il est à noter que la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence « A » (cf. figure 1.3) est beaucoup plus probable que les autres types de transitions inter-bandes.

1. L'exciton est une pseudo particule composée d'un électron et d'un trou en interaction coulombienne.

| Energie (eV) | Longueur d'onde (nm) | Nom de la transition     | Type   | Origine         | Réf. |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------|-----------------|------|
| 3.3567       | 369.36               | I9                       | $D^0X$ | Indium          | [8]  |
| 3.3598       | 369.02               | I8                       | $D^0X$ | Gallium         | [8]  |
| 3.3608       | 368.91               | I6                       | $D^0X$ | Aluminium       | [8]  |
| 3.333        | 371.99               | Y                        |        | défauts étendus | [16] |
| 3.3759       | 367.26               | FX "excitons libres"     |        |                 |      |
| 3.367        | 368.23               | SX "excitons de surface" |        |                 | [17] |

**Tableau 1.1** – Principales recombinaisons identifiées en photoluminescence dans le bord de bande

La présence d'impuretés ou de défauts dans le matériau forme des puits de potentiel sur lesquels les excitons libres viennent se localiser ; on parle alors d'excitons liés. L'énergie des recombinaisons relatives aux excitons liés est donné par la formule

$$E_{IX} = E_{FX} - E_{loc}$$

avec  $E_{loc}$ , l'énergie de localisation de l'exciton sur le défaut.

De plus, la loi empirique de Haynes permet de relier l'énergie d'ionisation d'un défaut à l'énergie de localisation d'un exciton sur ce même défaut :

$$E_{loc}^i (meV) = 0.37 \times E_{ionisation}^i - 4.2 \quad \text{pour un donneur neutre}$$

$$E_{loc}^i (meV) = 0.50 \times E_{ionisation}^i - 23 \quad \text{pour un donneur ionisé}$$

L'énergie et l'origine des émissions excitoniques les plus couramment rencontrées dans nos échantillons sont récapitulées dans le tableau 1.1.

### 1.1.3.2 Recombinaison de surface

De par leur forme et leur taille, les nanofils présentent une importante surface développée pour un volume de matériau donné. De plus, la forte réactivité des surfaces du ZnO entraîne une modification des états électroniques à proximité des surfaces qui auront un impact important sur la réponse optique des échantillons. Les excitons localisés sur des niveaux de surface sont connus dans la littérature sous le nom d'excitons de surface ou SX et dont l'émission se situe à 3.367 eV[17].

### 1.1.3.3 Bande de défauts profonds

Une luminescence dans le visible, sur une large plage spectrale comprise entre 1.8 et 2.6 eV (soit autour de 550 nm, qui explique le terme de bande verte souvent employé) est couramment observée dans l'étude optique de couches minces, de substrats ou encore de nanostructures de ZnO, et cela quel que soit le mode d'élaboration. Cette émission provient de défauts formant des niveaux profonds dans la bande interdite, qu'ils soient intrinsèques (lacunes, interstitiels, anti-sites ou dislocations), ou bien extrinsèques (des impuretés en substitution ou en sites interstitiels). Il n'existe pas de consensus sur l'origine de cette émission au sein de la communauté scientifique. Des défauts intrinsèques comme les lacunes ou les interstitiels de zinc et d'oxygène, mais aussi la présence d'impuretés comme le cuivre sont le plus souvent proposés. Etant donné la variété des techniques de croissance et la divergence des résultats, il est fort à parier qu'il existe une multitude de contributions pour l'émission visible du ZnO. Pour ce qui est des échantillons étudiés au laboratoire par Pascal Marotel (thèse 2008-2011 sur la spectroscopie optique du ZnO), les observations semblent converger sur la formation de niveaux générés par des lacunes de Zinc.

### 1.1.4 Les nanofils de ZnO

Si la littérature sur le ZnO est relativement fournie depuis une quinzaine d'années, elle l'est surtout grâce à ces nanostructures. A notre connaissance, le ZnO est le matériau qui montre la plus grande variété de morphologie de croissance à l'échelle nano et micrométrique. Une illustration est donnée à ce titre à la figure 1.4. Les nanofils (en anglais nanowires ou nanorods), nanocolonnes, nanomurs, nanofleurs, nanoressorts tripods et nanoponts sont autant de termes que l'on rencontre dans la littérature pour décrire la zoologie de formes des nanostructures de ZnO. Cette grande diversité est la résultante d'une forte anisotropie de la structure et des propriétés cristallines du ZnO, ainsi que de la présence du champ électrique de polarisation interne. La croissance spontanée de nanostructures aux formes impressionnantes a longtemps suffi à justifier une parution dans les journaux scientifiques si bien que les mécanismes et le contrôle de ces croissances ont été le plus souvent mis de côté, et restent aujourd'hui mal connus.

Le passage du monocristal étendu aux nanostructures entraîne des effets propres, tels le confinement quantique ou l'exaltation des effets de surfaces. Compte tenu du faible rayon de Bohr dans ZnO (2,3 nm), les effets de confinement ne sont cependant accessibles que pour les nanostructures de très faibles dimensions. L'exaltation des effets de surface varie comme le rapport surface/volume. Le tracé (figure 1.5) de ce rapport en fonction du diamètre dans le cas de nanofils cylindriques montre que les effets de surfaces augmentent significativement à partir de 30 nm de diamètre environ.

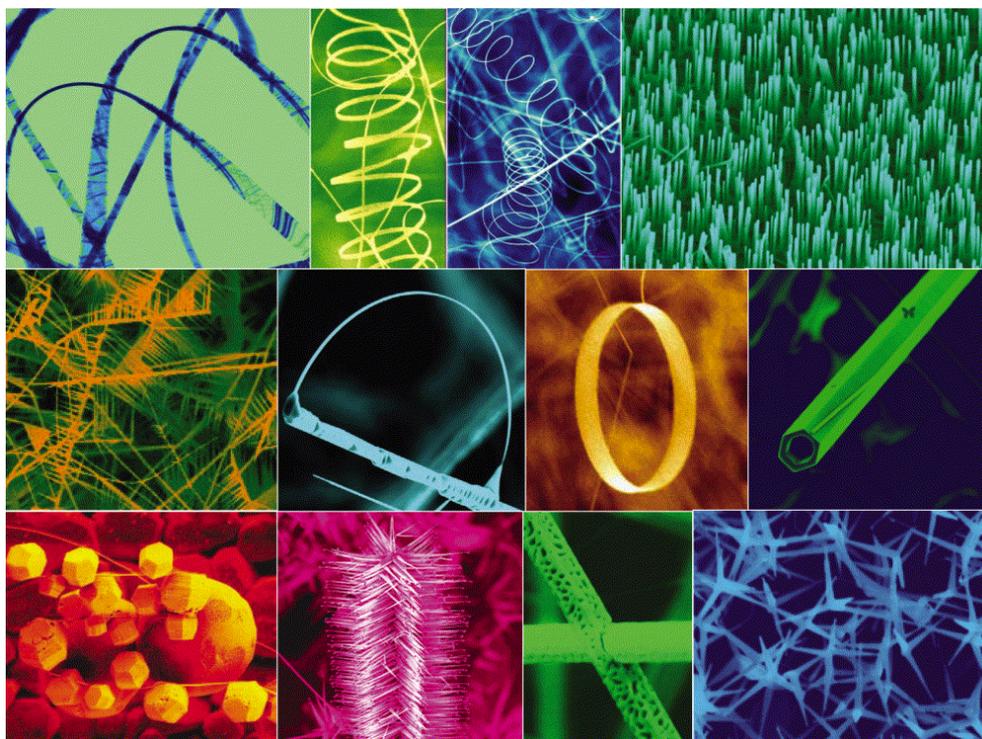


Figure 1.4 – Illustration des différentes formes des nanostructures de ZnO[18].

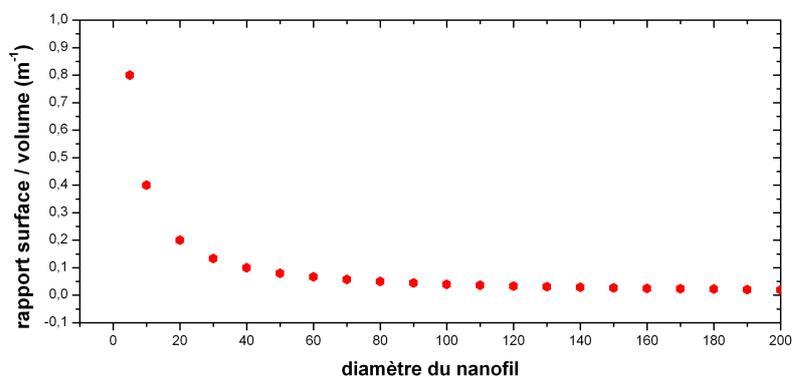


Figure 1.5 – Graphique présentant le ratio surface/volume de matériau en fonction du diamètre dans l'approximation d'un nanofil cylindrique.

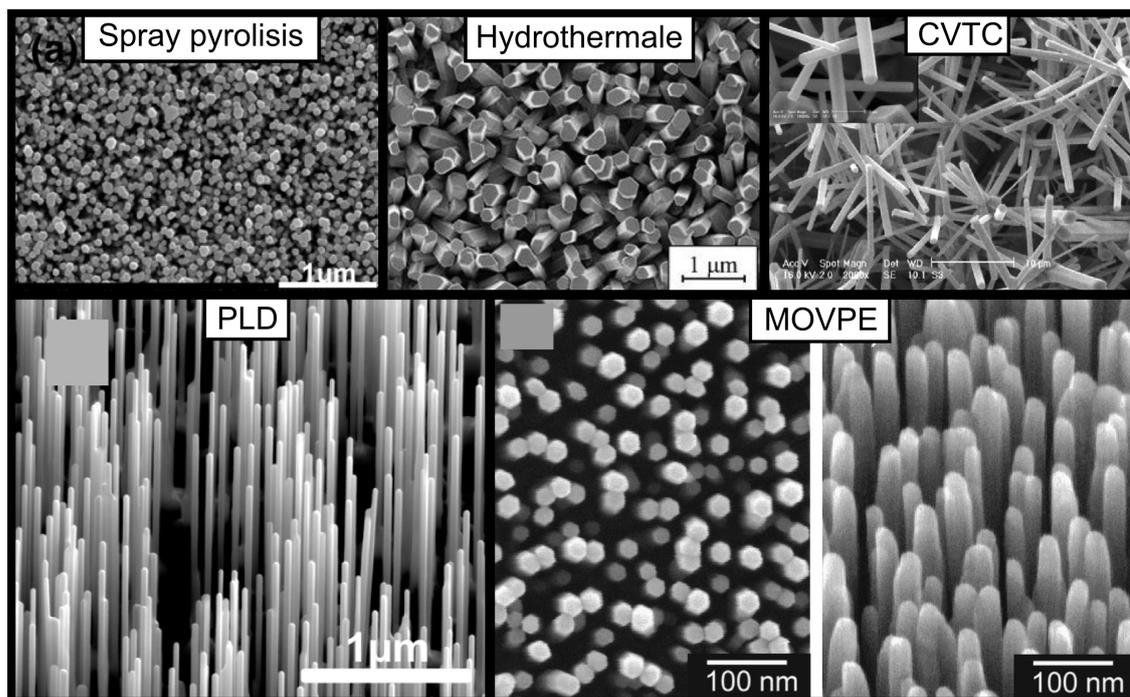
## 1.2 Croissance de NFs ZnO

La formation de nanofils semi-conducteurs peut se faire par une approche dite « top-down » ou bien « bottom-up ». Le premier cas consiste, à partir d'un matériau massif, ou d'une couche épaisse, à effectuer un usinage ou une gravure afin de sculpter les nanostructures de la forme souhaitée. La croissance cristalline implique un autre mécanisme, où les briques de base sont les atomes de zinc et d'oxygène. Elle présente l'avantage d'être plus rapide, d'optimiser la consommation du matériau et de bénéficier de conditions favorables à l'obtention d'un matériau de bonne qualité cristalline.

Reste la problématique de la croissance d'un cristal de morphologie souhaitée. Là encore, différentes approches sont à envisager pour l'obtention de structures unidimensionnelles : l'utilisation d'une structure cristallographique anisotrope peut permettre une croissance privilégiée selon une direction ; l'utilisation d'un catalyseur avec une interface solide-liquide délimitée spatialement comme c'est le cas pour la croissance Vapeur Liquide Solide (VLS) largement utilisée pour la croissance de nanofils de nombreux matériaux semi-conducteurs (Si[19], GaAs, GaP, InAs, InP[20], Ge[21], ZnO...); l'utilisation de templates pour contraindre spatialement la croissance, comme par exemple les matériaux nanoporeux ou bien encore le contrôle de la croissance d'un germe par utilisation d'agents passivant certaines de ces surfaces.

Ces approches peuvent être mise en oeuvre par divers techniques de croissance. On distingue par exemple (illustration de la morphologie sur la figure 1.6) :

- La synthèse par voie chimique, qui comprend les méthodes hydrothermales ainsi que les méthodes en solution, ces dernières étant des procédés à basse température.
- La synthèse par dépôt physique en phase vapeur (PVD) où le matériau source est soit une poudre de ZnO soit du zinc métallique évaporé thermiquement dans une atmosphère oxydante ou bombardé par un laser (PLD) ou encore par un faisceau d'ion (sputtering), avant d'être déposé sur le substrat. Ces techniques sont le plus souvent réalisées sous vide poussé. L'épitaxie par jets moléculaires où le flux de matière, de faible débit, est contrôlé de manière extrêmement précise, permet de réaliser des couches minces de ZnO d'excellente qualité. Elle se montre par contre inadaptée à la croissance de nanofils de ZnO, et à notre connaissance, aucune équipe à ce jour n'a démontré cette faisabilité.
- La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ses nombreuses variantes (haute ou basse pression, assisté par plasma...), où les précurseurs sont apportés sous forme de gaz qui réagissent chimiquement à la surface (réactions hétérogènes) et éventuellement dans la phase gaz (réactions homogènes). Ces méthodes de croissance nécessitent le plus souvent une haute température de surface du substrat pour activer les réactions et la cristallisation de la matière. Lorsque les précurseurs sont apportés par des sources organo-métalliques, on parle de MO-CVD et lorsque la structure cristallographique du matériau



**Figure 1.6** – Images MEB de croissances de nanofils de ZnO par différentes techniques :  
 Spray pyrolysis : Dépôt réalisé sur substrat ITO rugueux à partir d’une solution de  $ZnCl_2$ , et à  $580^\circ C$  [22]  
 Croissance hydrothermale : Couche de AZO déposé sur verre trempé dans une solution à  $90^\circ C$  de nitrate de zinc et de hexaméthylènetétramine (HMTA) [23]  
 Transport Chimique en phase vapeur et condensation (CVTC) : croissance à  $850-900^\circ C$  sur silicium par réduction carbothermale d’une poudre de zinc [24]  
 Dépôt par Laser Pulsé (PLD) : croissance à  $800^\circ C$  sur a-saphir [25]  
 MOVPE : Croissance à  $550^\circ C$  sur saphir (0001) à basse pression avec  $DEZn$  et  $O_2$  [26].

déposé est cohérente avec celle du substrat, on parlera d’épitaxie et de MO-VPE (pour Vapor Phase Epitaxy).

### 1.3 La croissance par MOVPE

L’introduction du concept par Manasevit date de la fin des années 1950. Par la suite, un brevet sera déposé en 1954 par Scott et al. pour la croissance de l’InSb à partir du TeIn et de la Stibine. Depuis la MOVPE s’est largement imposée dans l’industrie pour l’épitaxie de structures à base de couches minces semi-conductrices (GaAs, GaN...). La technique se révèle capable d’atteindre la qualité produite par la MBE ou la CBE avec comme principal avantage une grande versatilité et une capacité de production à grande échelle. Elle est de plus la plus économique pour les domaines tels que les LEDs, les cellules solaires...

Jusqu’il y a peu, l’approche de la croissance par MOVPE était purement empirique. On la décrit parfois comme une sorte de boîte noire avec des boutons que l’on tourne jusqu’à obtenir le matériau désiré. Depuis, les avancées faites dans la compréhension des mécanismes physico-chimiques ont permis de réaliser des modèles pour la croissance de certains semi-conducteurs.

Pour d'autres, comme le ZnO la compréhension reste incomplète [27]. Malgré tout, certains points sont communs à toutes les croissances :

- La thermodynamique, qui détermine la force motrice de la croissance.
- La cinétique, qui détermine la vitesse à laquelle les différentes étapes ont lieu. On distinguera la vitesse des réactions en phase gazeuse (homogène) et à l'interface gaz/solide (hétérogène) qui toutes deux jouent un rôle prépondérant. La partie hétérogène est en partie gouvernée par les mécanismes et effets de surface (structure, reconstruction, marches...).
- L'hydrodynamique et les phénomènes de transports en phase gazeuse, qui contrôlent la vitesse de transport des espèces au niveau de l'interface de croissance.

### 1.3.1 Principes du dépôt chimique en phase vapeur (CDV) :

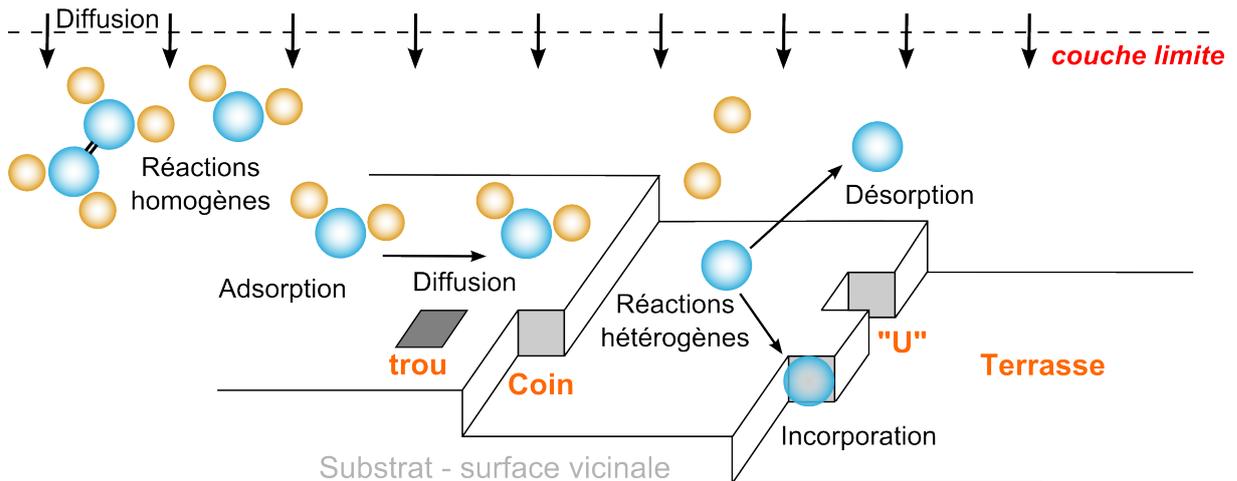
Bien qu'étant très largement décrit dans la littérature (voir [27] pour une revue détaillée), voici une brève introduction aux techniques de CVD :

Il est possible de résumer le processus de croissance par CVD à l'aide du schéma de la figure

1.7. Il présente chronologiquement les différentes étapes, de gauche à droite :

- la diffusion d'espèces depuis la phase gazeuse dans la couche limite (voir la section "hydrodynamique") ;
- d'éventuelles réactions homogènes<sup>2</sup> ;
- l'adsorption d'espèces à la surface du substrat où physisorption (interaction Van Der Waals)
- la diffusion de ces espèces à la surface, avec éventuellement des réactions chimiques hétérogènes ;
- la désorption ou l'incorporation d'espèces à la surface de croissance (chimisorption). Il existe cinq types de sites d'incorporation selon le nombre de liaisons disponibles avec les atomes voisins. Le nombre de liaisons détermine la profondeur du puits de potentiel vue par l'adotome, et par la même occasion, la probabilité de s'incorporer durablement sur ce site. Dans un ordre décroissant d'énergie potentielle : la surface « lisse » d'une terrasse atomique, la marche monoatomique, le coin formant un angle au niveau d'une marche, le « U » qui correspond à un espace vide unique au niveau d'une marche et enfin le trou au niveau d'une terrasse (cf. figure 1.7).

2. Dans les réactions menant à la décomposition des espèces, on distingue le modèle de Langmuir Hinshelwood ou les deux précurseurs se décomposent indépendamment à la surface (hétérogène) et le modèle Langmuir Rideal ou un des précurseurs se décompose en phase gaz (réaction homogène) puis réagit avec les espèces adsorbées en surface. Le modèle LH est communément retenu pour le ZnO à cause des mécanismes de décomposition du DEZn.



**Figure 1.7** – Schéma du processus de dépôt chimique en phase vapeur. Les espèces gazeuses diffusent à travers la couche limite, réagissent, s’adsorbent avant de participer à la croissance du cristal.

**Aspects thermodynamiques :** La croissance cristalline est un exemple de transition de phase où une phase stable (le solide cristallin) croît au détriment d’une phase instable (le gaz). Bien qu’il s’agisse majoritairement de réaction hors équilibre, il est possible d’utiliser les principes de la thermodynamique, qui vont définir les relations entre les compositions des différentes phases, à température et pression constante pour le cas idéal.

L’équilibre est l’état d’un système pour lequel  $G$ , l’énergie libre de Gibbs, est minimum.

$$G = H - TS \quad \text{et} \quad H = E + PV$$

$H$  étant l’enthalpie du système,  $S$  l’entropie,  $E$  l’énergie interne du système,  $P$  et  $V$  la pression et le volume.

Une transition de phase, ou une réaction chimique, est possible si le potentiel chimique  $\mu_i^\alpha$  de l’état final du système est inférieur à celui du système initial.

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

avec  $n$  étant la quantité de matière du composé,  $\alpha$  l’état du système

Pour simplifier, on considère les composés des phases vapeurs comme idéales avec une expression du potentiel chimique

$$\mu = RT \cdot \ln(P) \quad \text{et} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right)$$

avec  $P = \sum (P_i)$  et  $P_i$  la pression partielle égale à la fraction molaire  $x_i$  multiplié par  $P$ .

**Aspects cinétiques :** La théorie de la cinétique des surfaces a été introduite par Burton, Cabera et Frank en 1951 [28]. Elle décrit ce qui se passe à l'interface solide/gaz lorsque le système est hors équilibre. Les développements introduit dans ce papier sont assez calculatoires, et par conséquent nous allons présenter ici les concepts physiques représentatifs de la croissance CVD.

Nous devons considérer, comme nous l'avons fait à la figure X, les surfaces de croissance comme des surfaces K du modèle de Kossel, c'est à dire avec la présence de marches, de terrasses et de trous mais aussi de défauts extrinsèques comme les dislocations vis. Pour que la croissance soit rendue possible, la théorie impose une sursaturation de la phase gaz par rapport à l'équilibre  $S = \frac{p}{p_e}$  où  $p$  est la pression de la vapeur et  $p_e$  la pression de vapeur saturante du cristal. Cette sursaturation induit en effet une force motrice thermodynamique  $\Delta\mu = kT \cdot \ln(S)$ , nulle lorsque le système est à l'équilibre, positive dans le cas de la condensation et négative lors de la sublimation ou de l'évaporation d'une surface. La transition de phase doit permettre un retour à l'équilibre thermodynamique entre le cristal et sa vapeur avec  $p = p_e$ . De plus, la théorie cinétique des gaz de Maxwell nous donne le flux  $J$  de particules de masse  $m$  atteignant la surface en fonction de la pression  $P$ . En considérant que tous ces atomes participent à la croissance, la vitesse de dépôt est donc proportionnel à  $p$  par la relation

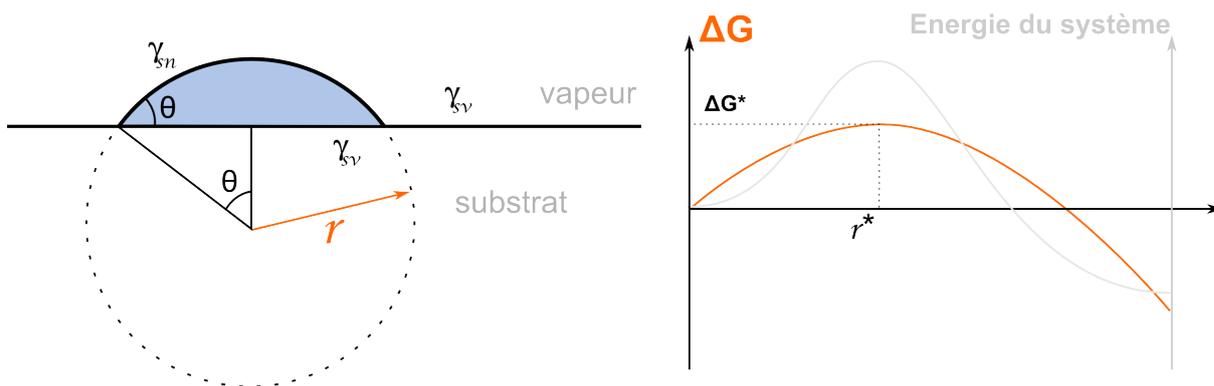
$$V_g \propto J = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Dans la réalité, l'atome à une certaine probabilité de se désorber avec une fréquence que l'on peut approximer par la relation  $v_a \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$  avec  $E_a (> 0)$  l'énergie acquise par l'atome lors de l'adsorption. La durée de vie avant désorption s'écrit donc  $\tau_a = \frac{1}{v_a} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ . Cet adatome peut aussi diffuser à la surface, moyennant une énergie  $E_d$ . Dans le cas d'une diffusion à deux dimension avec des marches monoatomique aléatoirement réparties, Burton, Cabera et Frank ont montré que le coefficient de diffusion est alors donné par  $D = \left(\frac{v_d a^2}{4}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$ . Ce coefficient sera évidemment moins important si des sites d'énergie potentielle moins importante sont présents sur les surfaces. Dans tous les cas, la distance de diffusion caractéristique d'un adatome sur une surface est donnée par la relation  $x_s = \sqrt{D\tau_a}$ .

On peut retenir que la croissance est difficile sur des terrasses parfaites et qu'une sursaturation significative des réactifs est dans tous les cas nécessaire.

### 1.3.2 germination hétérogène

Durant les premiers instants de la croissance, nous avons vu que les espèces réactives peuvent s'adsorber, se désorber, s'incorporer et réagir à la surface du substrat. Il peut arriver qu'au fil des fluctuations statistiques de la position des adatoms, se forme des germes, de taille et de forme stable thermodynamiquement parlant. En effet, la création d'un cristal est toujours exothermique mais nécessite aussi du fait de la création d'une interface (solide-gaz en ce qui



**Figure 1.8** – Le graphique suivant présente la variation d'énergie libre de Gibbs du système au cours de la formation d'un nucléus. La barrière de potentiel est franchie grâce aux fluctuations de la position des atomes.

nous concerne). Pour que la germination se fasse, il faut que celle-ci soit favorable thermodynamiquement, c'est-à-dire que l'énergie libérée par la mise en ordre des atomes compense la tension superficielle et l'énergie des surfaces créées. Quand un germe solide se forme dans une phase gazeuse, on parle de nucléation homogène. Lorsque la germination fait intervenir une surface solide, comme une impureté, une poussière, une paroi de réacteur, il s'agit de nucléation hétérogène. Cette dernière est facilitée par la présence d'une surface qui diminue l'enthalpie totale du système.

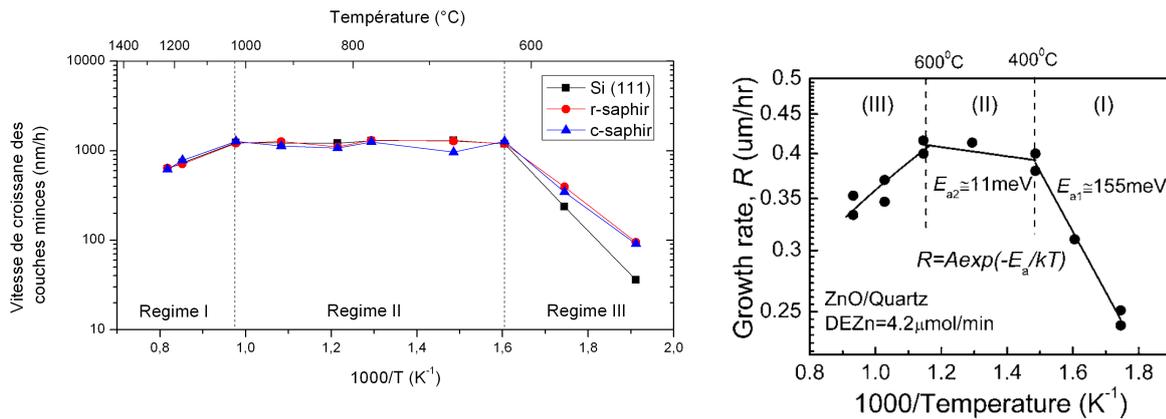
Le modèle de germination hétérogène classique permet de calculer la variation d'énergie du système lors de la formation d'un nucléus que l'on suppose de la forme d'une calotte sphérique [29][30][31] :

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_c + a_1 r^2 \gamma_n + a_2 r^2 \gamma_s - a_2 r^2 \gamma_v$$

Avec  $a_1 r^2$  la surface du nucleus,  $a_2 r^2$  la surface de l'interface et  $a_3 r^3$  le volume du nucleus.  $a_1, a_2, a_3$  découlent de la géométrie du germe, prenant ici les valeurs :

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta) \quad a_2 = \pi \sin^2 \theta \quad a_3 = \pi \cdot \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3}$$

On voit qu'il existe un rayon critique, noté  $r^*$  sur le schéma de la figure 1.8 pour lequel la dérivée  $\frac{d\Delta G}{dr}$  s'annule. Pour atteindre ce rayon, le système doit acquérir une certaine énergie : on parle plus généralement du travail de formation d'un germe, défini comme l'énergie libre de Gibbs après la formation du germe moins l'énergie libre de Gibbs initiale  $W = G_{final} - G_{initial}$ . Au delà de ce rayon, l'énergie du système est minimisée et la croissance du germe vers une taille macroscopique est irréversible. Le calcul de ce rayon doit permettre d'estimer le nombre d'atome nécessaire à la formation du germe critique. Les valeurs des énergies de surfaces ne sont malheureusement pas facilement accessibles, et dépendent fortement des conditions de



**Figure 1.9** – A gauche : graphique de la vitesse de croissance de couches minces de ZnO dans notre réacteur MOCVD avec le DEZn et le N<sub>2</sub>O sur deux types de substrat (silicium et saphir), en fonction de la température. Trois régimes de croissances sont identifiés.

A droite : Plot d'arrhenius pour une croissance réalisée avec DEZn et O<sub>2</sub>. Dans le modèle R représente la vitesse de croissance, E<sub>a</sub> l'énergie d'activation thermique, est déterminée par la pente en ln(RT<sup>-1</sup>). [32]

croissance. Si le nombre d'atomes mis en jeu dans la germination homogène est de l'ordre de la centaine, la présence d'une surface permet de grandement réduire ce nombre.

### 1.3.3 Les régimes de croissance en CVD :

Parmi les différentes étapes du processus de dépôt chimique en phase vapeur, la plus lente détermine la cinétique globale. En suivant la vitesse (ou la masse) du dépôt en fonction de la température, il est possible de déterminer différents régimes limitant de croissance. Une étude de ce type avait été entreprise sur le réacteur vertical Epigress dans la gamme de température 500-1250°C et avec le DEZn et le ZnO comme précurseur. Les résultats sont présentés sur la figure 1.9 et révèlent 3 régimes distincts. Un travail similaire a été réalisé par Ye et al. à plus basse température et avec l'oxygène en tant que précurseur VI.

- **Le régime I, limité par la cinétique des réactions de surface :**

La vitesse de croissance augmente avec la température. L'apport en matière est supérieur à celle incorporée en surface et ce sont donc les réactions de surfaces (chimisorption, réaction chimique, migration surfacique, incorporation au réseau et désorption) qui imposent la vitesse de la croissance. Celle-ci dépend alors fortement de la température T du substrat, selon une loi d'Arrhénius  $V_g = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  avec E<sub>a</sub> l'énergie d'activation apparente du dépôt, et R la constante des gaz parfaits. Sur le graphique de la figure 1.9, le rôle de la surface de croissance est clairement visible.

Dans le cas de la croissance avec DEZn et O<sub>2</sub> en régime I, l'équipe de [32] a montré que les molécules de dioxygène empêchaient l'adsorption des espèces Zn, d'où une diminu-

tion de la vitesse de croissance (cf. fig 1.9).

- **Le régime II, limité par le transport diffusionnel de matière :**

Dans ce régime, le taux d'incorporation des adatoms est plus important que le flux d'espèces apportées au travers de la couche limite, si bien que les molécules du groupe limitant sont complètement déplétées à l'interface gaz/solide. La vitesse de croissance est indépendante de la température dans ce régime car la diffusion en phase gazeuse peut être considérée comme indépendante de la température.

Dans le cas de la croissance du ZnO et en partant de l'hypothèse que l'on se trouve en régime de sursaturation de la phase gazeuse, on a :

$$P_{Zn}^{gaz} \left( P_{O_2}^{gaz} \right)^{\frac{1}{2}} \gg P_{Zn}^{interface} \left( P_{O_2}^{interface} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \Delta\mu^{gaz} \gg 0$$

Comme le rapport VI/II est grand, on considère que l'espèce Zn est déplétée à l'interface, donc  $P_{Zn}^{interface} \ll P_{Zn}^{gaz}$  et que  $P_{O_2}^{interface} \approx P_{O_2}^{gaz}$ .

La vitesse de croissance est alors proportionnelle au flux de Zn à travers la couche limite

$$J = \frac{D_{Zn} \left( P_{Zn}^{gaz} - P_{Zn}^{interface} \right)}{RT \delta_0}$$

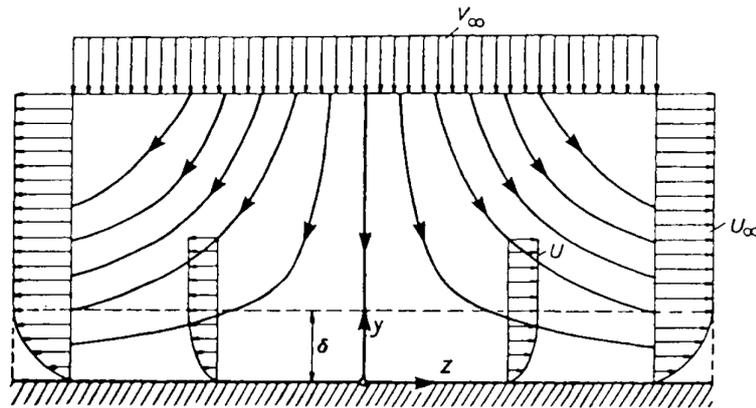
et est proportionnelle à  $P_{Zn}^{gaz}$  si  $P_{Zn}^{interface} \ll P_{Zn}^{gaz}$ .

- **Le régime III, dit de déplétion ou limité par la thermodynamique** (la réévaporation des atomes en surface) :

A haute température, la vitesse de croissance décroît avec la température en raison d'une déplétion des réactifs (par réaction en phase homogène par exemple, ce que nous appellerons les pré-réactions dans la suite de ce manuscrit) ou à une désorption accrue. L'apparition de nouvelles réactions est aussi possible.

Chacun de ces régimes présente des avantages et des inconvénients. Par exemple, réaliser une croissance à haute température permet de réaliser des structures de haute qualité cristalline et de limiter l'incorporation d'impuretés. Cependant le rendement de dépôt n'est pas satisfaisant (régime de déplétion). Se placer en régime diffusionnel donne accès aux vitesses de croissance les plus élevées, ce qui permet de réduire le temps de dépôts. De plus ce régime est peu sensible aux fluctuations de température ce qui explique pourquoi il est si souvent utilisé.

Comme la température, la pression a une influence notable sur la cinétique de dépôt. Lorsqu'elle diminue, le coefficient de diffusion des espèces augmente, ce qui permet d'atteindre des vitesses de croissance plus élevées. En outre cela étend le domaine sur lequel la croissance est contrôlée par la cinétique de réaction.



**Figure 1.10** – Modèle de la couche limite pour un réacteur vertical avec injection homogène des gaz ; d'après [27]

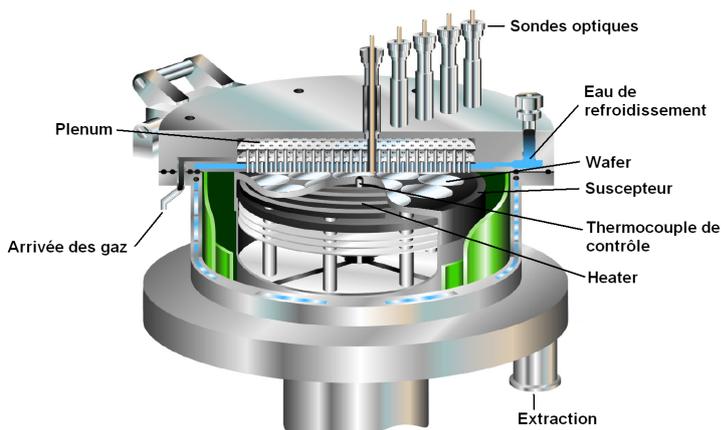
### 1.3.4 Hydrodynamique et transport

La géométrie des réacteurs de CVD, qui plus est de MOCVD conditionne grandement les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la croissance, mais aussi et surtout l'uniformité sur toute la zone utile de dépôt. L'utilisation, au cours de cette thèse, de deux bâtis de croissance MOCVD avec deux géométries différentes (l'une horizontale -bati Epigress-, l'autre verticale -bâti Aixtron-) nous a permis de nous rendre compte de l'importance de ce dernier point. Les résultats les plus intéressants ayant été obtenus dans la deuxième moitié de la thèse, c'est à dire sur le réacteur vertical présenté à la figure 1.11, nous nous limiterons à l'étude de ce dernier.

**Principe de couche limite :** La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage du substrat conduit à introduire le concept de couche limite. Il s'agit d'une zone de transition dans laquelle la vitesse du flux gazeux passe de sa valeur moyenne loin du substrat à une valeur nulle à la surface de celui-ci. Le processus CVD a lieu intégralement à l'intérieur de cette couche. Les paramètres de cette zone tels que le gradient thermique et le gradient de concentration des espèces réactives contrôlent donc le dépôt. En particulier l'apport de matière à la surface du substrat dépend des coefficients de diffusion des espèces et de l'épaisseur de la couche limite.

La figure 1.10 présente une modélisation de l'écoulement des gaz dans le cas d'un réacteur vertical. Plus précisément, sur notre réacteur AIXTRON, avec un flux total de gaz de 30 litres par minutes, une température de 950°C et une pression de 100 mbars, l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  calculée à partir de l'équation présentée ci-dessous[33] est de 1 mm. La résolution des équations de la dynamique des fluides montre que l'épaisseur de la couche limite est indépendante de la position des substrats.

$$\delta \simeq 3 \sqrt{v \frac{h}{v}}$$



**Figure 1.11** – A gauche : photographie du bâti de croissance AIXTRON avec le sas d'introduction sur la partie droite  
A droite : schéma du réacteur vertical avec le système de chauffe du suscepteur et l'introduction des gaz par une "douchette".

où  $\nu$  représente la viscosité cinématique,  $h$  l'espace entre l'injection des gaz et  $v$  la vitesse des gaz à l'injection

### 1.3.5 Précurseurs pour la croissance de ZnO par MOCVD

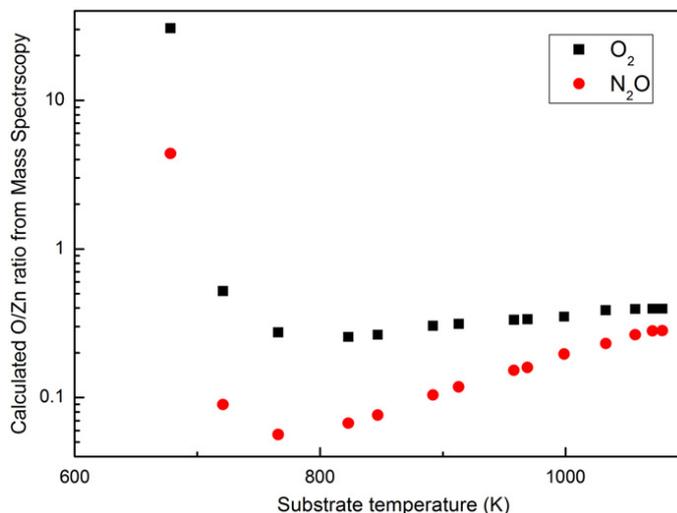
La technique MOCVD doit sa spécificité à l'utilisation de précurseurs métallorganiques, composés constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux organiques, tels que les alcoxydes ( $M(O-R)_x$ ), alors que les précurseurs organométalliques contiennent des liaisons covalentes métal-carbone. Ces précurseurs ont des températures de décomposition ou de pyrolyse inférieures aux halogénures et hydrures utilisés en CVD classique, permettant ainsi d'abaisser les températures de croissance. Malgré le coût élevé des précurseurs, cette technique de dépôt a été développée spécialement pour la fabrication de matériaux semi-conducteurs dans l'optoélectronique.

La qualité des précurseurs gazeux et métallorganiques conditionne les performances des dispositifs développés par MOVPE. Par exemple, pour les composants optoélectroniques à base de III-V, l'oxygène résiduel est l'une des principales causes de dégradation des performances. Le ZnO étant un oxyde, il sera plus sensible à l'incorporation de carbone, d'hydrogène ou d'impuretés métalliques résultant de la décomposition des précurseurs. Les impuretés métalliques ionisées dans le semi-conducteur conduisent à la formation de niveaux plus ou moins profonds dans la bande interdite. Leur incorporation provoque aussi une diminution de la mobilité des électrons [34] ou la génération de centres de recombinaison non radiatifs [35] dégradant respectivement les propriétés électriques et (ou) optiques du matériau.

| Nom                   | Etat (CNTP) | Température d'utilisation | Loi de vapeur                                    | Illustration  |
|-----------------------|-------------|---------------------------|--|---|
| <b>Précurseurs II</b> |             |                           |  |   |
| diméthylZinc (DMZn)   | liquide     | >300°C                    | $\log_{10}(P(mmHg)) = 8.280 - \frac{2109}{T(K)}$ |  |
| diéthylZinc (DEZn)    | liquide     | >300°C                    | $\log_{10}(P(mmHg)) = 7.880 - \frac{1560}{T(K)}$ |  |
| <b>Précurseurs VI</b> |             |                           |  |   |
| $O_2$                 | gaz         | <650°C                    |  |   |
| $CO_2$                | gaz         | >700°C                    |  |  |
| $H_2O$                | liquide     | 160-680°C<br>[36]         |  |   |
| $NO_x$                | gaz         |                           |  |   |
| $N_2O$                | gaz         | >575°C                    |  |   |
| alcools               | liquide     | -                         |  |   |

Les précurseurs du zinc et de l'oxygène les plus utilisés en MOCVD sont regroupés dans le tableau ci dessous. Pour les précurseurs de l'oxygène, une grande variété de composés peut être utilisée, des gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) mais aussi l'eau ( $H_2O$ ) ou d'autres composés organiques tels que les alcools, les aldehydes ou les cétones. La famille des gaz oxy-nitrique ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ) est particulièrement intéressante de par l'absence des éléments carbone et hydrogène, dont l'incorporation dans le matériau cherche à être évitée.

Les croissances réalisées pendant cette thèse ont eu recours au DEZn comme source de Zinc, et au  $N_2O$  et  $O_2$  comme source d'oxygène respectivement pour les croissances à haute et « basse » température (<600°C). Ce choix repose principalement sur une étude bibliographique puisque les essais de différents précurseurs sont longs et coûteux à mettre en oeuvre. Qui plus est, les études comparatives de précurseurs ne sont pas évidentes à réaliser puisque rarement effectuées dans les mêmes conditions de croissance (qui changent nécessairement pour obtenir dans chaque cas, un matériau de morphologie et de qualité définie). L'équipe chinoise de Ye [37] a pourtant montré que le ZnO réalisé à partir du DEZn montrait des propriétés optiques et structurales plus intéressante que celui réalisé avec le DMZn. La raison invoquée dans l'étude est une plus faible incorporation de carbone et d'hydrogène avec le DEZn à cause des mécanismes réactionnels mis en jeu. Le choix du précurseur de l'oxygène s'est principalement fait sur la réactivité du composé avec le DEZn dans les hautes températures que nécessite la croissance d'un matériau de bonne qualité. Dans ces conditions, le protoxyde d'azote se révèle être un bon compromis pour le contrôle de la croissance, et la limitation des pré-réactions.

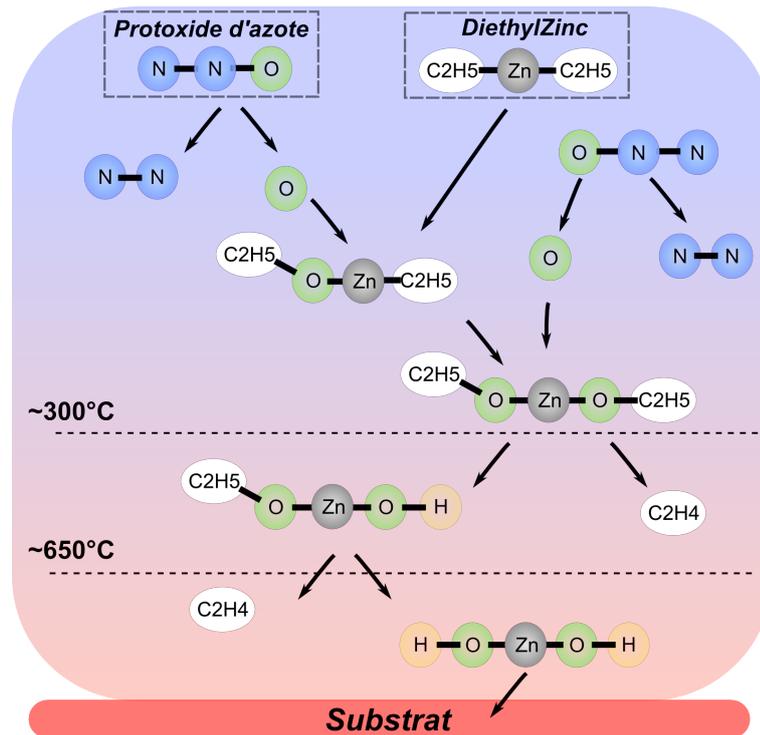


**Figure 1.12** – Ratio de composition en phase gaz O/Zn en fonction de la température de substrat pour l'O<sub>2</sub> et le N<sub>2</sub>O à partir de résultats de spectrométrie de masse.[39]

La température nécessaire à l'activation thermique de la décomposition du DEZn est de 573 K, par dissociation homolitique des liaisons Zn-C conduisant à la production d'éthane, éthène et butane. Lorsque le N<sub>2</sub>O est utilisé pour la croissance du ZnO, presque aucune réaction directe n'a lieu avec le DEZn[38]. Ceci s'explique par le faible taux de décomposition du DEZn ainsi que par la cinétique des réactions de surface, prédominante dans la croissance du ZnO à la plupart des températures de croissance [39]. Le cas de la croissance avec O<sub>2</sub> est totalement différent puisque des réactions homogènes de pyrolyse ont lieu avant que les espèces n'atteignent la surface à cause de la nature pyrophorique du DEZn. Des études de spectroscopie de masse, conduites par Liu et al.[39] montrent une chute brutale des concentrations des complexes EZn et DEZn associée à une augmentation des atomes de Zn radicalaires. Des radicaux hydrocarbonés résiduels sont considérés comme la principale source d'impuretés carbonées durant la croissance. A basse température, ces espèces sont désorbées en présence d'oxygène alors qu'à haute température, les réactions homogènes dominent la décomposition du DEZn, et les radicaux hydrocarbonés vont facilement réagir avec les atomes O pour former du CO<sub>x</sub> gazeux, et ce avant d'arriver à la surface du substrat. Ceci explique sans doute la faible incorporation de Carbone dans les échantillons de ZnO épitaxiés par MOCVD.

Des mesures in-situ de spectrométrie infrarouge réalisées par le groupe de Maejima [40] révèlent la composition de la phase gaz d'un réacteur de MOCVD en fonction de la température. Cette étude a permis de proposer un modèle du déroulement des réactions chimiques depuis l'introduction des précurseurs DEZn et N<sub>2</sub>O dans le réacteur, jusqu'à leur incorporation à la surface du substrat<sup>3</sup>. La décomposition de chaque précurseur, introduit individuellement a

3. Les conditions de croissance, proche des nôtres, avec une pression de travail (250 mbar) ainsi que le choix de l'azote comme gaz porteur rendent cette étude tout à fait pertinente pour notre cas. De plus, l'auteur précise que la mesure FTIR à été réalisée au plus proche de la surface de croissance, ce qui est important sachant que la plupart des mécanismes réactionnels s'y déroulent.

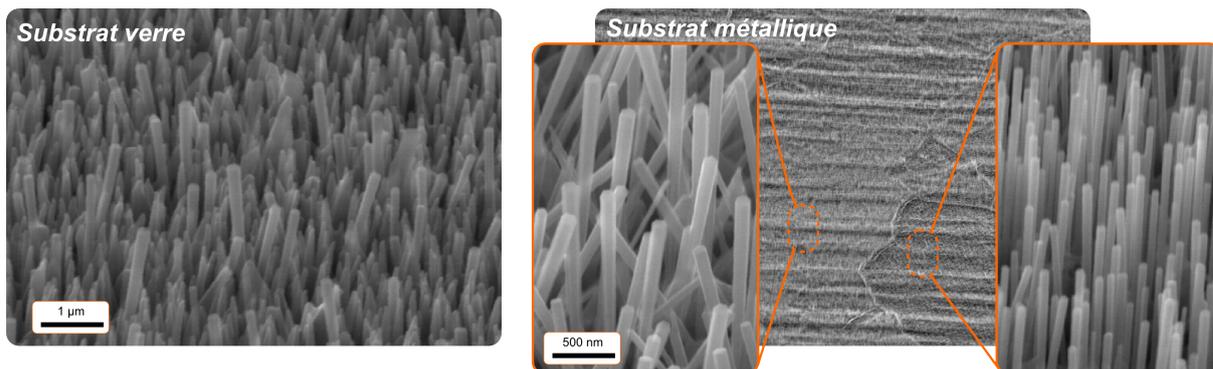


**Figure 1.13** – Schéma de la décomposition homogène des précurseurs DEZn et N<sub>2</sub>O dans le réacteur de MOVPE lors des croissances à haute température. D’après [40].

d’abord été analysée. Pour le DEZn, une dissociation en deux étapes, de type  $\beta$ -élimination a été observée. La première entre 300°C et 550°C élimine le premier groupe ethyl, la seconde intervenant dans la gamme 650-900°C. Le N<sub>2</sub>O quant à lui, se dissocierait en N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> progressivement depuis les basses températures vers les plus hautes (la dissociation étant complète vers 575°C et n’est pas catalysée par la surface de ZnO[41]). L’analyse a ensuite été menée dans le cas de la croissance, c’est à dire lorsque les deux précurseurs sont introduits simultanément. Les mesures ne montrent pas d’écarts significatifs sur les températures de dissociation, ce qui signifie qu’il n’y a pas d’effet de catalyse pour la décomposition entre ces espèces. Dans un premier temps, le DEZn réagit avec l’oxygène pour former du *DEOZn*. S’en suit l’élimination des groupements *C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>* respectivement à partir de 300 et 650°C. Ainsi, pour les températures de croissance inférieure à 650°C, l’espèce qui s’adsorbe en surface serait *C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OZnOH*. Au dessus de cette température, c’est l’espèce *Zn(OH)<sub>2</sub>* qui diffuserait vers le substrat. Le schéma présenté à la figure 1.13 reprend l’ensemble du mécanisme réactionnel.

### 1.3.6 Substrats de croissance

Non seulement les nanofils de ZnO sont relativement aisés à obtenir par croissance CVD, mais il est aussi possible de les faire croître sur une grande variété de substrats. Si la plupart des croissances réalisées durant ce travail ont été faites sur substrat de saphir (0001), nous avons pu



**Figure 1.14** – A gauche : Image SEM de croissance de nanofils de ZnO sur verre à 650°C. A droite : Croissance sur une feuille d'un alliage de nickel texturé. L'orientation des nanofils de ZnO dépend de l'orientation des grains du substrat comme le montre les deux images SEM à plus fort grossissement, pris sur deux grains différents du substrat.

démontrer la faisabilité de la croissance sur certains alliages métalliques inoxydables ainsi que sur des substrats en verre à haute température de transition vitreuse.

Des substrats polycristallins à base de nickel ont été utilisés. Leur mise en forme particulière, constituée d'un laminage et d'un recuit de recristallisation leur donne une texture cristallographique, avec l'axe [111] des grains orienté perpendiculairement à la surface. Des mesures EBSD (non présentées ici) révèlent que 85% de la surface du substrat présente une désorientation inférieure à 5%. L'orientation des nanofils après croissance est donc majoritairement perpendiculaire au substrat. Les images MEB de la figure 1.14 permettent de visualiser l'effet de la relation d'épitaxie entre le ZnO et les grains de l'alliage de nickel. Dans l'encadré de gauche les nanofils sont désorientés alors que dans l'encadré de droite, les nanofils ont poussé sur un grain [111] et sont alignés perpendiculairement à la surface.

Les croissances sur verre sont particulièrement intéressantes puisqu'elles montrent qu'il est possible d'obtenir des champs de nanofils avec une orientation préférentielle sur des substrats amorphes. Dans ce cas, ce n'est pas la relation d'épitaxie avec le substrat qui guide la croissance, mais plutôt un contrôle cinétique [42].

## 1.4 Techniques de caractérisation

La caractérisation des échantillons réalisés doit permettre la compréhension de leurs propriétés structurales, physiques, chimiques ou encore électriques. Chaque technique de caractérisation présente des spécificités, et nécessite des connaissances sur ses limites d'applications (résolution, artefacts, domaines de validité...). Ces limites sont propres au montage expérimental mais aussi au type d'échantillon étudié. Nous proposons ici de discuter des particularités de la caractérisation des nanofils de ZnO.

### 1.4.1 Caractérisation des NFs de ZnO

La caractérisation de nanostructures comme les nanofils présentent certaines particularités. Aux difficultés classiques rencontrées dans l'étude des matériaux en volume (bulk) ou en couches minces, viennent se superposer les problèmes dimensionnels et de surfaces. Le problème dimensionnel vient du fait que les dimensions mises en jeu sont de l'ordre de la dizaine de nm ou du micron suivant la dimension considérée. De plus, les croissances spontanées de nanofils de ZnO sont fortement inhomogènes d'un point de vue de leur morphologie<sup>4</sup>. Nous verrons en effet dans ce manuscrit que la position des nanofils y est aléatoire et que de nombreuses croissances parasites de nanostructures de ZnO sont présentes entre, et au pied de ces nanofils. Enfin le grand rapport surface sur volume des nanofils exacerbent les propriétés physiques (états électroniques) et chimiques (composition, adsorption d'impuretés. . .) de surfaces, souvent différentes de celles du volume du matériau.

**MEB** L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) a été l'outil de référence pour observer la morphologie des croissances réalisées durant cette thèse. Tout d'abord du fait de sa bonne disponibilité au LETI (les observations sont nombreuses...), ainsi que la résolution aujourd'hui atteinte par ces équipements, qui permet de résoudre des détails de l'ordre du nanomètre. Les substrats utilisés pour nos croissances étant le plus souvent isolants, il a fallu jouer avec les effets de charge causés par la mauvaise évacuation des électrons depuis la surface vers la platine du MEB. Afin d'en limiter les conséquences, nous avons effectué les observations avec une faible tension d'accélération : le plus souvent à 5kV et jusqu'à 200V pour les croissances courtes où la surface du substrat est peu recouverte par le ZnO, qui lui est meilleur conducteur.

**TEM** Le microscope électronique à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale des matériaux. Grâce à la très petite longueur d'onde de De Broglie des électrons (environ 0.0251Å pour une tension d'accélération de 200 keV), des résolutions de l'ordre de 1Å sont atteignables, ce qui rend possible l'imagerie du matériau en transmission avec une résolution atomique<sup>5</sup>. Il fournit en particulier des informations sur les défauts, déformations, limites des grains, précipités et formes de nouvelles phases aux premiers stades de leurs formations. Les caractérisations utilisant cette technique ont été réalisées par Guillaume Perillat-Merceroz sur la plateforme de nanocaractérisation de MINATEC, qui a réalisé sa thèse sur la microscopie des nanofils de ZnO et de GaN, et avec qui j'ai pu travailler en étroite collaboration. Nous invitons donc le lecteur intéressé par cette techniques à consulter la thèse intitulé

4. Elles sont par contre homogènes d'un point de vue chimique.

5. Ceci est rendu possible par la résolution de l'optique électronique, aux énergies de quelques centaines de keV, qui est bien inférieure à elle des distances interatomiques dans la matière

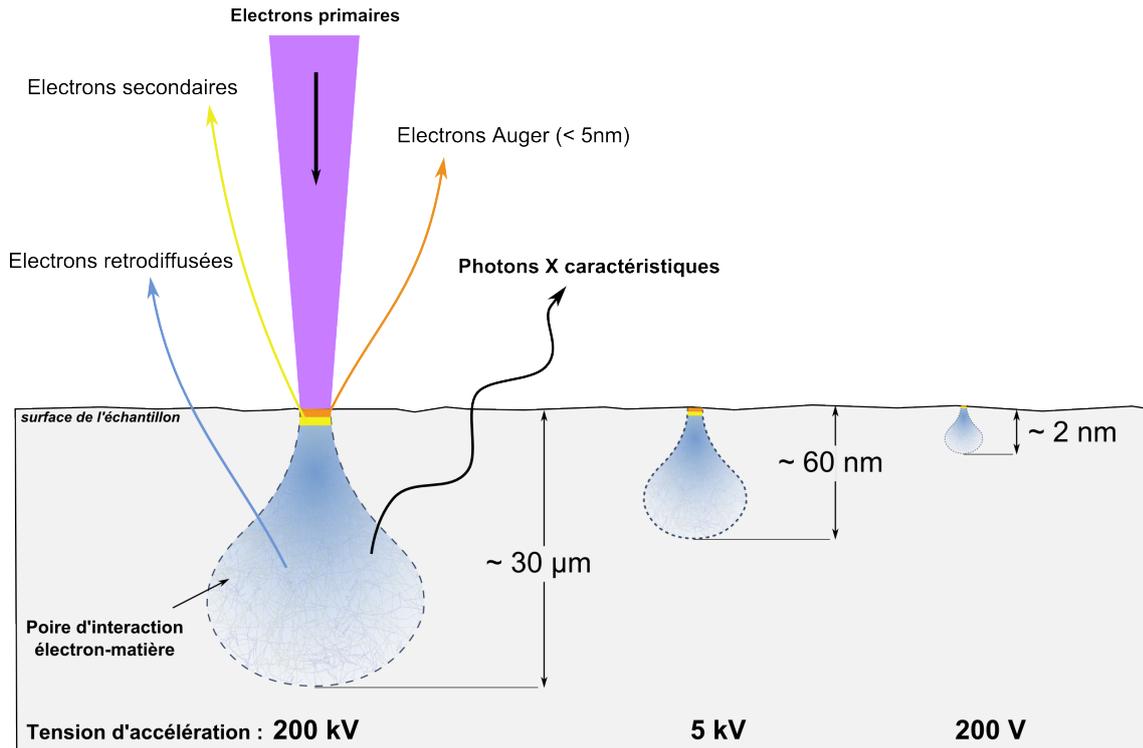
”Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LEDs” [43]

Pour la compréhension et l’interprétation des résultats qui suivront, voici quelques éléments à connaître sur la microscopie électronique en transmission et ses modes de fonctionnement :

- Le premier mode de fonctionnement est le mode image où le faisceau électronique interagit avec l’échantillon suivant l’épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d’un contraste dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut donc observer une image par transparence de la zone observée.
- L’autre mode de fonctionnement du TEM est le mode diffraction dans lequel intervient le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l’image, grâce aux lentilles magnétiques. Le contraste de l’image est obtenu en sélectionnant un seul faisceau (diffracté ou transmis) par le diaphragme objectif. En champ clair, les parties qui diffusent peu, donc qui transmettent bien les électrons, donnent une image claire (c’est le cas des trous dans les membranes supports, des zones riches en éléments légers, des bords de cristaux, des zones cristallines loin de toute position de Bragg). En champ sombre les parties qui diffusent beaucoup, ou les parties de cristal en position de Bragg pour le faisceau diffracté sélectionné donnent une image claire tandis que le reste est sombre. Pour les observations en haute résolution, le diaphragme est placé de façon à ne laisser passer que le faisceau transmis et un faisceau diffracté. L’interférence entre ces deux faisceaux est à l’origine, au niveau de l’image, d’un système de franges dont l’espacement correspond à la distance entre plans réticulaires (hkl) de la réflexion utilisée. Si le diaphragme est centré sur l’axe optique de façon à laisser passer le faisceau transmis et un ensemble de faisceaux diffractés (cristal orienté très précisément selon un axe de zone). Alors l’image obtenue est une image de points qui est le résultat de l’interférence de tous les faisceaux.

**EDXS** La spectroscopie X à dispersion d’énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) utilise les rayons X caractéristiques générés dans l’échantillon irradié par le faisceau d’électrons du MEB (cf. figure 1.15). Cette méthode a été utilisée pour réaliser des mesures de la composition des alliages ZnMgO du chapitre 3. Les concentrations relatives détectables sont de l’ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ , la résolution spatiale de l’ordre de quelques nanomètres et l’exactitude dans la composition chimique de l’ordre de 10 % dans des conditions normales et peut être améliorée à quelques pour-cent par l’utilisation d’échantillons de référence.

Des artefacts de mesure, liés principalement aux raisons suivantes, doivent aussi être pris en compte. D’une part, les photons X caractéristiques du volume de l’échantillon, mais aussi tous ceux émis ou réémis par fluorescence à partir de toutes les surfaces proches du détecteur



**Figure 1.15** – Schéma présentant l'interaction entre le faisceau d'électron d'un MEB et le matériau. La profondeur de la poire d'interaction est représentée pour trois tensions d'accélération : 200, 5 kV et 200 V.

contribuent au spectre enregistré (cela inclut principalement le porte-échantillon, une éventuelle grille de support ainsi que les pièces polaires de la lentille objectif). Etant donné la géométrie et la taille des nanofils par rapport au volume de la poire d'interaction, cet effet est loin d'être négligeable. L'analyse par EDXS du ZnMgO nécessite des tensions d'accélération supérieures à kV afin de générer les photons X caractéristiques de ses différents constituants. A cette tension, la profondeur de pénétration des électrons est de l'ordre de X nm. D'autre part, une émission dite de Bremsstrahlung cohérente (des pics de faible intensité dus au freinage des électrons incidents qui se propagent au voisinage d'une direction cristalline de l'échantillon) contribue au signal X détecté. Enfin l'analyse chimique peut être aussi faussée par l'absorption des photons X dans l'échantillon lui-même ou par la fluorescence.

**CL:** La cathodoluminescence (CL) résulte de l'absorption d'électrons de haute énergie et de l'émission spontanée de photons liés aux transitions spécifiques du semi-conducteur. Les transitions sont collectées soit sous forme d'un spectre de l'intensité de la cathodoluminescence en fonction de la longueur d'onde des photons émis soit sous la forme de la répartition spatiale de l'intensité émise pour une longueur d'onde donnée (cartographie monochromatique). Lorsqu'un électron incident atteint l'échantillon, il provoque l'émission d'électrons secondaires à la surface de celui-ci ( $\sim 10\ \text{nm}$ ). Ces électrons secondaires vont ensuite pénétrer dans la matière d'une profondeur qui dépend de la tension d'accélération. La quantité des paires électrons-trous créées

dépend de l'énergie du faisceau électronique incident. L'intensité de cathodoluminescence résultante est déterminée à la fois par le taux de génération, mais aussi par les recombinaisons de surface, la compétition entre les différents mécanismes de recombinaison ainsi que la diffusion des porteurs générés dans le matériau.

Nos mesures ont été effectuées à l'institut Néel-CNRS sur un système de cathodoluminescence installé dans un SEM équipé d'un canon à électrons à filament de tungstène. Le porte échantillon permet la mesure dans une gamme de température comprise entre 5K et 300K. La tension d'accélération généralement utilisée est de 30 kV et la taille du faisceau d'électron focalisé est d'environ 10 nm. Un détecteur d'électrons secondaires est utilisé pour imager la surface de l'échantillon et la cathodoluminescence est collectée par un miroir parabolique puis dispersée par un monochromateur de 55cm de focale équipé d'un réseau 600 traits par mm. Deux modes d'acquisition sont disponibles. Le premier permet l'obtention de spectres en énergie, via une caméra CCD. Le second permet la réalisation de cartographie de l'émission à une énergie donnée et utilise un tube photomultiplicateur.

**PL:** La spectroscopie de photoluminescence est une technique optique non destructive permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement repose sur l'émission spontanée de lumière d'un matériau sous excitation optique (généralement monochromatique). La position des pics renseigne notamment sur la répartition des niveaux électroniques discrets et est utile pour identifier des niveaux de surface, d'interface ou d'impureté. L'intensité et la forme de ces pics renseignent quant à elles sur la qualité du matériau, des surfaces et des interfaces.

Le banc optique utilisé au cours de cette thèse pour la caractérisation des échantillons à base de nanofils de ZnO appartient à l'INAC. Il comprend un laser Ar doublé à 244 nm comme source d'excitation, un monochromateur de 0.55 m de focale équipé d'un réseau de 600 ou 1800 traits/mm et d'une caméra CCD pour la détection. La taille du spot laser est d'environ 50  $\mu\text{m}^2$ . Comme le ZnO, et plus particulièrement les nanofils de ZnO, présentent une intensité d'émission de photoluminescence importante, la puissance d'excitation a été limitée à une valeur comprise entre 10 et 30  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . De même, la taille des fentes d'entrée du spectromètre (50-100  $\mu\text{m}$ ) a été réduite au maximum. Ceci permet, outre le fait d'éviter la saturation du détecteur, d'améliorer la résolution spectrale de la mesure. Cette résolution dépend à la fois de la dispersion du réseau, de la taille de la barrette CCD (la résolution ultime est de 1 pixel  $\sim$  0.3nm). La résolution réelle est limitée par la largeur "a" de la fente par la formule :

$$\Delta\lambda = \frac{a}{m \cdot f}$$

Avec  $a$  l'ouverture des fentes,  $m$  l'ordre de diffraction et  $f$  la focale. Dans la meilleure configuration, c'est à dire avec le réseau 1800 traits/mm et une fente de 50  $\mu\text{m}$ , la résolution accessible est d'environ  $5 \cdot 10^{-2}$  nm.

**$\mu\text{PL}$ :** La micro-photoluminescence ( $\mu\text{PL}$ ) par opposition à la macro-photoluminescence, permet d'améliorer la résolution spatiale de la mesure. Le montage optique est quelque peu différent puisque la source utilisée est focalisée à travers un objectif de microscope. Grâce à une taille de spot de l'ordre de 500 nm, il devient possible d'exciter un nanofil unique qui aurait été préalablement dispersé sur un substrat de silicium voire de sonder préférentiellement une extrémité ou l'autre des nanofils les plus long (typiquement  $> 5\mu\text{m}$ ).

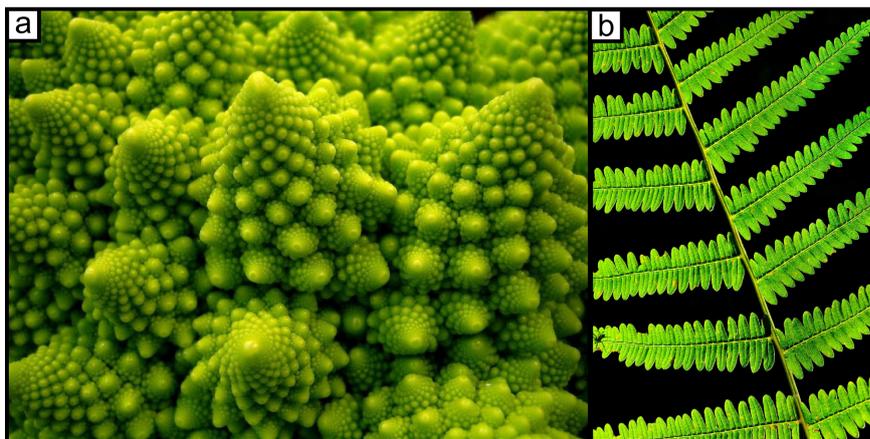
**PLE :** La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (PLE) est une variante de la PL. Dans cette configuration l'énergie de détection est fixée dans la raie d'émission du semi-conducteur et l'énergie d'excitation (une lampe Xe à large spectre dans notre cas) est variée continument. Quand cette énergie correspond à une transition optique du spectre d'absorption du semi-conducteur, le signal de PL augmente. La PLE est donc analogue à la spectroscopie d'absorption dans le cas où les processus non-radiatif de relaxation peuvent être négligés.

## 1.5 Les applications des nanofils de ZnO

Grâce à la sélection naturelle, la morphologie des espèces de la faune et de la flore est optimisée pour remplir au mieux leurs fonctions vitales. Ceci explique la complexité et la beauté de certaines structures fractales comme celles du chou romanesco ou de la fougère, visibles sur la figure 1.16. Cette analogie illustre une stratégie actuellement répandue dans la recherche et le développement des nouvelles technologies dont les nanofils font partie : le bio-mimétisme. Ici, le principal objectif dans l'utilisation des nanofils de ZnO est d'exploiter leur géométrie pour obtenir des surfaces développées plus importante que ce qu'il est possible d'obtenir avec des technologies conventionnelles planaires. Cette démarche permet de repousser les performances des dispositifs lorsque l'efficacité maximale intrinsèque du matériau est atteinte.

### 1.5.1 La diode électroluminescente (LED)

**L'éclairage :** Le domaine de l'éclairage est à l'heure actuelle un poste majeur dans la facture énergétique des pays industrialisés. En France, l'éclairage fixe, regroupant les éclairages public, domestique, industriel et tertiaire, représente une consommation annuelle d'électricité de 40 TWh, soit 10 % de la consommation électrique globale. L'ampoule à incandescence, qui date de 1879, est restée jusque dans les années 80 la source de lumière artificielle la plus utilisée (et souvent la seule) pour l'habitat. Ce n'est que depuis quelques années, sous la pression d'un



**Figure 1.16** – Deux exemple de structures fractales utilisées par la flore pour maximiser les échanges avec le milieu extérieur : le chou romanesco (a) et la fougère (b).[44]

puissant lobbying et de la crise environnementale que le marché de l'éclairage connaît une mutation rapide, avec l'abandon en Europe<sup>6</sup> de la technologie à incandescence, l'apparition des ampoules fluocompactes et plus récemment de la technologie à LED. L'éclairage à base de matériaux semi-conducteurs promet en effet une haute efficacité, une durée de vie élevée<sup>7</sup> ainsi qu'une grande modularité.

Après un marché cantonné à la signalisation ainsi qu'à l'affichage de faible puissance (technologies à base d'AlGaAs, d'AlInGaP avec des rendements inférieurs à 10 lumen/watt (lm/W)), les dispositifs électroluminescents à haute brillance apparaissent au début des années 90 avec les alliages à base de nitrures de gallium (InGaN/AlGaN). Avec une zone active émettant dans le bleu et couplée à un phosphore émettant dans le jaune (YAG :Ce), les LEDs actuelles, de technologie planaire, atteignent des efficacités d'environ 100 à 120 lm/W. Bien que performantes, les LEDs planaires à base de GaN présentent certains inconvénients notamment en terme de rendu des couleurs et de coût de production.

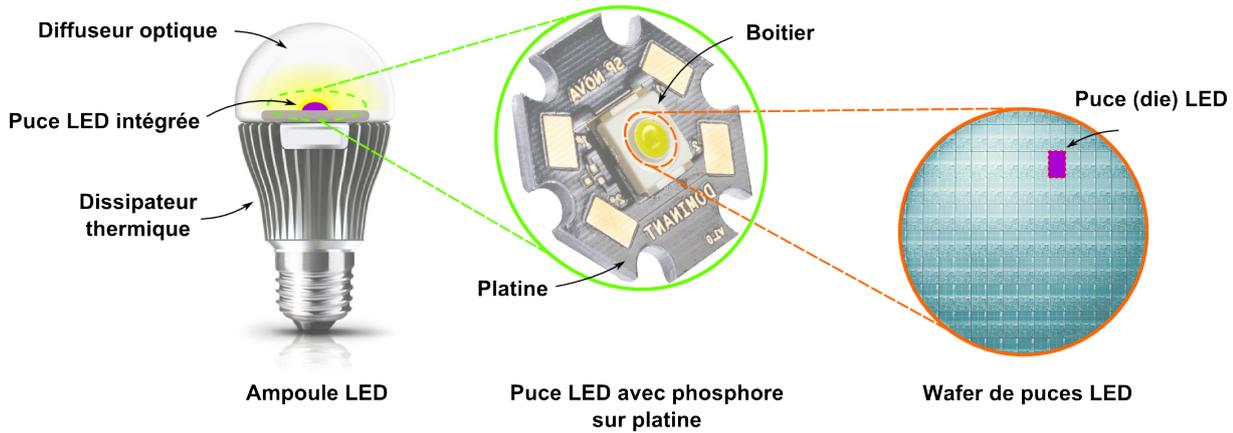
Pour comprendre en quoi les nanofils de ZnO sont susceptible d'améliorer l'efficacité des LEDs, nous devons nous arrêter un instant sur le fonctionnement de la LED. Nous entendons ici par "LED" le composant constitué de la zone active et des contacts. Pour une LED couplée à un phosphore, il faudra évidemment prendre en compte les performances de ce dernier.

L'indicateur mesurant la performance d'une LED est son rendement externe. Simplement, il s'agit du rapport entre la puissance optique émise sur la puissance électrique consommée. Dans le détail, il peut être décomposé comme le produit des rendements suivants :

$$\eta_{ext} = \frac{P_{Optique}}{P_{Électrique}} = \eta_{inj} \cdot \eta_{alim} \cdot \eta_{int} \cdot \eta_{extrac}$$

6. Les États de l'Union européenne ont approuvé le 8 décembre 2008 l'interdiction progressive des lampes à incandescence à partir du 1er septembre 2009 avec un abandon total en 2012

7. La durée de vie des dispositifs d'éclairage à base de LEDs est fixé par l'élément le moins fiable, à savoir son électronique (~10 000 heures). On pourrait dénoncer la publicité mensongère des fabricants qui indiquent souvent la durée de vie du composant optoélectronique (~50 000 heures).

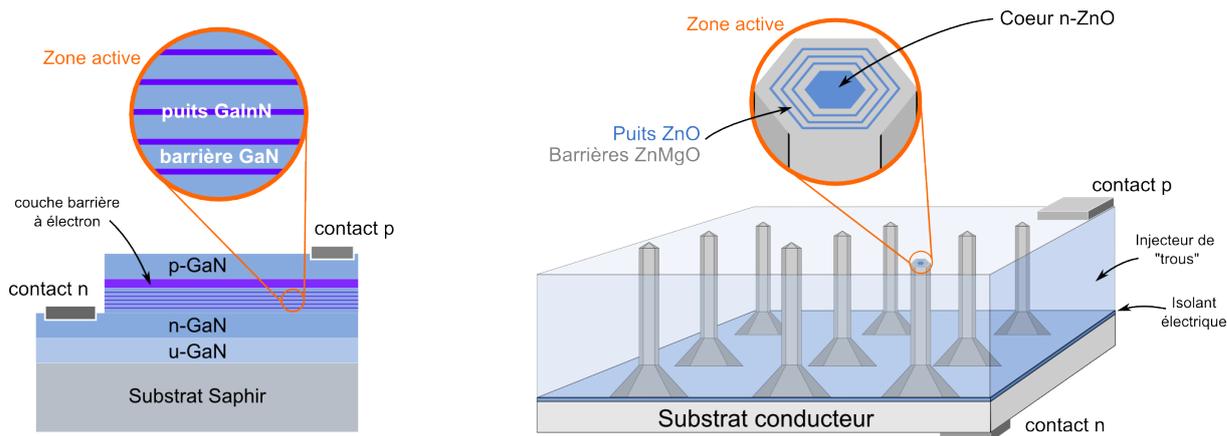


**Figure 1.17** – Schéma montrant les différents niveaux d'intégration depuis la puce « LED » jusqu'au dispositif finale, l'ampoule à LED.

- Le rendement d'injection, qui comprend les pertes des courants de fuite.
- Le rendement d'alimentation qui prend en compte les pertes par relaxation des porteurs par émission de phonons (thermalisation).
- Le rendement quantique interne défini comme le rapport entre le nombre de paires électrons-trous dans la zone active et le nombre de photons émis. En d'autres termes, il rend compte du taux de recombinaison radiatif et non radiatif, et donc de la qualité chimique et structurale de l'hétérostructure.
- Enfin le rendement quantique d'extraction qui indique la proportion de photons générés capable de sortir de la structure sans avoir été absorbés, dernière étape avant de participer à l'éclairage.

L'amélioration attendue des performances par l'utilisation de nanofils de ZnO est basée sur une augmentation théorique du rendement quantique interne ainsi que de l'extraction de la lumière. Etant données les valeurs actuelles de rendement quantique interne obtenues avec le GaN (proche des 100%), l'innovation est attendue plutôt au niveau de la géométrie (nanofil) que du matériau (ZnO). Une diminution de la densité de défauts par la relaxation élastique des contraintes est en effet attendue dans ces nanostructures, ce qui limiterait le taux de recombinaisons non radiatif. De plus, si l'organisation, la densité et la taille des nanofils sont correctement choisies, un effet de guidage optique par les nanofils est théoriquement prévu.(cf. thèse de [45]). Certaines conceptions prévoient d'ailleurs de n'utiliser les nanofils que pour la partie extraction de lumière, en les superposant à une LED planaire conventionnelle, comme l'équipe de An et al. qui montre un gain d'un facteur deux, dans le meilleur de cas, en utilisant une LED à base de GaN [46].

En dehors des aspects de performance brute, c'est le compromis cout/efficacité/qualité qui est recherché. Là aussi, les nanofils de ZnO sont susceptibles d'apporter leur lot d'innovations. Une réduction sensible des coûts peut-être obtenue par l'utilisation de substrats de grande dimension et à faible prix de revient, comme la croissance sur substrats métalliques dont la fais-



**Structure LED 2D conventionnelle**

**Structure LED nanofils ZnO**

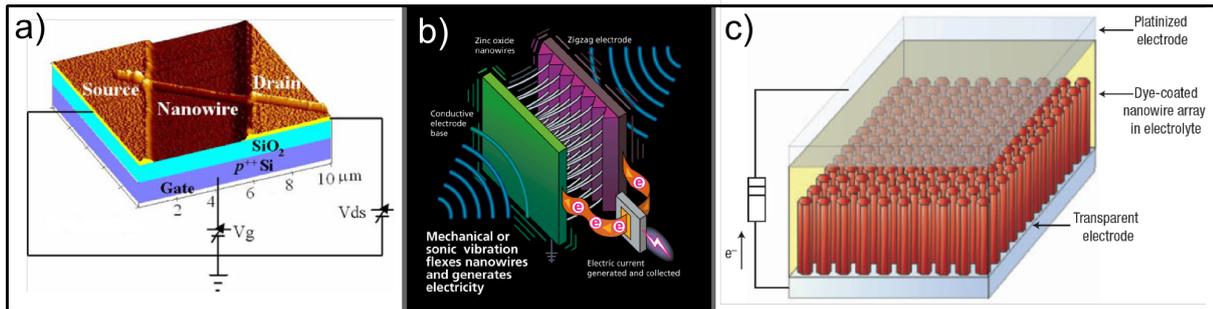
**Figure 1.18** – Exemple de design d’une LED planaire conventionnelle à base de GaN (d’après [47]) et proposition d’un design de LED à base de nanofils de ZnO.

bilité a été démontrée au cours de cette thèse. En outre, la réduction de la quantité de matière que nécessitent les structures à base de nanofils est une voie permettant de réaliser des économies.

**La production d’ultraviolets pour le traitement de l’eau :** Il s’agit d’une autre application potentielle pour les LEDs UV. Actuellement effectuée à partir de lampes à vapeur de mercure, elle permet une inactivation des bactéries, des virus, des levures et des parasites sans accoutumance de ceux-ci (contrairement aux traitements à base de chlore), sans modification de la chimie de l’eau et de ses qualités, sans résiduel ni sous-produit [? ]. Seuls les UV-C (de 200 à 280 nm, avec un maximum d’efficacité à 254 nm) permettent une action sur les micro-organismes par modification des informations génétiques (dimérisation de la thymine et de l’uracile). Le ZnO pourra répondre avantageusement à ces critères si nous sommes capables de réaliser des structures émettant à une énergie supérieure à 4.4 eV.

### 1.5.2 Autres applications

**Applications dans le solaire** Pour être efficaces, les cellules solaires doivent répondre à deux critères. Premièrement, elles doivent absorber la lumière, et donc présenter une épaisseur  $x$  importante de matériau actif de coefficient d’absorption  $\lambda_{abs}$  suivant la relation de Beer-Lambert  $I_{abs} = I_{soleil} \exp(-\lambda_{abs} \cdot x)$ . Deuxièmement, elles doivent collecter les électrons sans qu’ils ne soient thermalisés dans la structure, ce qui impose d’avoir un matériau de la meilleure qualité cristalline et de la plus faible épaisseur possible. Les structures radiales à base de nanofils sont susceptibles de répondre efficacement à ces deux critères antagonistes. De par leur facteur de forme important, les nanofils seraient en effet capable de présenter une longueur suffisamment



**Figure 1.19** – (a) Détecteur chimique contrôlé électriquement à base d'un transistor FET dont la grille est constituée d'un nanofil de ZnO[51].  
 (b) Illustration d'une application des nanofils ZnO pour la réalisation de nanogénérateur électrique à partir de ses propriétés piezzo.  
 (c) Exemple d'application des nanofils de ZnO comme électrode transparente dans une cellule à colorant[52].

importante pour absorber efficacement la lumière, et leur faible diamètre permettrait de diminuer la distance qui existe entre la jonction p-n et les contacts.

Bien que le ZnO soit transparent en dessous de 3.3 eV, son absorption optique peut être étendue au domaine spectral du visible en le dopant avec des impuretés de métaux de transition tel que le cobalt [48], en le recouvrant d'une fine couche d'un matériau absorbant la lumière comme un colorant (cellules de Grätzel ou Dye-Sensitized Solar Cell)[49] ou un semi-conducteur à bande interdite étroite [50].

**Application piézoélectrique** Comme nous l'avons vu dans les propriétés physiques du matériau, le ZnO présente un coefficient de couplage électromécanique élevé pour un semi-conducteur. Il est donc possible de réaliser des microgénérateurs électromécaniques sur le principe selon lequel un matériau piézoélectrique contraint et déformé mécaniquement génère un champ électrique de polarisation, et réciproquement. La mise en oeuvre des nanofils dans ce type d'application est illustrée sur la figure 1.19 (b). En corolaire à ces applications, les champs de nanofils ZnO sont aussi étudiés pour les applications de générateur ou capteur électroacoustique.

**Applications capteurs** Les nanofils de ZnO sont aussi étudiés pour leur fort potentiel dans le développement de capteurs de gaz miniatures de grande sensibilité (gamme du ppm) pour le NO<sub>2</sub>, le NH<sub>3</sub>, le CO, l'H<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>O ou encore le H<sub>2</sub>S [51]. La détection des molécules de gaz est généralement basée sur la mesure d'un changement de résistivité du canal d'un FET constitué par un ou plusieurs nanofils.

## 1.6 Considérations environnementales et sanitaires

Notre rôle de chercheur dans le domaine des matériaux lorsqu'il est appliqué à la conception de produits de consommation courant représentant des volumes importants tel que les disposi-

tifs pour l'éclairage ne se limite pas à l'obtention des meilleures performances, ou du meilleur compromis performance – coût. Il est important d'intégrer à l'équation d'autres paramètres tels que la disponibilité des ressources nécessaires à la réalisation du produit, ou bien encore les capacités actuelles au recyclage des composants du produit. Ces données ne sont à l'heure actuelle, pas assez prises en compte et il n'est pas rare de voir des innovations, certes performantes, mais basées sur des matériaux dont les perspectives d'exploitation sont particulièrement incertaines (soit par le volume disponible, soit par la situation géographique de la ressource), ou sur des structures rendant leur traitement en fin de vie très difficile voir impossible.<sup>8</sup> Un rapport du programme des Nations Unies Pour l'Environnement (UNPE) sorti en début d'année 2011 visait à recueillir des informations exactes et cohérentes sur le niveau de collecte, traitement et réutilisation de métaux dans de nouveaux produits. Selon le rapport, dont le tableau de la figure 1.20 est extrait, il n'y a pratiquement pas de recyclage de certains éléments comme l'indium ou le galium provenant de l'industrie de la micro-électronique (les LEDs en faisant partie). La situation est similaire pour d'autres métaux rares comme le tellure et le sélénium, utilisés dans certaines cellules photovoltaïques à haut rendement, le néodyme et le dysprosium utilisés dans les aimants d'éoliennes, le lanthane et le lithium dans beaucoup de batteries..

**Compatibilité des ressources pour le marché de l'éclairage** Nous essayons de voir si la production des LEDs à base de ZnO pour l'éclairage à l'échelle mondiale est compatible avec la disponibilité des ressources en Zinc. Nous considérons qu'un flux de DEZn de 150  $\mu\text{mol}/\text{min}$  est nécessaire pour une croissance sur un substrat de 150 mm de diamètre<sup>9</sup>. Une ampoule peut être constituée de 10 puces LEDs de 1mm<sup>2</sup> dont chacune comporte une structure active à base de ZnO de 200 nm d'épaisseur. Pour une vitesse de croissance de 400 nm/h, la quantité de Zn utilisé serait de 15 tonnes pour remplacer les quelques 30 milliards d'ampoules à incandescence sur le marché en 2008. Ce chiffre peut paraître faible surtout quand on prend en compte le coefficient « 2 » qui a été appliqué pour tenir compte des pertes. Il rend compte de l'avantage de travailler avec une approche bottom-up pour la réduction de la consommation en matériaux. La disponibilité des matières premières n'est donc pas un frein pour la fabrication de volume de ces composants. Malgré tout, la production des LEDs repose sur l'industrie des semi-conducteurs, qui dépend de l'ensemble des autres secteurs industriels, ce qui la rend en soi peu résiliente<sup>10</sup>.

---

8. L'exemple le plus frappant concerne la recherche dans le photovoltaïque, où la technologie la plus courante est à base de silicium, ressource abondante, bien répartie, et facilement recyclable. Il peut paraître déraisonnable dans ces conditions, de chercher à développer des technologies alternatives pour les applications de volume à base d'alliages comme le CIGS pour Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium. Dans la même idée, la complexification actuelle des cellules à base silicium comparée à la difficulté et l'augmentation du prix du recyclage qu'elle engendre risque de présenter un bilan négatif sur le bilan de leur cycle de vie.

9. Ces valeurs, tirées de nos conditions de croissance, peuvent être considérées comme pertinentes étant donné l'utilisation d'un bâti de croissance industrielle.

10. La notion de résilience exprime la capacité d'un système à résister face à une perturbation extérieure.

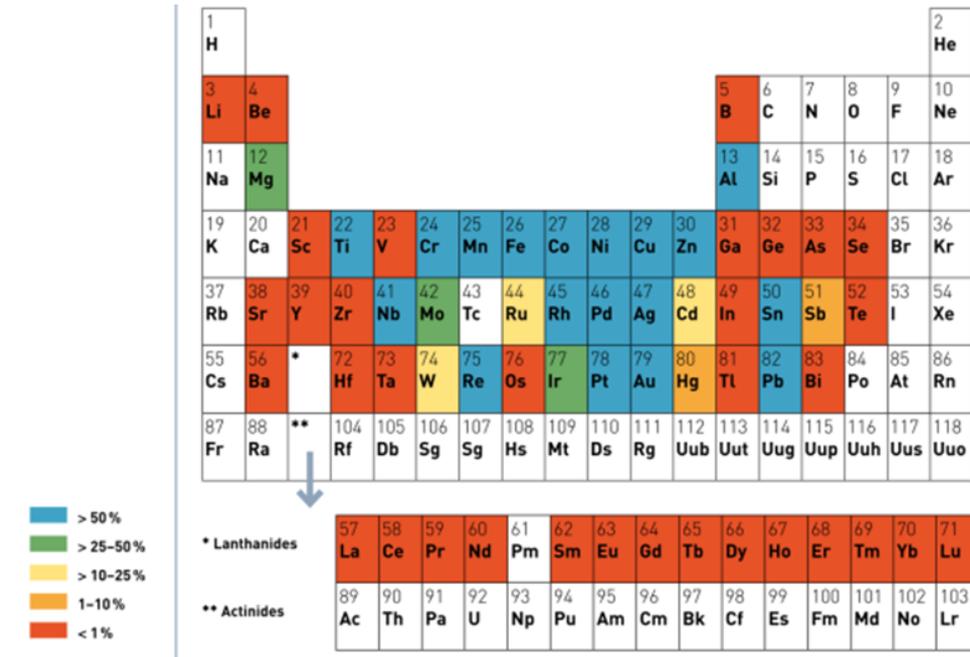
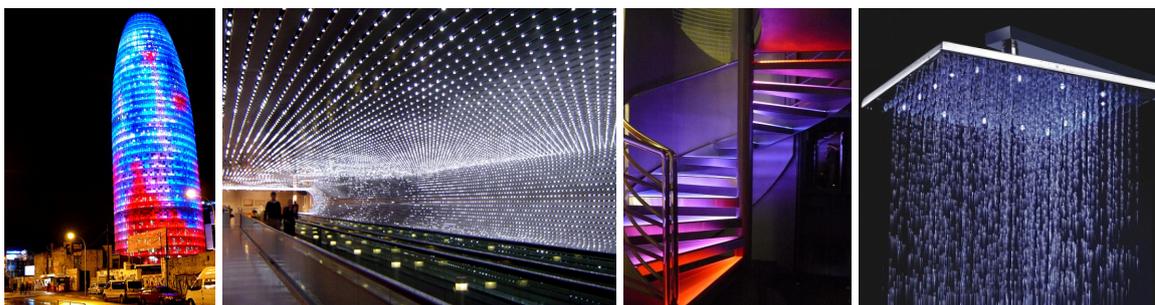


Figure 1.20 – Taux de récupération et de recyclage des éléments dans les produits manufacturés, microélectronique compris. Tiré du rapport 2011 du programme des Nations Unies Pour l’Environnement (UNPE).

**Rupture technologique et effet rebond** Il faut aussi être attentif à la modification des usages qui accompagne l’arrivée de nouvelles technologies. Certains de ces usages peuvent aller à l’encontre et même compenser intégralement les gains (économiques, écologiques...) attendus grâce à l’utilisation de ces technologies : c’est l’effet rebond. Les LEDs sont un bon exemple d’effet rebond : vendues pour leur faible consommation, on en retrouve de plus en plus dans des objets de la vie courante, où la lumière n’apporte rien de fonctionnel au produit, mais est purement décorative (les meubles, les baignoires et pommeau de douche, les jeux, ...). De la même manière, là où une ampoule servait à éclairer une pièce de vie, la nouvelle tendance est la multiplication des spots lumineux. Le rétroéclairage d’un écran LCD peut être composé de plus 1000 puces LEDs. Pire, certaines façades d’immeubles, intégralement recouvertes de LEDs (leurs faibles consommation et entretien le permet !), éclairent chaque nuit le ciel. Ces différents points sont à prendre en compte si on veut comparer de manière réalistes l’impact environnemental de cette nouvelle technologie.



**Figure 1.21** – Exemples d’applications potentiellement vertueuses des dispositif d’éclairage à base de LEDs : Les LEDs peuvent remplacer avantageusement les ampoules à incandescence et les tubes fluorescents [53]. Une lampe torche solaire n’est envisageable que grâce à la faible consommation des LEDs [54]. La longue durée de vie et la faible sensibilité aux chocs et vibrations peuvent permettre de limiter la maintenance pour les éclairages publics et les automobiles [55].



**Figure 1.22** – Exemples d’applications moins vertueuses des dispositif d’éclairage à base de LEDs [56] [57] [58].



# Croissance spontanée de nanofils de ZnO par MOVPE

## Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.1 Morphologie des nanofils de ZnO</b> . . . . .                             | <b>55</b> |
| 2.1.1 Sous-structures des nanofils . . . . .                                     | 55        |
| 2.1.2 Morphologie du sommet des nanofils de ZnO . . . . .                        | 57        |
| 2.1.3 Densité des nanofils de ZnO . . . . .                                      | 58        |
| <b>2.2 Préparation des substrats et du réacteur</b> . . . . .                    | <b>59</b> |
| 2.2.1 Préparation des substrats : . . . . .                                      | 59        |
| 2.2.2 Recuit de nettoyage du réacteur sous hydrogène : . . . . .                 | 60        |
| <b>2.3 Rôle de la polarité dans la germination des nanofils de ZnO</b> . . . . . | <b>61</b> |
| 2.3.1 Détermination de la polarité . . . . .                                     | 62        |
| 2.3.2 Contrôle de la polarité : . . . . .  | 63        |
| 2.3.3 Polarité des croissances sur saphir : . . . . .                            | 64        |
| <b>2.4 Premiers instants de croissance</b> . . . . .                             | <b>65</b> |
| 2.4.1 Etude morphologique . . . . .  | 65        |
| 2.4.2 Effet des conditions de croissance sur la germination . . . . .            | 69        |
| <b>2.5 Croissance des nanofils ZnO sur saphir</b> . . . . .                      | <b>71</b> |
| 2.5.1 Etude paramétrique . . . . .   | 73        |
| 2.5.2 Rôle des préreactions et du rapport VI/II effectif . . . . .               | 78        |
| <b>2.6 Cas de la croissance sur ZnO</b> . . . . .                                | <b>79</b> |
| 2.6.1 Observation des croissances sur ZnO (0001) . . . . .                       | 79        |
| 2.6.2 Observation des croissances sur ZnO (000-1) . . . . .                      | 80        |
| 2.6.3 Mécanismes de germination sur les surfaces polaires du ZnO . . . . .       | 81        |
| <b>2.7 Observation de défauts de croissance</b> . . . . .                        | <b>82</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.8 Propriétés optiques et structurales des nanofils de ZnO</b> . . . . . | <b>84</b> |
| 2.8.1 Relation d'épitaxie ZnO / Saphir . . . . .                             | 84        |
| 2.8.2 Propriétés structurales . . . . .                                      | 85        |
| 2.8.3 Propriétés optiques . . . . .  | 87        |

---

Ce chapitre traite de la croissance spontanée de nanofils de ZnO par MOCVD. Par spontanée, il est sous-entendu que la croissance se déroule sans catalyseur, contrairement à la grande majorité des croissances de nanofils semi-conducteurs rencontrées dans la littérature[19][59], ainsi que sans préparation de surface particulière autre que celle assurant la qualité structurale et chimique, nécessaire à la bonne croissance épitaxiale. Nous distinguerons deux phases lors de l'étude de la formation des nanofils de ZnO. La phase de germination, limitée aux premiers instants de l'arrivée des espèces réactives à la surface du substrat. Puis, la phase de croissance, qui partant d'une morphologie de germe donnée, désigne l'évolution dimensionnelle des différentes structures cristalline.

### 2.1 Morphologie des nanofils de ZnO

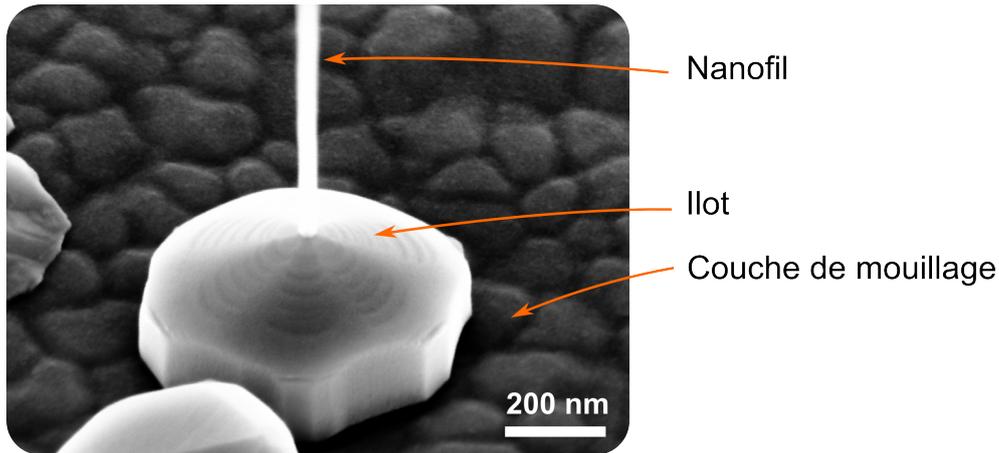
Bien que la croissance de nanofils de ZnO ai été testée sur de nombreux types de substrats, comme indiqué au chapitre 1, les présentes études de nucléation et de croissance ont été menées sur saphir ( $Al_2O_3$ ) ainsi que sur ZnO.

Nous avons vu que nous avons à notre disposition différents précurseurs pour le Zinc ainsi que pour l'oxygène. Les études bibliographiques et expérimentales opérées au début du projet pour la sélection d'un couple de précurseurs nous ont conduit à choisir le  $N_2O$  et le DiéthylZinc. Le choix du protoxyde d'azote a été motivé du fait de sa réactivité modérée en phase gaz comparativement à celle du dioxygène, surtout aux températures élevées (700-1000°C) nécessaires à la croissance de matériau de haute qualité cristalline. Le choix du DiéthylZinc est plus arbitraire, et a été guidé par sa large utilisation au sein de la communauté scientifique. Les essais réalisés par la suite avec d'autres couples de précurseurs ont montré le bien fondé de ce choix initial pour la croissance des nanofils de ZnO.

#### 2.1.1 Sous-structures des nanofils

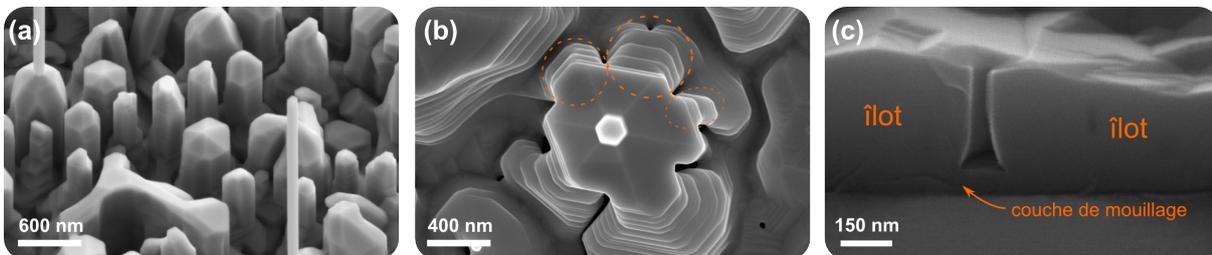
Nous présentons ici la morphologie générale des croissances de nanofils de ZnO réalisés durant cette thèse. Bien que variant fortement en fonction des paramètres de croissance, il est possible de distinguer trois sous-structures qui présentent des caractéristiques morphologiques clairement identifiables. Ces structures sont présentes simultanément au sein du même échantillon. On distingue sur la figure 2.1 :

- la couche de mouillage, que l'on désigne comme étant la couche de ZnO bidimensionnelle et continue se formant à la surface du substrat. Son épaisseur est variable, et sa surface se présente souvent comme un pavage de grains bombés. Pour les croissances de longues durées, la coalescence des îlots (présentés au point suivant) provoque l'épaississement de la couche bidimensionnelle.



**Figure 2.1** – Image SEM d’un îlot surmonté d’un nanofil de ZnO. Une couche de mouillage constituée de grain de ZnO coalescés recouvre la surface du substrat.

- les îlots, qui sont des structures 3D, dont les dimensions dans trois directions sont du même ordre de grandeur. Leur forme, est prismatique, le plus souvent à base hexagonale et de section décroissante à mesure que l’on s’éloigne du substrat. Les observations comme celles présentées à la figure 2.2 montrent souvent une forme plus complexe qui est le résultat de la coalescence de plusieurs îlots entre eux. Leur croissance peut se faire de manière indépendante, à la surface du substrat ou de la couche de mouillage. Les îlots se retrouvent aussi à la base des nanofils et leur densité est supérieure ou égale à celles des nanofils.



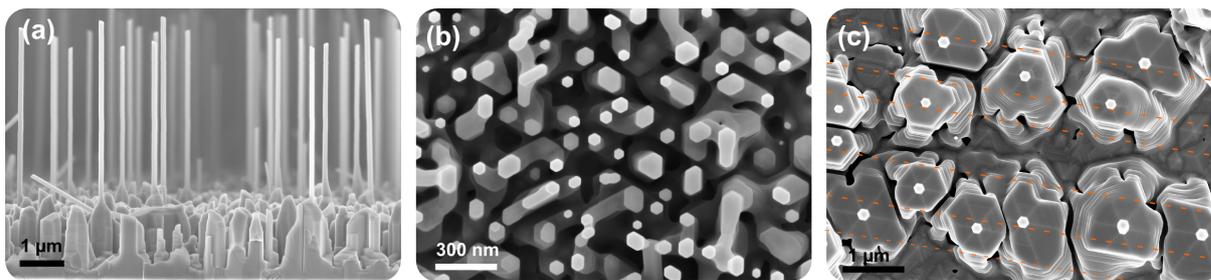
**Figure 2.2** – (a) : Image SEM inclinée à 30° d’une croissance de nanofils de ZnO. La présence de nanofils sur les îlots n’est pas systématique et dépend des conditions de croissance.

(b) : Image SEM en vue plane d’un nanofils de ZnO avec à sa base, un îlot de grande dimension formé de plusieurs îlots coalescés.

(c) : Image SEM de profil d’un clivage de croissance de nanofils de ZnO. On observe la couche de mouillage sur le substrat, puis au dessus, deux îlots partiellement coalescés. Des porosités sont souvent observé dans la couche d’îlots coalescés des croissances de longues durées.

- les nanofils, qui sont des structures prismatiques à base hexagonale, présentent un facteur de forme, c’est à dire un rapport de leur longueur sur leur diamètre, élevé. Ils présentent un facettage marqué et régulier la plupart du temps. A l’exception de très rares cas, nos observations montrent que les nanofils sont toujours accompagnés à leur base d’un îlot.

Nous reviendrons aux propriétés de ces différentes sous-structures dans la suite de ce manuscrit.



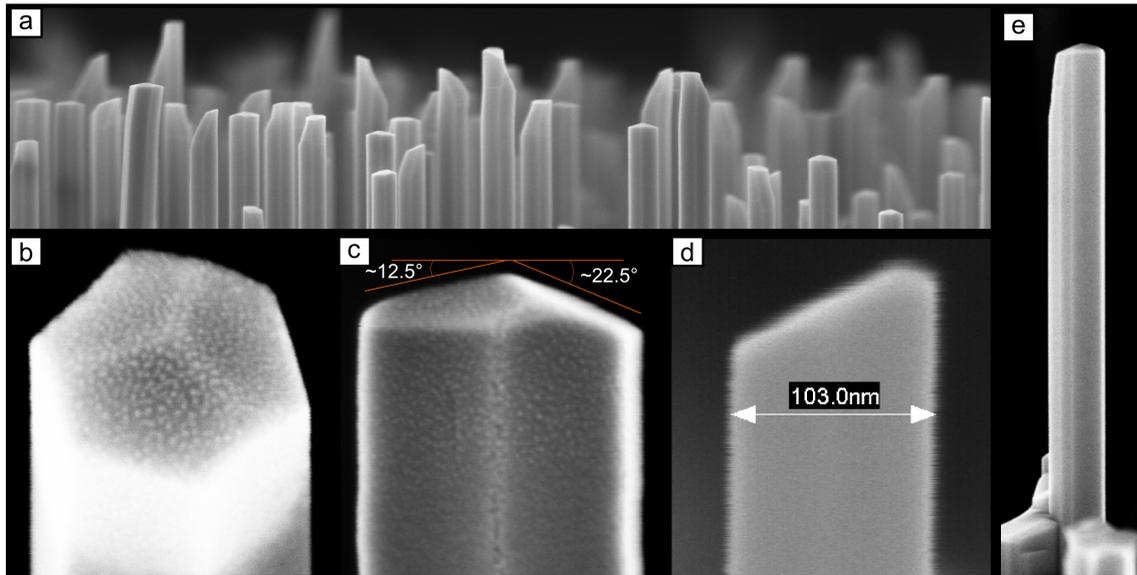
**Figure 2.3** – (a) : Image SEM de profil d'un champ de nanofils de ZnO. Le facteur de forme des nanofils est d'environ 30.

(b) : Image SEM en vue plane d'un champ dense de nanofils de ZnO. On observe la section hexagonale plus ou moins parfaite des nanofils. La coalescence de plusieurs nanofils peut former un nanofil de section plus complexe.

(c) : Image SEM en vue plane d'un champ peu dense de nanofils de ZnO. Un îlot de grande dimension est présent à la base de chaque nanofil. Les nanofils et les îlots sont alignés suivant les directions cristallines propres à la relation d'épitaxie de la croissance.

### 2.1.2 Morphologie du sommet des nanofils de ZnO

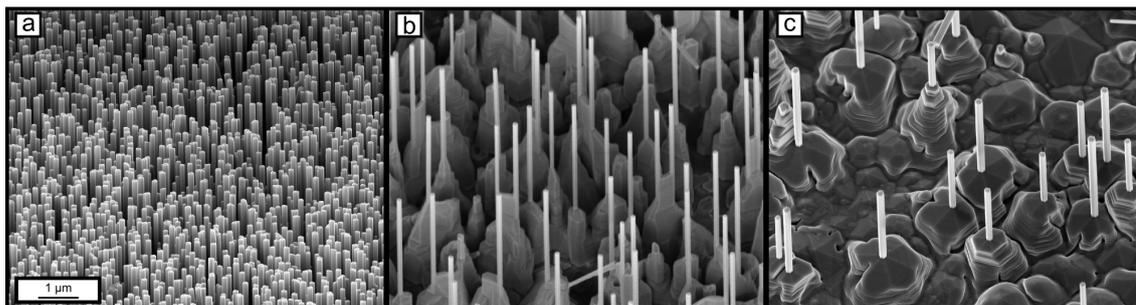
La grande majorité des nanofils que nous avons réalisés montrent un sommet constitué de trois facettes qui présentent un côté commun avec les faces latérales des nanofils. On peut déduire de cette observation qu'elles appartiennent à la famille de plan  $\{1-10x\}$ . Sur certaines croissances, aucun plan en particulier ne semble être privilégié puisque l'angle entre ces facettes et les plans  $(000x)$  varie d'un nanofil à l'autre. Sur d'autre, une certaine homogénéité semble apparaître. Par exemple, dans le cas de l'échantillon présenté sur les images (b-c) de la figure 2.4, un angle d'environ  $23^\circ$  par rapport aux plans basaux peut être mesuré sur une majorité des nanofils (l'angle de  $12.5^\circ$  n'est qu'une projection d'une arête séparant deux facettes du sommet). Parmi les plan  $\langle r \rangle$  de types  $\{1-10x\}$ , le  $(104)$  est susceptible de correspondre à ces facettes puisqu'il présente l'angle le plus proche avec  $24,8^\circ$ . De plus, les plans  $(104)$  se rencontrent dans d'autres situations, tels que sur les flancs des trous hexagonaux des figures d'attaques chimiques des surfaces polaires de substrats de ZnO effectuées au laboratoire. La forme d'équilibre d'un cristal dépend de l'énergie de surface des différents plans cristallins qui le compose. La minimisation globale de l'énergie du cristal impose donc de réduire la surface des plan les plus couteux énergétiquement parlant. C'est la raison pour laquelle les plans  $(0001)$  présente une surface minimale voir nulle, au bénéfice des plans  $(104)$  par exemple. Le critère de stabilité des surfaces dépend de la méthode de croissance, mais ce phénomène se retrouve dans les études réalisées par Li et al. en croissance hydrothermale [60]



**Figure 2.4** – (a) : Image SEM du haut d'un champ de nanofils vue de profil. Dans cette croissance, différentes formes de sommet sont visibles.  
 (b) et (c) : Image SEM du sommet d'un nanofil composé de 3 facettes équiréparties. La mesure de l'angle dépend de la projection de l'arête des facettes.  
 (d) : Image SEM d'une autre géométrie de sommet de nanofil (à une seule facette).  
 (e) : Image SEM de profil d'un nanofil de ZnO. La croissance parasite le long du nanofil, sur sa partie gauche explique certaines géométrie de sommets.

### 2.1.3 Densité des nanofils de ZnO

Autant le contrôle du diamètre et de la taille des nanofils est possible en ajustant les conditions de la croissance spontanée sur saphir, autant il nous est très délicat de modifier la densité des nanofils de ZnO. Aucun des paramètres de croissance n'a permis de mettre en évidence une tendance nette sur la densité des nanofils. Sur le bâti de croissance Epigress, il était possible de réaliser des champs de nanofils très dense de quelques  $10^8/\text{cm}^2$  (image SEM (a) de la figure 2.5), comme des champs très peu denses  $\sim 10^5/\text{cm}^2$  (image c). Avec le bâti de croissance vertical Aixtron, la densité des nanofils est plus constante et peut être qualifiée de moyenne avec  $\sim 10^6/\text{cm}^2$  (image figure 2.5 (b)). Dans tous les cas, il n'a jamais été possible de retrouver les densités de nanofils de l'image (a). La géométrie du réacteur, et en particulier la distance séparant l'injection des précurseurs du substrat sont sans doute responsable de cette différence de comportement puisqu'il s'agit de la principale différence entre les deux bâtis.



**Figure 2.5** – Image SEM de champs de nanofils sur saphir élaborés dans avec différents paramètres de croissance et dont la densité varie fortement, de  $10^5$  à quelques  $10^8$  nanofils par  $\text{cm}^2$ . Le champs de nanofils le plus dense (a) et le moins dense (c) ont été réalisés sur le réacteur horizontal Aixtron. Le champs de densité intermédiaire a été épitaxié sur le réacteur vertical Epigress.

## 2.2 Préparation des substrats et du réacteur

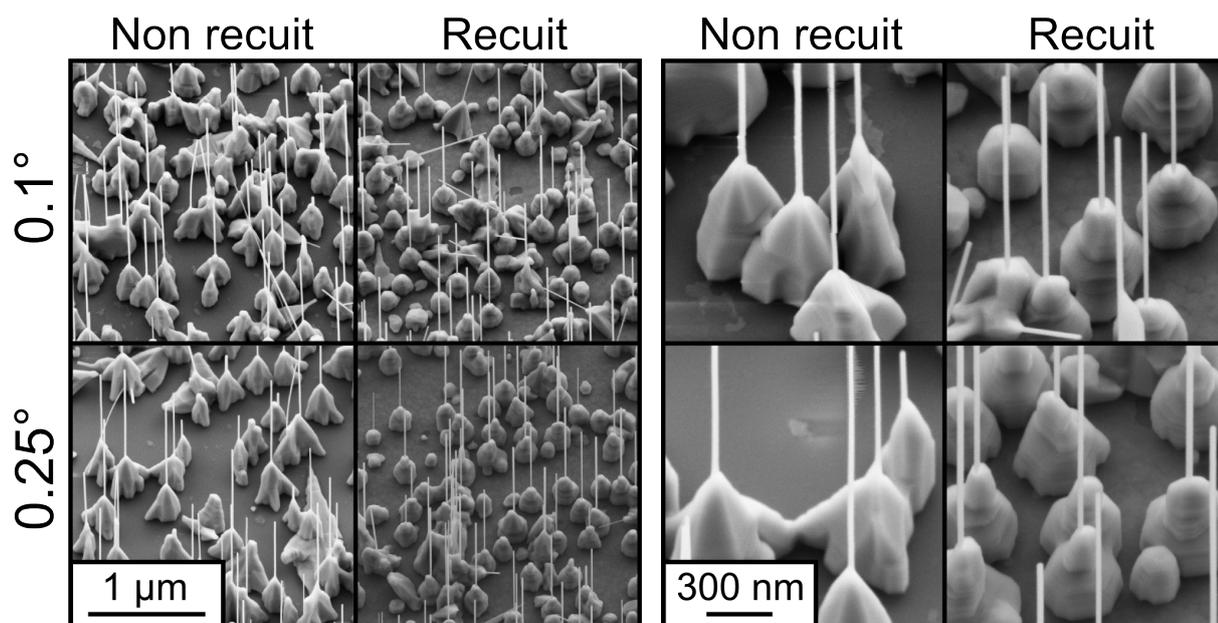
### 2.2.1 Préparation des substrats :

En épitaxie, la préparation de surface des substrats est primordiale, et conditionne la qualité de la croissance. Nous montrons ici que la croissance des nanofils de ZnO est peu sensible à cette préparation. Nous avons notamment étudié l'impact de recuits de 3 heures, à  $1200^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ) sur des substrats. La différence de morphologie des croissances avec ou sans recuit est faible, et il est délicat de séparer l'inhomogénéité locale au sein du même substrat de celle éventuellement apportée par le recuit. On note toutefois une petite différence au niveau de la couche de mouillage. Celle ci semble lisse sur les substrats non recuit alors qu'elle montre un aspect granulaire sur les substrats recuits. La taille de ces grains, dans ces conditions de croissance, est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Pour comprendre ces différences, qui restent minimes, il faut prendre en compte le fait que le saphir est un oxyde, et est donc relativement stable. De plus, la surface du saphir est nettoyée de ses impuretés organiques et autre couches adsorbées par la montée en température dans le réacteur qui a lieu sous atmosphère oxydante (balayage de 10 slm de  $\text{N}_2\text{O}$ ). Lorsque les précurseurs sont introduits au début de la croissance, la surface présente normalement une terminaison oxygène. Le recuit préalable à haute température est donc surtout susceptible de contribuer à la reconstruction ou au changement de la nature chimique de la surface.

L'influence de la désorientation de la surface de croissance des saphirs a aussi été étudiée. Lors d'une même croissance, des substrats de saphir de  $0.1^\circ$  et de  $0.25^\circ$  de désorientation ont été utilisés. L'intérêt de ce type d'étude est de vérifier si la densité des nanostructures est liée à la densité de marches atomiques du substrat de croissance. Pour le substrat avec une désorientation de  $0.1^\circ$ , la largeur des terrasses de la surface vicinale calculée avec une hauteur de marche d'une monocouche de ZnO est de 140 nm environ, alors qu'elle est de 60 nm pour la désorientation

de  $0.25^\circ$ . Les images SEM de la croissance figure 2.6 ne montrent pas d'influence nette de la désorientation sur la densité de nanofils ou d'ilots. Si on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas eu de reconstruction de la surface vicinale durant la montée en température antérieure à la croissance, cette observation signifie que la germination de nos nanostructures n'est pas initiée sur les marches atomiques. Des mesures exactes de la largeur des terrasses par AFM sont nécessaires pour le confirmer.



**Figure 2.6** – Image SEM de croissance spontanée de nanofils de ZnO sur substrat c-saphir avec miscut de  $0.1^\circ$  et  $0.25^\circ$ , recuit et non recuit. Grossissement des images de gauche =30k, de droite =100k.

## 2.2.2 Recuit de nettoyage du réacteur sous hydrogène :

Après les croissances de ZnO, on observe sur les parois du réacteur et de la "douchette", un dépôt blanc de ZnO. Des essais comparatifs de croissances de nanofils précédés ou non d'un recuit de nettoyage du réacteur ont montré un effet positif de ce dernier sur la reproductibilité de la morphologie des nanofils. Sans recuit, les croissances montrent des nanofils plus fins et plus longs, ainsi qu'une plus grande présence de nanofils désorientés. Les croissances de couches minces réalisées dans ce réacteur montrent aussi une diminution de leur taux de dépôt au fil des croissances sans recuits de nettoyage.

Pour remédier à cet effet, toutes les croissances menées aux cours d'études s'intéressant à la morphologie des nanostructures en fonction des paramètres de croissances ont donc été précédées d'un recuit de nettoyage du réacteur. Ces recuits s'effectuent à  $1000^\circ\text{C}$  sous hydrogène, et durent une dizaine de minutes. Les conditions réductrices de l'atmosphère et la haute température permettent la disparition des dépôts de ZnO.

Comme nous le verrons plus loin, les symptômes des croissances sans recuit de nettoyage sont le signe d'une diminution du rapport VI/II effectif. On peut considérer qu'au début des

croissances, il existe un régime transitoire durant lequel les concentrations en espèces zinc (mineure) sont diminuées à cause de la consommation du zinc sur les surfaces pour la formation d'un dépôt de ZnO. Une autre explication possible est la variation de l'émissivité des surfaces suivant la présence ou non d'une couverture en ZnO. L'échange thermique par rayonnement du SiC du suscepteur, plus foncé que le ZnO, serait inférieur et la température de surface s'en trouverait diminué, modifiant par la même occasion les mécanismes de croissance.

## 2.3 Rôle de la polarité dans la germination des nanofils de ZnO

L'une des caractéristiques les plus frappantes de la croissance du ZnO est sa capacité à former des nanostructures allongées le long d'une dimension. La détermination de points de croissance est facile, contrairement à d'autres matériaux tels que le GaN. La figure 2.7 montre la toute première croissance de ZnO réalisée sur le réacteur horizontal Epigress au début du projet. L'obtention de nanofils n'était alors pas spécialement recherchée.

Aux vues de cette image, il est légitime de se demander quelles sont les conditions permettant la formation des germes, points de départ de la croissance des nanofils de ZnO ? Et où se forment-ils préférentiellement ?

Les bâtis de croissance par MOVPE ne disposent pas de dispositif de caractérisation in situ suffisamment performant pour permettre le suivi des tous premiers instants de la croissance<sup>1</sup>. De plus, il s'agit d'une méthode de croissance plutôt rapide, ce qui est appréciable dans un contexte industriel, mais manque en contrepartie de précision. Etant donné le volume du réacteur et des valeurs de flux de précurseurs introduites, les croissances envisageables les plus courtes sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Comme nous le verrons, ce temps suffit à réaliser un dépôt de matière non négligeable à la surface du substrat. De plus, il faut prendre en considération le fait qu'un régime transitoire de croissance a lieu en début et en fin de process. Ce régime correspond à l'établissement définitif des flux de précurseurs dans le réacteur, ainsi qu'à la stabilisation des concentrations d'espèces dans la couche limite, à la surface du suscepteur. Cette étape, que nous supposons courte, est bien entendu critique pour la phase de germination.

L'emploi du mot "germination" pour cette étude est donc quelque peu erroné, et c'est par extrapolation des morphologies et des densités obtenues pour les croissances courtes que nous discuterons de la germination des nanofils de ZnO.

---

1. On peut se reconforter quelque peu en pensant aux épitaxieurs par jets moléculaires qui ont à disposition ce formidable outil qu'est le RHEED mais qui en contrepartie, n'arrivent pas à faire pousser des nanofils de ZnO.

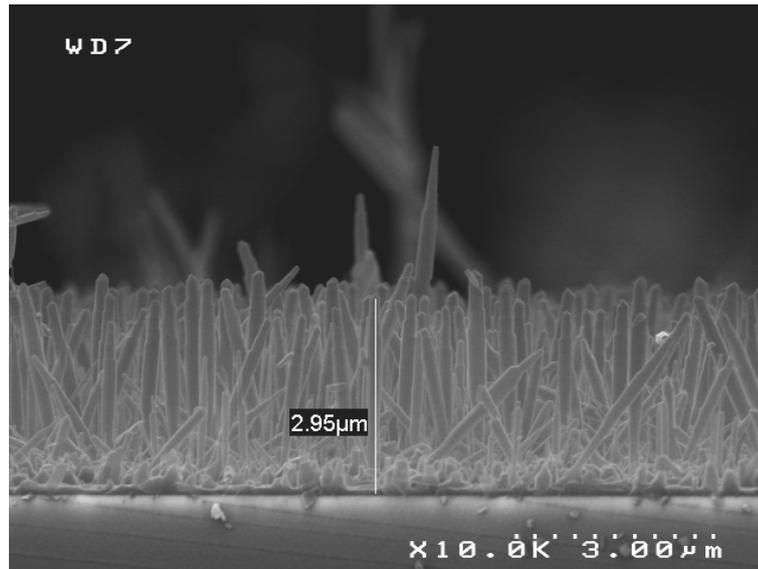


Figure 2.7 – Image SEM de la première croissance de ZnO sur le bâti Epigress et réalisée sur c-saphir.

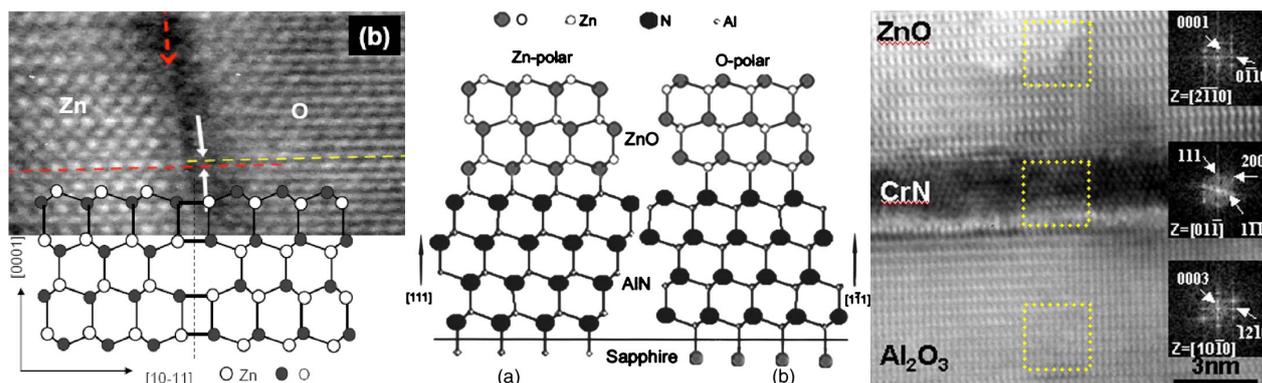
### 2.3.1 Détermination de la polarité

Nous avons vu au chapitre 1 que la maille wurtzite du ZnO présentait un caractère polaire suivant son axe  $c$ . Nous devons donc différencier la direction  $[0001]$  (arbitrairement choisie comme étant la polarité Zinc ou  $+c$ ) de la direction  $[000\bar{1}]$  (polarité oxygène ou  $-c$ ). Comme nous allons le voir, la polarité est un élément déterminant dans les formations des différentes nanostructures du ZnO.

Les moyens de caractérisations de la polarité du matériau sont principalement le TEM (plus précisément l'observation des figures de diffraction réalisée en faisceau convergent CBED), la diffraction X au voisinage des seuils d'absorption [61] ainsi que l'observation d'attaques chimiques des surfaces considérées [62]<sup>2</sup>. Une analyse bibliographique semble montrer que les épitaxies de couches minces de ZnO sur c-saphir réalisées par MBE sont de polarité O [63][64][65][66], alors que celles élaborées par MOCVD sont généralement de polarité Zn [67][68]. Une analogie peut ici être faite avec les couches minces de GaN, dont la polarité varie avec la méthode de croissance. La polarité Ga en MOVPE est attribuée [69] à la forte interaction de la liaison N-Al qui pourrait forcer à obtenir l'empilement Al-N-Ga à la surface du saphir terminé par des atomes d'Al (cas le plus probable en atmosphère réductrice). Dans le cas de la croissance du ZnO, c'est à dire en atmosphère oxydante, la surface du saphir est terminée par des atomes d'oxygène. Un raisonnement comparable permettrait d'expliquer la polarité O, pourtant [68] obtient des couches de polarité Zn par MOVPE de manière indifférente suivant que l'oxydant est introduit avant ou après le précurseur zinc. Il est de plus, intéressant de voir qu'il n'existe a priori pas de corrélation entre l'orientation dans le plan et la polarité du matériau. L'équipe de Zhang [67] a étudié l'effet du flux du précurseur zinc sur la relation d'épitaxie entre la couche

2. Ces deux dernières méthodes ne sont pas adaptées pour l'analyse de la polarité des nanostructures.

de ZnO et le saphir et a montré que si l'orientation dans le plan était modifiée et passait de  $0^\circ$  à  $30^\circ$ , la polarité de la couche, elle, restait (0001). Enfin, Kohl et al.[70] ont observé que la sublimation de la surface (0001) du ZnO sous ultravide était significative dès les basses températures ( $380^\circ\text{C}$ ), alors qu'elle n'était observée pour la face (000-1) qu'à partir de  $600^\circ\text{C}$ . On peut donc penser que les conditions de croissance, et notamment les faibles pressions partielles de la phase gazeuse en MBE sont plus propices à la stabilisation des surfaces de polarité oxygène.



**Figure 2.8** – (a) Image TEM haute résolution de l'interface entre deux grains de polarité O et Zn dans une couche de ZnO avec polarité inversée. La paroi d'antiphase de polarité est visible au centre, dans le plan (10-10). Une représentation schématique de l'organisation atomique est aussi proposée [71].  
 (b) Représentation schématique de l'arrangement atomique de ZnO (0001) sur saphir avec couche intermédiaire d'AlN zinc blende. La polarité Zinc est obtenue lorsque l'AlN est orienté suivant la direction [111] et est de polarité Oxygène pour la direction [1-11][72].  
 (c) Image TEM haute résolution de l'interface saphir / Zn-ZnO avec couche intermédiaire CrN [73].

### 2.3.2 Contrôle de la polarité :

L'homoépitaxie sur les surfaces (0001) et (000-1) de substrats ZnO permet de conserver l'orientation cristalline initiale [74]. Or, le prix des substrats de ZnO est très élevé, et ne sont disponibles que dans de petites dimensions, inférieures à 2 pouces. Dès lors, il devient très intéressant de contrôler la polarité du ZnO dans le cas de l'hétéroépitaxie sur saphir par exemple.

L'expérience montre que la polarité semble dépendre de nombreux paramètres comme la chimie de surface du substrat, la température ou la composition de la phase gaz au début de la croissance. La démonstration du contrôle de la polarité a pu être obtenue relativement récemment, par l'intermédiaire de différentes techniques de croissance. En MBE par l'utilisation de couches intercalaires entre le saphir et le ZnO. On peut citer par exemple l'emploi du MgO, dont l'épaisseur détermine la polarité du ZnO qui croit au dessus. Dans ce travail, Kato et al.[75] montrent que les croissances passent d'une polarité O à Zn lorsque l'épaisseur de la couche dépasse 2 nm. Cet effet est attribué à une modification de la structure cristalline du MgO au moment de la transition 2D-3D de son mode de croissance Stranski-Krastanov. Des couches à base de chrome, le nitrure de chrome (CrN) et l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ont été employées par le groupe de Park [73] pour la croissance de ZnO respectivement de polarité Zn

et O. L'équipe de Wang[72], a aussi démontré qu'une nitruration du saphir par plasma de  $N_2$  à différentes températures permettait de contrôler la polarité de la couche d'AlN se formant en surface, cette dernière permettant à son tour le contrôle de la polarité de la croissance du ZnO (cf. figure 2.8). Enfin, notre expérience au laboratoire sur l'hétéroépitaxie de couches minces de ZnO sur saphir montre que la température de croissance et les précurseurs employés sont déterminants dans le contrôle de la polarité. Les croissances réalisées à haute température avec  $N_2O$  en tant que précurseur oxygène sont de polarité -c. Alors que les croissances basse température ( $\sim 500^\circ C$ ) réalisées avec le But-OH sont de polarité +c.

Dans les nanofils, la mesure de la polarité est rarement pratiquée de manière systématique. Il a toutefois été démontré dès 1972 par Iwanaga [76] par révélation de figures d'attaques chimiques sur des microfils obtenus par transport en phase vapeur, que les nanofils sont de polarité Zn. Des mesures plus récentes obtenues par EELS et CBED par Jasinski et al.[77] montrent de manière claire la polarité Zn de nanofils catalysés et crûs par CVD. A notre connaissance, il n'a pas été fait état de l'existence de nanofils de ZnO de polarité oxygène, excepté en croissance secondaire sur le flanc des nanorubans de ZnO réalisés par Wang et al.[78] et présentés figure 2.9.

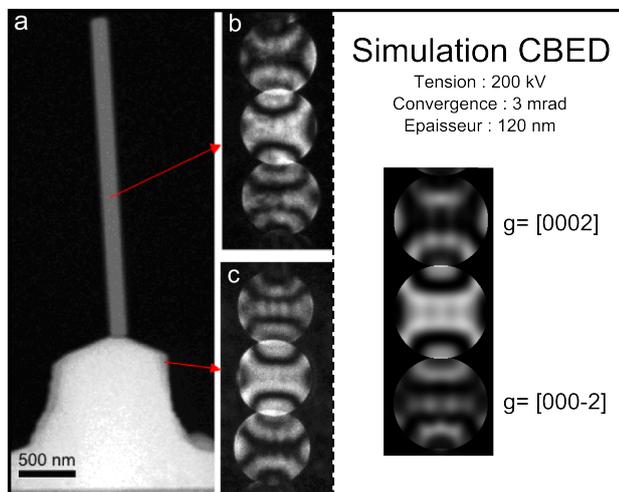


**Figure 2.9** – Croissance secondaire de nanofils de ZnO sur les flancs [0001] et [000-1] d'un nanoruban de ZnO[78].

### 2.3.3 Polarité des croissances sur saphir :

Les croissances de nanofils de ZnO réalisées au laboratoire ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission afin de connaître leur polarité. Il est apparu que les différentes sous-structures présentées au début du chapitre, présentaient une polarité spécifique. Les figures de diffraction électronique en faisceaux convergents effectuées sur une croissance spontanée de nanofils ZnO sur saphir sont présentées figure 2.10. Par comparaison avec des simulations qui prennent en compte les conditions de diffraction des électrons (épaisseur, matériau, tension et convergence du faisceau), la polarité des nanofils et des îlots se trouve être respectivement Zinc (0001) et Oxygène (000-1). Des mesures effectuées sur des nanofils de la même série que sur des échantillons réalisées avec d'autres conditions de croissance se sont à

chaque fois révélées identiques. La polarité Zinc des nanofils ZnO est maintenant bien admise dans la communauté scientifique, mais la présence systématique d'îlots de polarité inverse entourant la base du nanofils offre de nouvelles perspectives sur la compréhension des mécanismes de croissance.



**Figure 2.10** – Détermination de la polarité des nanostructures de ZnO par diffraction électronique en faisceaux convergents. La comparaison des figures de diffractions expérimentales avec des figures de diffraction simulées montrent que le nanofil est de polarité Zn alors que la couche de mouillage et l'îlot entourant la base du nanofil est de polarité O [79].

## 2.4 Premiers instants de croissance

A défaut de pouvoir observer précisément le stade de la germination des nanostructures, nous nous intéressons ici aux tous premiers instants de la croissance par des observations de croissances de courtes durées sur substrats saphir.

### 2.4.1 Etude morphologique

Suivant les conditions de croissance retenues, nous avons observé le ZnO sous les morphologies suivantes, à la surface du saphir :

- Les nanofils orientés perpendiculairement au substrat.
- Les nanofils désorientés
- Les tripodes
- Les îlots
- Les couches bidimensionnelles ou coalescées.

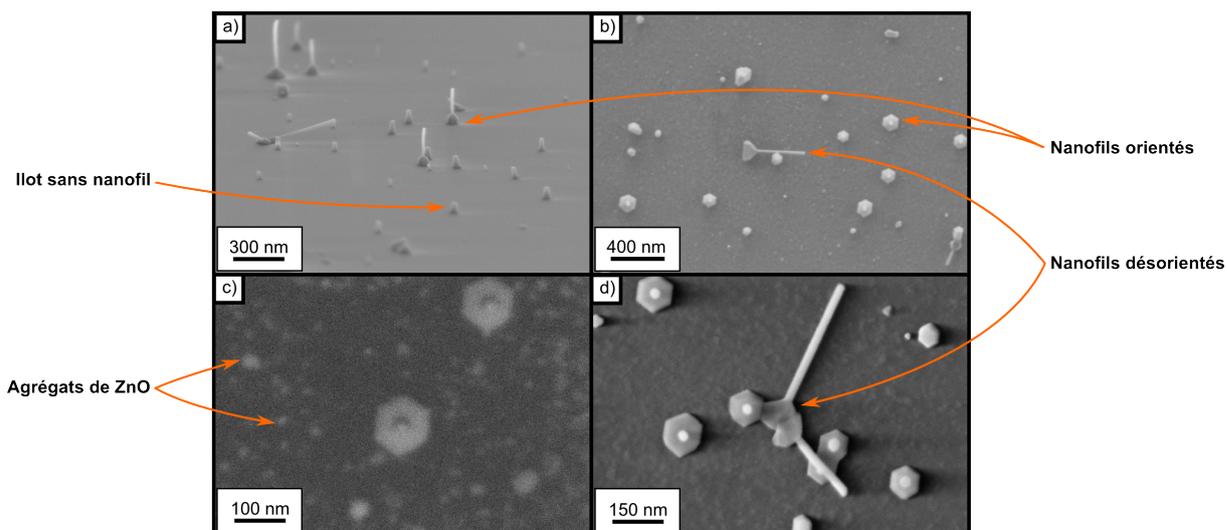
Pour l'obtention de nanofils orientés, la germination des nuclei de ZnO à la surface du saphir doit être en épitaxie avec le substrat afin de présenter une facette de direction [0001] coplanaire à la surface.

La Fig 2.11 montre des images SEM d'une croissance de 20 s sur saphir dans les conditions type "nanofils ZnO" détaillées dans le tableau ci-dessous. On distingue sur les images a) b) et c) trois populations de nanostructures, à savoir :

- des nanofils orientés avec autour de leur base, un îlot hexagonal parfaitement défini. Ceci implique une croissance du cristal avec l'axe c perpendiculaire au substrat. De plus, un alignement des différents hexagones est visible sur les images b) et d) ce qui montre l'absence de mosaïcité locale et par conséquent, la bonne épitaxie de ces structures sur le saphir.
- des îlots sans nanofils présentant un rapport de forme allongé, mais qui ne sont, et ne deviendront pas, a priori, des nanofils de ZnO. La régularité de l'hexagone est moins évidente pour ces nanostructures, mais les mesures de diffraction X sur des croissances plus longues confirment qu'elles sont tout de même en épitaxie avec le substrat.
- des nanostructures désorientées, composées d'un seul bras, comme présenté sur l'image (b) ou de deux (d) voir trois bras (non représentés ici). Dans ce cas de figure, c'est l'ensemble îlot et nanofils qui présente une désorientation, mais l'îlot semble bien en épitaxie autour du nanofils.

| Etude                | substrat          | Zn<br>( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | T°<br>(°C) | P°<br>(mbar) | Tps (s)        |
|----------------------|-------------------|--------------------------------------|-------|------------|--------------|----------------|
| Début de croissances | c-saphir + recuit | 185                                  | 556   | 880        | 120          | <b>10 à 60</b> |

Entre ces nanostructures, on distingue une rugosité formée de multiples petits agrégats de ZnO, de taille inférieure à 10 nm. Ces agrégats sont visible sur l'image (c) de la figure 2.11 réalisée en utilisant le détecteur d'électrons retrodiffusés filtrés en énergie (Energy Selective Backscattered) qui révèle le contraste chimique de la surface, le ZnO apparaissant en clair et le saphir en foncé. Nous considérons qu'il s'agit de germes préliminaires à la formation de la couche de mouillage (par densification et coalescence). L'ordre de grandeur de la distance séparant deux agrégats est de quelques dizaines de nanomètre.



**Figure 2.11** – Images SEM du début de croissance spontanée de ZnO sur saphir - durée = 20 s - a) Vue à 30°, b,c,d) Vues à 90°.

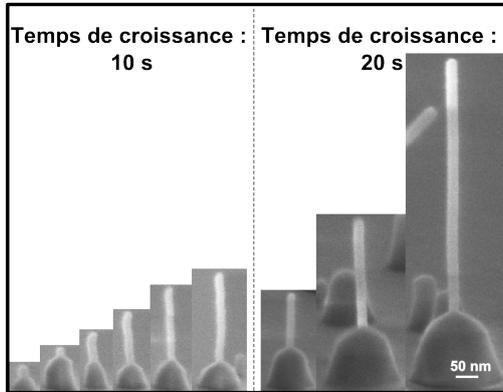
Nous avons vu que la germination était un processus statistique dans le temps, et il y a donc cohabitation sur un même substrat de nanostructures de différentes maturations, c'est à dire avec des temps de croissance plus ou moins long. Cette variabilité nous permet de suivre l'évolution de la morphologie des nanostructures de ZnO sur un seul échantillon, de temps de croissance défini. Nous avons extrait des images SEM de croissance de 10 et 20 secondes différents stades d'évolution de nanofils et d'îlots de ZnO. Ces images sont présentées sur la fig 2.12. Dès les plus petites structures observables, on distingue aisément les nanofils avec à leur pied une base pyramidale. Les structures plus avancées reproduisent la même morphologie, avec cependant une croissance axiale très rapide du nanofil comparativement à celle de la base. Quelle que soit la hauteur des nanofils, sur les croissances de très courte durée, la dispersion des diamètres est extrêmement réduite. L'ensemble des mesures est compris entre 18 et 22 nm<sup>3</sup>, ce qui montre une certaine criticité et homogénéité de la taille du germe initial, et de son évolution. Il doit cependant être noté que cette taille est dépendante des conditions de croissance, et n'est pas une taille critique absolue.

Des îlots sans nanofil sont observés dès les premiers instants de la croissance et montrent une homothétie quasi parfaite entre les objets les plus petits (jeunes) et les plus grands. Ces structures conservent en effet la même morphologie lors du prolongement de la croissance, comme en témoigne l'îlot entouré en pointillés sur la croissance de 600 secondes de la figure 2.12. Si la géométrie du sommet de l'îlot fait penser à un gros nanofils, avec une section hexagonale, l'anisotropie de croissance y est bien moins marquée. Contrairement aux cas des nanofils, qui présentent une inversion de polarité entre le nanofils et la base, nous pensons que ces structures sont d'une seule et unique polarité, de type oxygène. Des observations en microscopie en trans-

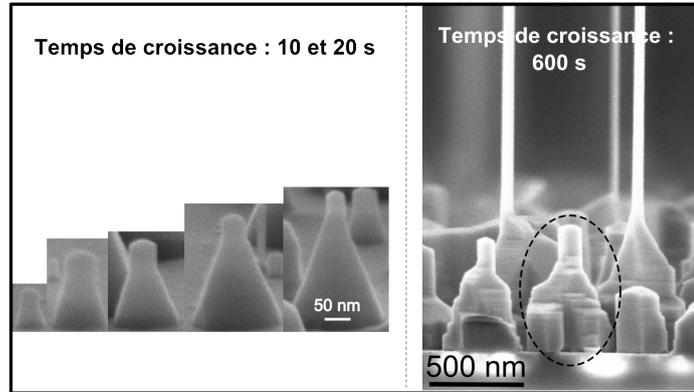
3. A ces grossissements, la résolution obtenue sur les images SEM dépend fortement de la qualité du réglage et est estimée à 2-3 nm

mission ainsi qu'une détermination de la polarité par mesure CBED doivent être menées afin de le vérifier.

### Nanofils

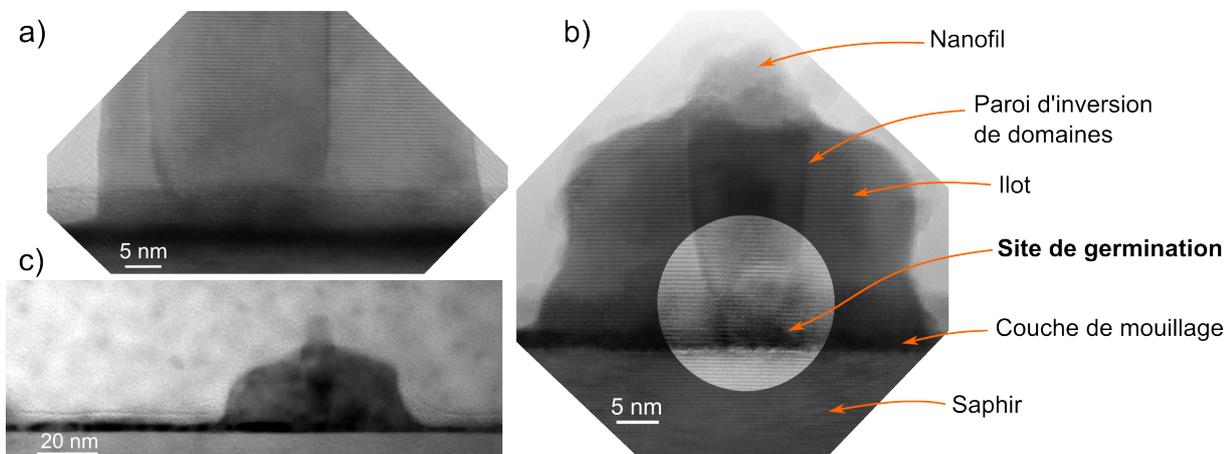


### Ilots



**Figure 2.12** – Extraits d'images SEM de croissances courtes (10 et 20s) montrant les nanofils et les ilots à différents stade du début de croissance. A droite, une image SEM d'une croissance de 600s dans les même conditions permet d'observer un stade plus évolué des ilots.

Les clichés de microscopie en transmission permettent de voir le profil du nanofil inséré "dans" sa base, grâce au contraste généré par la paroi d'inversion de polarité. Dans l'exemple des images a) et b) de la figure 2.13, le nanofil semble prendre naissance à l'interface avec le saphir ou sur la couche de mouillage (il ne nous a pas été possible d'obtenir une meilleure résolution dans cette zone à cause de l'épaisseur de la préparation TEM). Aucune insertion significative d'AlN ou de spinelle  $ZnAl_2O_4$ [80] n'est visible à l'interface avec le saphir. On note une augmentation du diamètre du nanofil près de la zone de germination : sur l'image a) la largeur de la base est de 15 nm puis évolue rapidement vers 23 nm et sur l'image b) le nanofil débute à environ 8-9 nm puis se stabilise à presque 20 nm. Il n'est pas apparu de taille critique dans nos observations sur la germination des nanofils, cependant, tous présentent un diamètre en sortie d'îlot d'environ 20 nm pour les croissances réalisées dans ces conditions.



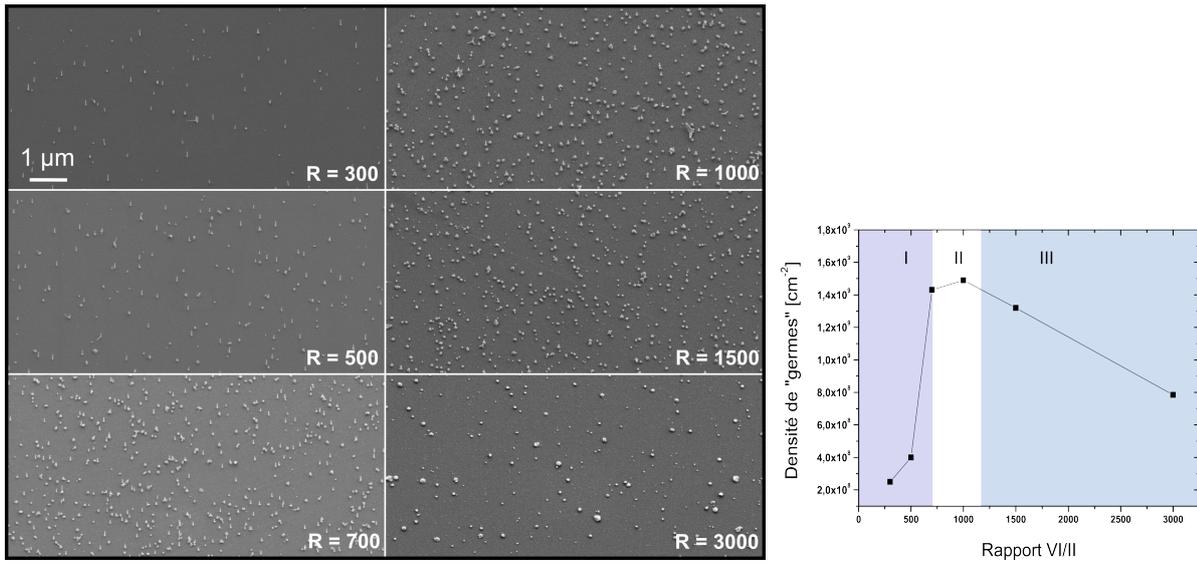
**Figure 2.13** – Images de microscopie électronique en transmission (TEM) en profil de nanofils provenant d'une croissance courte (20s).

### 2.4.2 Effet des conditions de croissance sur la germination

Nous verrons bientôt que le rapport VI/II du flux de précurseurs est un paramètre clé dans la morphologie finale de la croissance de ZnO. Nous étudions dès à présent son rôle sur la germination. Pour cela, nous avons effectué une série de croissances courtes (20s) afin de minimiser le plus possible la contribution de la phase de croissance sur les morphologies observées. Nous avons fait varier le rapport VI/II de 300 à 3000 en gardant le flux de Zinc constant et en changeant donc le flux de  $N_2O$ , ceci afin de modifier le moins possible la vitesse de croissance.

| Etude                        | substrat | Zn<br>( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II             | T°<br>(°C) | P°<br>(mbar) | Tps<br>(s) |
|------------------------------|----------|--------------------------------------|-------------------|------------|--------------|------------|
| rapport VI/II et germination | c-saphir | 185                                  | <b>300 - 3000</b> | 880        | 120          | 20         |

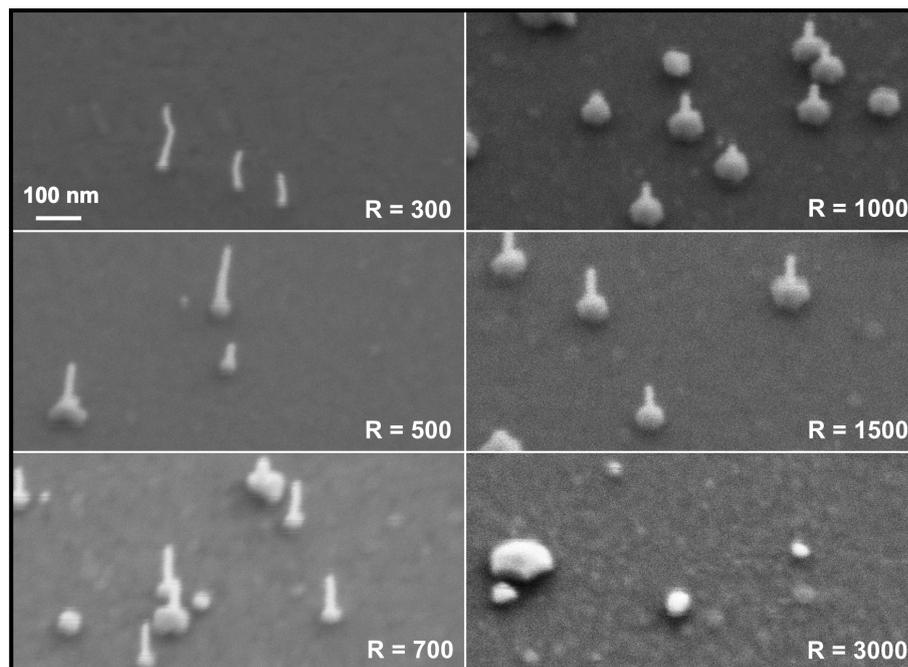
**Effets sur la densité des nanostructures :** A partir des images SEM en vue plane des croissances avec différents rapports VI/II de la figure 2.14, l'évolution de la densité de germination a été déterminée par comptage à l'aide d'un logiciel de reconnaissance de forme (imageJ) et reportée sur le graphique de la figure 2.14. L'analyse de cette courbe montre une augmentation de la densité de germination avec le rapport VI/II dans la gamme 300 - 1000, puis au delà de 1000, une diminution de cette densité est observée. Du point de vue de la croissance, une diminution de la densité peut s'expliquer par une augmentation de la mobilité et des distances de diffusion des espèces adsorbées à la surface du substrat. Les adatoms peuvent ainsi rejoindre les sites de plus basse énergie potentielle, même lorsque ceux-ci sont éloignés. Cependant, Chen et al. [65] qui travaillent sur la croissance de ZnO par MBE, ont montré que la mobilité des adatoms diminuait en condition riche-oxygène, ce qui est en contradiction avec la proposition précédente. Une autre explication pourrait impliquer le rôle de passivation de surface de l'oxygène laissant alors peu de site pour l'incorporation d'espèces zinc, et la germination de nanostructure de ZnO.



**Figure 2.14** – Images SEM vue de dessus de la surface du substrat pour des croissances de 20 s et pour des rapports VI/II de 300 à 3000. Les densités mesurées sont reportées sur le graphique de droite.

**Effet sur la morphologie des nanostructures :** La série de croissance précédente nous permet aussi d'étudier l'impact du rapport VI/II sur la morphologie des germes de croissance. La figure 2.15 est une version à plus fort grossissement des images SEM précédentes. On observe pour un rapport VI/II de 300 des nanofils déjà longs d'une centaine de nanomètres, avec une base à peine perceptible. Lorsque le rapport VI/II augmente, la longueur moyenne des nanofils diminue alors que le volume de la base augmente. Ceci revient à dire qu'avec l'augmentation du rapport VI/II, la croissance se fait préférentiellement sur les plans m (11-20) des îlots au détriment des plans c (0001) des nanofils.

Pour R=3000, plus aucun nanofil n'est visible, seuls des îlots hexagonaux de diamètre relativement important sont présents. Toutefois, il n'est pas possible de savoir à partir de ces images si les grands rapports VI/II empêchent la formation des germes de polarité Zn ou bien s'ils inhibent totalement la croissance suivant la direction +c.



**Figure 2.15** – Images MEB à 30° de la surface du substrat pour des croissances de 20 s pour des rapports VI/II de 300 à 3000.

## 2.5 Croissance des nanofils ZnO sur saphir

Nous définissons la phase de croissance comme succédant à la phase de germination. En fonction des différentes vitesses de croissance des facettes du germe, la phase de croissance impose la morphologie finale aux nanostructures. Afin de connaître l'évolution de la morphologie, de la densité ainsi que des vitesses de croissances axiale et radiale, six échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions (cf. tableau ci dessous), mais avec des temps de croissance différents. Comme nous l'avons vu dans la partie sur la germination, la formation des nanostructures débute dès les premières secondes de la croissance, et se poursuit par l'augmentation de leur dimension et densité. Dans cette partie, nos observations se portent sur les nanofils les plus grands, pour être sûr de comparer les structures ayant germé dès le début de la croissance.

| Etude           | substrat                 | Zn<br>( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | T°<br>(°C) | P°<br>(mbar) | Tps<br>(s)  |
|-----------------|--------------------------|--------------------------------------|-------|------------|--------------|-------------|
| Point référence | c-saphir + recuit 1100°C | 185                                  | 556   | 880        | 120          | <b>2500</b> |

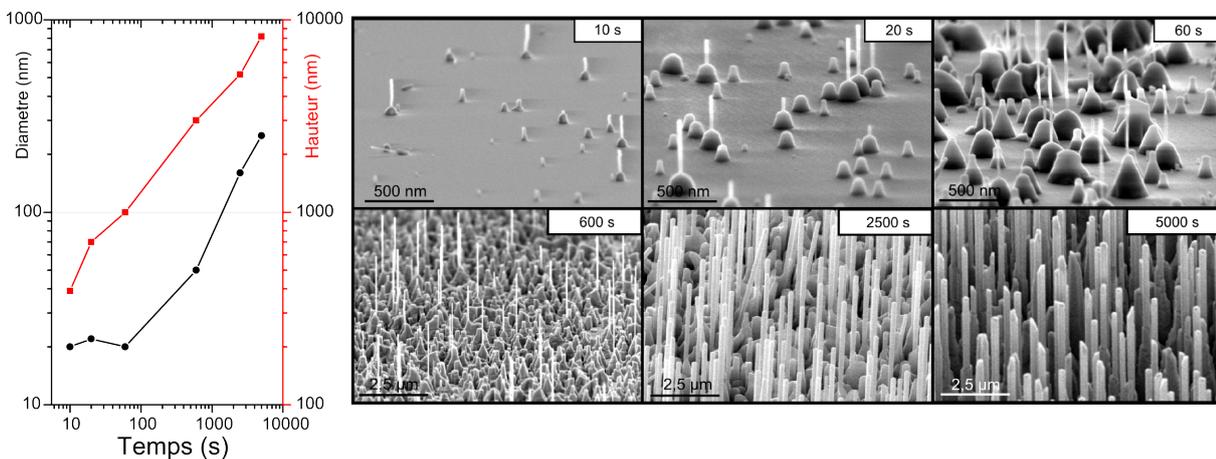
Les pesées avant et après croissance des échantillons nous indiquent que la masse déposée est linéaire avec le temps, en accord avec un régime de croissance limité par la diffusion des espèces à travers la couche limite.

L'évolution de la longueur ainsi que du diamètre des nanofils a été déterminée statistiquement et reportée sur le graphique 2.16. Dans cette gamme de temps de croissance, la variation

de diamètre des nanofils est linéaire et la vitesse de croissance radiale moyenne des nanofils est alors de  $0.025 \text{ nm.s}^{-1}$ .

La croissance suivant l'axe c présente la même régularité avec une vitesse de croissance axiale moyenne de  $1.7 \text{ nm.s}^{-1}$ . Les vitesses de croissances axiale et radiale étant constantes, on conserve un même facteur de forme (de l'ordre de 34 dans ces conditions de croissance) depuis les premiers instants avec des NFs d'une centaine de nm, jusqu'aux NFs de  $8 \mu\text{m}$  de long pour la croissance de 5000 s.

Les images SEM de la figure 2.16 montrent que la densité des structures augmente au cours temps jusqu'à leur coalescence qui intervient après quelques centaines de secondes. On obtient alors une diminution apparente du nombre de nanostructure par unité de surface. Sur les vues en coupe de cette même figure, la taille et le nombre d'îlots des différentes phases de croissance 600, 2000 et 5000 secondes sont compatibles avec le mécanisme de coalescence.



**Figure 2.16** – Observations SEM inclinée à  $30^\circ$  des échantillons de la série sur la variation du temps de croissance. La hauteur et le diamètre moyen des nanofils de chaque croissance sont reportés dans le graphique situé à gauche. Les vitesses de croissances axiale et radiale sont constantes au cours de la croissance.

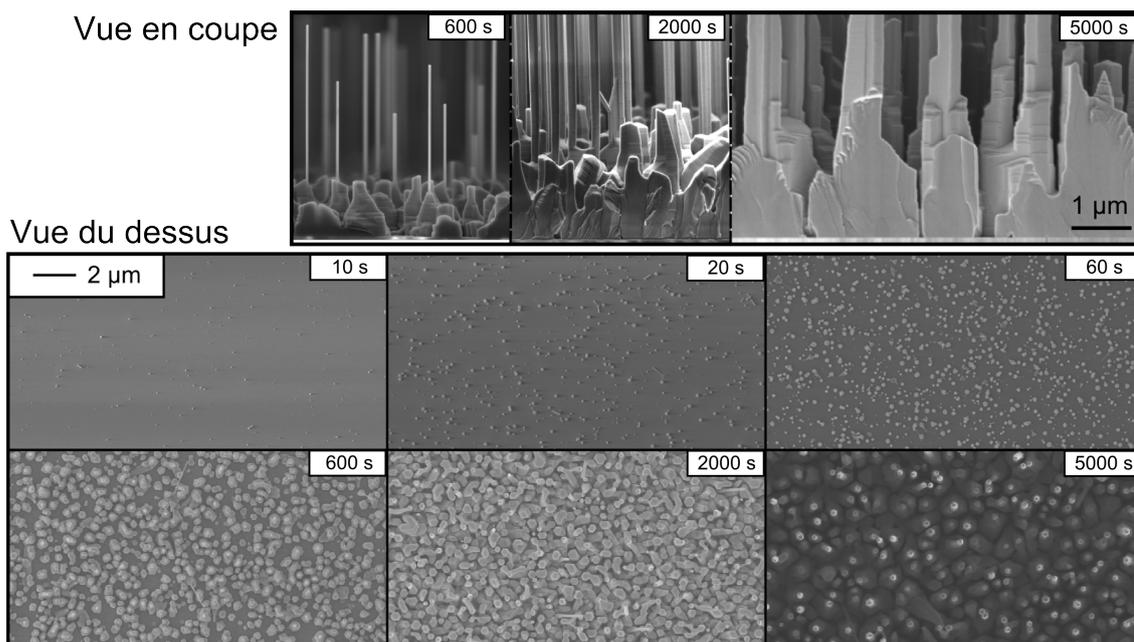


Figure 2.17 – Observations SEM en coupe (90°) et de dessus (0°) des croissances de la série en temps.

### 2.5.1 Etude paramétrique

Nous expliquions au premier chapitre que les mécanismes mis en jeu en MOVPE sont trop complexes pour anticiper complètement l'influence des paramètres sur la croissance. De nombreuses croissances ont donc été menées dans le but de couvrir le plus possible l'ensemble de l'espace des conditions de croissance. Etant donné l'ampleur de la tâche, nous avons dans un premier temps étudié chaque paramètre indépendamment les uns des autres, autour d'un point de croissance de référence (dont les conditions de croissance correspondent à celles indiquées dans le tableau de la page précédente) qui permet d'obtenir des nanofils que nous qualifierons de standard. Les effets d'un écart de l'un des paramètres vis-à-vis de la morphologie "standard" sont résumés dans la figure 2.18. Nous regardons plus précisément l'impact sur le facteur de forme des nanofils, sur leur densité ainsi que sur la masse déposée.

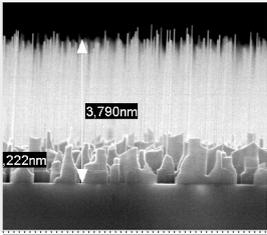
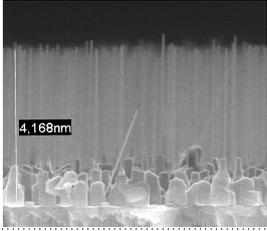
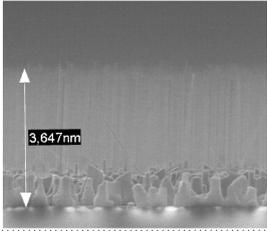
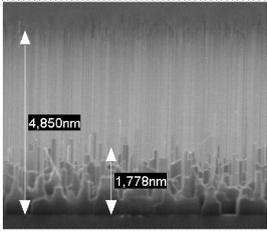
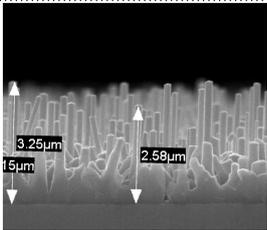
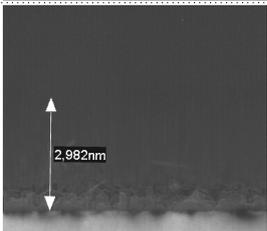
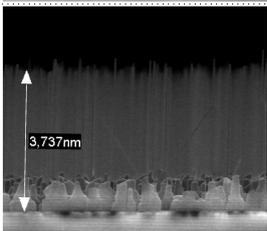
|   |   |   |
|---|---|---|
| <p><b>Référence</b></p> <p>850°C<br/>120 mbar<br/>DEZn = 122 μmol/min<br/>N2O = 65 mmol/min<br/>Flux = 21.5 slm<br/>gap = 11 mm</p> |    | <p>facteur de forme ~ 30<br/>densité ~ 10E8 / cm<sup>2</sup><br/>masse déposée* ~ 11 mg/h</p> <p>*sur substrat 2"</p> |
| <p><b>Baisse de la T°</b></p> <p>820 °C<br/>(- 30°C)</p>  |    | <p>facteur de forme ↗<br/>densité =<br/>masse déposée =</p>   |
| <p><b>Baisse de la Pression</b></p> <p>150 mbar<br/>(+ 30 mbar)</p>   |    | <p>facteur de forme =<br/>densité =<br/>masse déposée =</p>   |
| <p><b>Hausse du DEZn</b></p> <p>185 μmol/min<br/>(+ 53 μmol/min)</p>  |   | <p>facteur de forme ↗<br/>densité =<br/>masse déposée ↗</p>   |
| <p><b>Hausse du N2O</b></p> <p>76 mmol/min<br/>(+ 9 mmol/min)</p>   |  | <p>facteur de forme ↘<br/>densité =<br/>masse déposée =</p>   |
| <p><b>Hausse du Gap</b></p> <p>20 mm<br/>(+ 9 mm)</p>   |  | <p>facteur de forme ↘<br/>masse déposée ↘<br/>densité des nanofils ↘</p>  |
| <p><b>Baisse du Flux total</b></p> <p>17.1 slm<br/>(- 3.5 slm)</p>  |  | <p>facteur de forme =<br/>densité =<br/>masse déposée ↗</p>   |

Figure 2.18 – Synthèse de l'effet de l'écart d'un paramètre par rapport à un point de fonctionnement type "nanofil".

Dans un second temps, nous avons cherché à isoler deux paramètres que nous estimons "clés" pour la morphologie de croissance des nanofils de ZnO<sup>4</sup>. Certains paramètres (le gap, c'est à dire l'espace entre la douchette d'introduction des gaz et le suscepteur, le flux total et le flux de DEZn) ont été écartés car ils influent sur la masse déposée que l'on préfère garder constante pour simplifier l'interprétation et la comparaison de la morphologie des nanostructures sur les images SEM. L'espace entre la showerhead et le suscepteur a donc été fixé à 11 mm, et le flux total de gaz introduit dans le réacteur à 21 litres par minute. Parmi les trois paramètres restants, la pression a été écartée car il s'est avéré qu'elle offrait une faible gamme de variation de la morphologie. Nous avons donc effectué une étude détaillée de l'effet de la température et du rapport VI/II (à travers la variation du flux de  $N_2O$ ) sur la croissance des nanofils de ZnO.

**Rôle du rapport VI/II et de la température sur la masse déposée :** La température et le rapport VI/II sont les paramètres qui conditionnent le plus les résultats de croissance. L'expérience nous montre qu'il est possible, en ne jouant que sur ces deux paramètres, d'obtenir quasiment toutes les morphologies de croissance du ZnO. Pour simplifier encore le problème, nous pourrions même dire que le rapport VI/II est LE paramètre clé, qui permet de passer de la croissance 2D à 3D pour nos conditions de flux.

Le schéma 2.19 présente schématiquement la vitesse de dépôt (en mg/h) du ZnO sur une surface équivalente à celle d'un substrat de 2 pouces, en fonction de la température et du rapport VI/II. La gamme de température étudiée est 600-1000°C par pas de 100°C et celle du rapport VI/II de 100 à 1000 par pas de 200. Ce dernier est ajusté en modifiant le flux de  $N_2O$  et en conservant le flux de DEZn fixe<sup>5</sup>. La vitesse de croissance de référence d'environ 16 mg/h dans la zone centrale, correspond à la limite définie par l'apport en espèces limitante Zn à la surface du substrat. On peut observer trois facteurs intervenant dans la baisse de la vitesse de dépôt :

- Pour les hautes températures, deux effets sont susceptibles de se cumuler. Le premier est l'augmentation du taux de désorption des adatoms participant à la croissance lorsque la température augmente. Le second est l'augmentation des préreactions et réactions parasites sur la douchette et les parois du réacteur. Des mesures d'épaisseurs de couches minces de ZnO (obtenu à fort rapport VI/II) par réflectivité interférométrique in situ ont montré une baisse significative de la vitesse de croissance à partir de 900°C, ce qui est cohérent avec les valeurs présentées ici.
- Pour les faibles rapports VI/II, et d'autant plus que la température de croissance est basse. Nous pensons que ce phénomène pourrait être dû soit à un manque de précurseur de

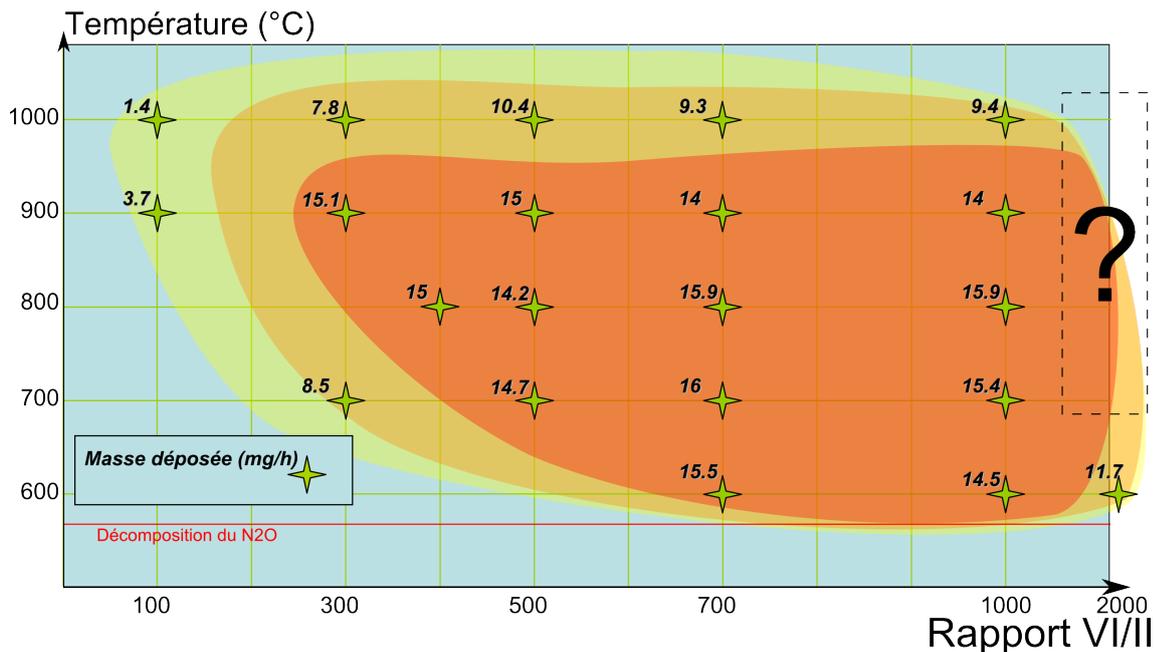
---

4. Ce choix a été fait suite à l'étude de l'influence des différents paramètres présentée ici, mais aussi grâce à l'expérience que nous avons acquise préalablement sur le réacteur EPIGRESS.

5. En jouant sur le  $N_2O$  plutôt que sur le DEZn, on conserve les mêmes quantités de réactif limitant. La contrepartie est la variation de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur.

l'oxygène à la surface du substrat dû à une cinétique de décomposition lente du N<sub>2</sub>O, soit à la formation d'espèces oxydantes peu réactives. En effet, des croissances réalisées dans le cadre d'une autre étude autour de 600°C et sous oxygène montrent qu'il est possible de descendre à des rapports VI/II de quelques unités sans observer de baisse significative sur le taux de dépôt.

- Pour les basses températures, nous sommes limités par la décomposition du N<sub>2</sub>O qui devient effective vers 575°C.



**Figure 2.19** – Cartographie schématique de la masse de ZnO déposée sur un substrat 2'' en fonction de la température et du rapport VI/II.

**Rôle du rapport VI/II et de la température sur la morphologie de croissance :** Nous connaissons à présent la zone où le régime de croissance est stable, et nous pouvons nous intéresser à la morphologie des nanostructures de ZnO dans cette zone. Sur la figure 2.20 sont présentées des images SEM de croissances représentatives des différentes morphologies observées. Nous avons ainsi dressé la cartographie de la morphologie observée en délimitant 4 zones dans l'espace *température-rapport VI/II*. Dans l'ordre, des faibles rapports VI/II aux plus élevés :

- zone 1 : pas ou peu de dépôt. (Voir explication ci dessus)
- zone 2 : formation de nanostructures et de nanofils majoritairement non orientés perpendiculairement par rapport à la surface.
- zone 3 : formation de nanofils majoritairement orientés perpendiculairement à la surface. C'est la zone utile pour les croissances de nanofils pour les applications optoélectroniques.

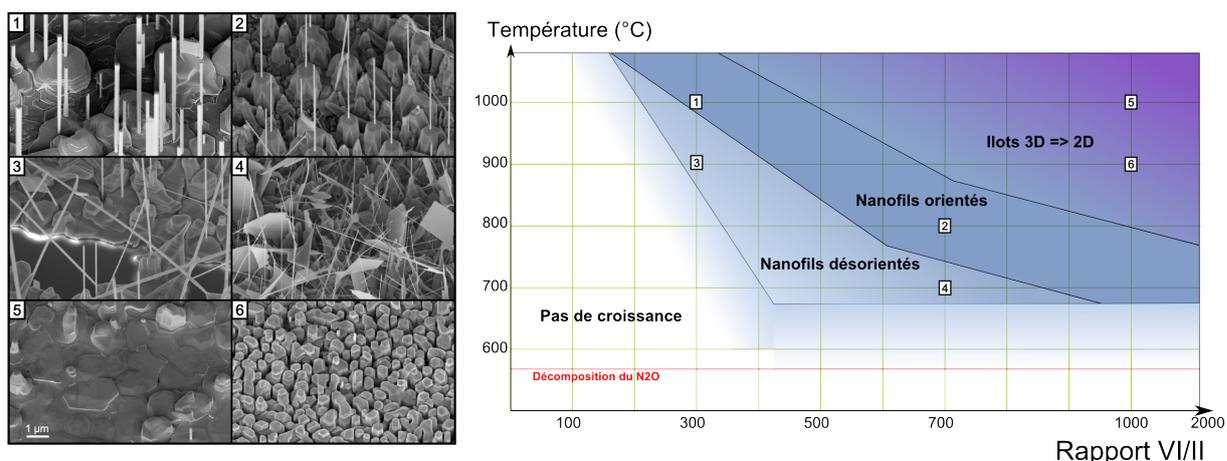
## 2.5 Croissance des nanofils ZnO sur saphir

- zone 4 : formation d'îlots à trois dimensions qui tendent à former une couche coalescée. La réalisation de couches minces de ZnO est rendue possible par l'utilisation de rapports VI/II très élevés, supérieurs à 5000.

Le rôle du rapport VI/II paraît donc essentiel dans la formation des nanostructures et nanofils de ZnO. Ceci signifie que la composition de la phase gazeuse contrôle les vitesses de croissance des surfaces cristallines {0001} et {10-10}, en intervenant directement dans la décomposition des précurseurs et les réactions homogènes ou bien en modifiant les propriétés de ces surfaces. Le fait que la germination soit aussi impactée par le rapport VI/II renforce l'idée d'une modification des propriétés de surface.

Dans la littérature, il est admis que les croissances sur ZnO de polarité Zn conduisent à une morphologie plus lisse que celles réalisées sur polarité O[81], mais peu d'éléments sont disponibles pour l'hétéroépitaxie sur saphir. Cependant, il a été montré qu'il était possible d'inhiber la croissance des surfaces (0001) de nanocristaux de ZnO en la passivant par des ions  $Cl^-$  [82]. Un mécanisme semblable avec l'oxygène conduirait à la saturation des sites des facettes (0001) pour les hauts rapports VI/II, conduisant à une croissance latérale préférentielle des nanostructures.

Cette spécificité n'est pas propre au ZnO puisque des groupes allemand [83] et américain [84] ont montré que la morphologie des croissances de GaN par MBE est très sensible au rapport V/III. Dans ces études, des conditions de croissance riches azote (rapport V/III) tendent à former des surfaces en îlot, facetées et rugueuses, alors que des conditions riche gallium donnent au contraire des surfaces lisses. Les cinétiques de diffusion et d'incorporation des adatoms sont présentées comme étant dépendantes de l'environnement chimique et induiraient alors ces écarts de morphologie.



**Rôle de la pression dans le réacteur :** Dans une gamme de température moyenne pour la croissance par MOVPE où la vitesse de croissance est relativement indépendante de la température, la vitesse de croissance  $V_g$  est généralement limitée par le transport des espèces, quelle que soit la pression de travail. Or la pression est l'une des variables les plus importantes par rapport au transport de matière. Dans le régime considéré, la vitesse de croissance peut être directement décrite à partir du modèle de la couche limite par l'expression :

$$V_g = k \cdot P_{DEZn} \left( \frac{v}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

avec  $P_{DEZn}$  la pression de DEZn dans le flux de gaz entrant dans le réacteur,  $v$  la vitesse des gaz et  $P$  la pression totale du système.

Lorsque l'on se place dans les conditions de croissance permettant de faire des couches minces de ZnO, le fait de travailler à basse pression a tendance à augmenter la vitesse de croissance, mais aussi la rugosité avec la formation de pyramides et de nanofils. Au contraire, à haute pression, la vitesse de croissance chute, et on obtient des surfaces lisses et des surfaces planes (terrasses et plots). Nous supposons que ceci est indirectement lié aux préreactions en phase gazeuse. En effet, les préreactions sont favorisées à haute pression du fait de l'augmentation de la probabilité d'interaction entre les molécules. On a donc consommation de zinc et d'oxygène à part égale mais l'oxygène étant largement majoritaire en condition de croissance 2D, sa consommation relative est négligeable. On a donc diminution de la vitesse de croissance à cause de la diminution de précurseur zinc disponible en surface, mais aussi augmentation du rapport VI/II qui favorise la croissance latérale. Le raisonnement inverse est aussi valable à basse pression. Finalement, une grande partie des effets observés de la pression sur la morphologie des croissances serait due à un changement du rapport VI/II via l'augmentation ou la diminution des préreactions.

## 2.5.2 Rôle des préreactions et du rapport VI/II effectif

On a l'habitude de dire que le rapport VI/II conditionne la morphologie de la croissance. Par exemple, pour obtenir des nanofils, on se place à un rapport VI/II d'environ 500 alors que pour les couches minces, on se place une décade au dessus. Ces très grandes valeurs ont de quoi étonner à première vue. Si effectivement la croissance de ZnO nécessite une telle variation de rapport dans ses flux de précurseurs, c'est soit que la pression partielle d'O<sub>2</sub> modifie les énergies de surface et favorise la croissance, soit qu'une faible proportion de l'oxydant introduit dans le réacteur est effectivement actif ou disponible. La littérature et notre expérience montrent que pour une température donnée, la réactivité du N<sub>2</sub>O est plus faible que celle de l'O<sub>2</sub>. Pourtant, la thermodynamique voudrait qu'à proximité de la surface, on ne considère plus le N<sub>2</sub>O mais l'oxygène, du fait de la décomposition du N<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> à partir de 575 °C environ. Mais il

reste un grand nombre de questions auxquelles il faut répondre : quelle est la cinétique de cette décomposition ? Quel est le gradient de température au dessus du suscepteur ? Combien de temps les gaz passent ils dans la zone  $>600^{\circ}\text{C}$  avant d'être consommés à la surface ou évacués à l'extérieur du réacteur ?

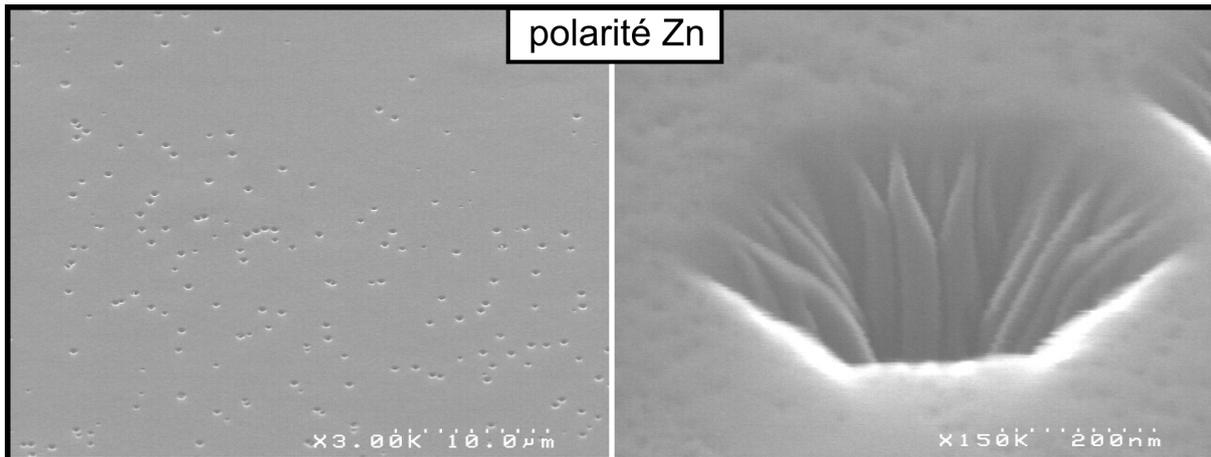
## 2.6 Cas de la croissance sur ZnO

Dans les hétérostructures avec un grand désaccord de paramètre de maille, comme le GaN sur saphir ou le ZnO sur saphir, des buffers déposés à basse température ont permis d'améliorer la qualité de la croissance[85]. La maîtrise de la croissance de nanofils sur couche mince de ZnO est importante, puisqu'elle ouvre la voie à la diminution des coûts de fabrication et à l'augmentation de la surface de croissance via l'utilisation de substrat comme ZnO/Si(111). Du point de vue des mécanismes de la germination, la croissance sur ZnO permet de plus de s'affranchir d'un certain nombre de facteurs qui rendent la compréhension de la germination spontanée sur saphir délicate. En effet, en homoépitaxie, on impose au système une structure cristallographique, et un environnement chimique. Les effets tels que la contrainte, la formation de composés interfaciaux sont donc éliminés. Peuvent cependant se rajouter dans le cas d'un matériau polaire comme le ZnO des effets électrostatiques de surface.

Nous avons donc essayer de faire pousser des nanofils sur les différents types de surfaces de ZnO que nous avons en notre possession à savoir des substrats ZnO commerciaux de Crystec et de Tokyo Dempa, ainsi que des couches minces épitaxiées au laboratoire sur substrats c-saphir. Notre objectif est de mettre en évidence le rôle de la polarité de la surface de croissance dans la germination des nanostructures de ZnO et nous différencierons donc les croissances réalisées sur les surfaces de polarité Zinc, de celles réalisées sur polarité Oxygène.

### 2.6.1 Observation des croissances sur ZnO (0001)

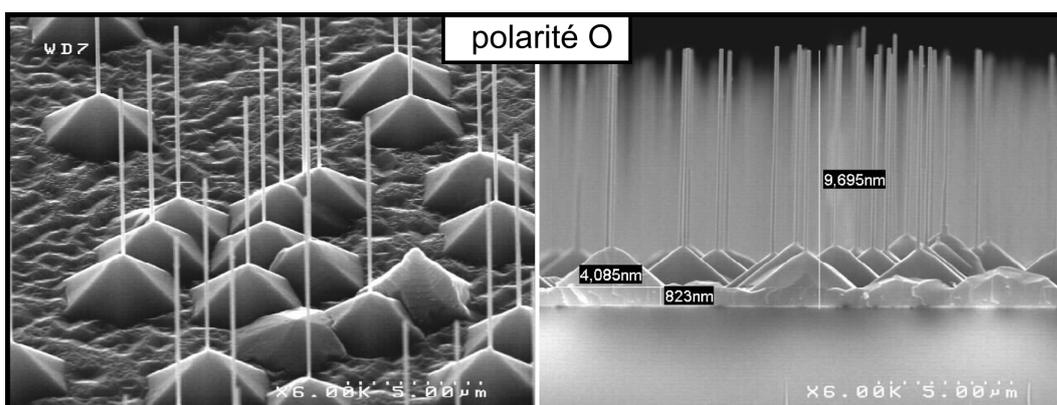
Dans les conditions de croissance sur saphir de type "nanofils" (rapport VI/II = 550, température  $880^{\circ}\text{C}$ ), on obtient sur les surfaces de ZnO (0001) des croissances bidimensionnelles. Ceci est vrai qu'il s'agisse de substrats massifs ou de couches minces sur saphir. Des trous en forme de pyramide hexagonale renversée sont observés à la surface, comme le montre la figure 2.21. Ces trous ne sont pas présents partout mais sont concentrés autour de zones bien délimitées et peuvent être associés à des défauts. Aucune nanostructure n'a été observée pour ces croissances.



**Figure 2.21** – Images MEB d’une croissance en condition ”nanofils” sur un substrat ZnO (0001) Tokyo Dempa. L’image de droite est un grossissement d’un des défauts de la surface.

## 2.6.2 Observation des croissances sur ZnO (000-1)

Les croissances réalisées dans les mêmes conditions sont radicalement différentes lorsqu’elles sont effectuées sur une face oxygène. La figure 2.22 montre que l’on obtient sur des couches minces de ZnO (000-1) sur saphir la formation de nanostructures composées d’une base pyramidale hexagonale très bien définie, et d’un nanofil à son sommet. L’homogénéité en taille et en morphologie de ces nanostructures est aussi bien meilleure que celles épitaxiées directement sur saphir. Ceci peut s’expliquer par une germination monotypique simultanée au début de croissance. Dans la littérature, une morphologie très proche est obtenue par Cao et al. [86] lors de la croissance par PLD de nanofils sur une couche mince de 250 nm de ZnO sur saphir dont la polarité n’est pas précisée.

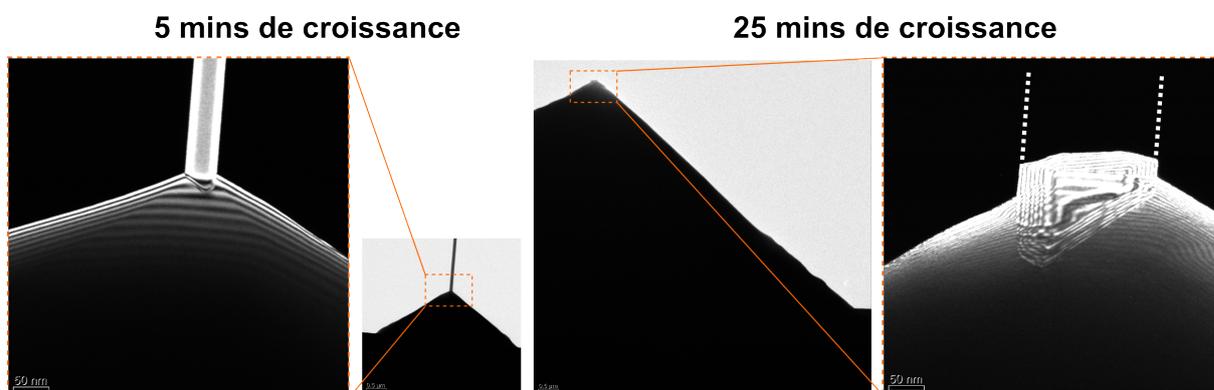


**Figure 2.22** – Images MEB d’une croissance de ZnO en condition ”nanofils” sur une couche mince de ZnO (000-1) hétéroépitaxiée sur saphir.

Une question est apparue de manière récurrente durant nos réflexions sur les mécanismes de germination des nanofils de ZnO sur substrat ZnO de polarité O. Elle concerne l’ordre dans lequel l’îlot et le nanofil se forment. Les études TEM ont permis d’apporter quelques éléments

de réponse, en révélant deux sites de germination. Le premier est situé à l'intérieur de l'îlot, où l'on peut voir les parois d'antiphase de polarité remonter jusqu'à la surface. C'est ce que nous avons déjà observé dans le cas de la croissance sur saphir. Cependant, l'épaisseur des îlots ne nous permet pas d'observer jusqu'à l'interface avec la couche mince. La germination des nanofils a donc débuté dans ce premier cas avant la formation de l'îlot, ou bien sur l'îlot, mais à un stade précoce de croissance de ce dernier.

Le deuxième cas montre la germination des nanofils au sommet de l'îlot pyramidale (cf. figure 2.23). Cette position représente environ 90% des cas observés pour différents temps de croissance (de 5 à 25 minutes) avec des hauteurs d'îlots variant de 2 à 10  $\mu\text{m}$  respectivement. Or, du fait de la croissance de ces îlots, nous devrions au contraire les observer englober le nanofil de plus en plus profondément au fur et à mesure de la croissance. Pour expliquer cela, nous pensons que le défaut que constitue la paroi d'antiphase présent à la base du nanofil est capable (sous certaines conditions) de se déplacer et de rester à proximité du sommet de la pyramide, à l'image du glissement des dislocations dans un cristal. Ceci serait envisageable si l'énergie pour déplacer la paroi d'antiphase du bas du nanofil était plus faible que l'énergie des parois verticales, dont la surface augmente lorsque l'îlot croît autour du nanofil. Ces hypothèses restent évidemment à confirmer.



**Figure 2.23** – Images TEM montrant la position de la base d'un nanofil au sommet de l'îlot après 5 minutes et un autre après 25 minutes de croissance.

### 2.6.3 Mécanismes de germination sur les surfaces polaires du ZnO

L'impact de la polarité de la surface de croissance sur la germination des nanostructures nous renseigne aussi sur les mécanismes qui y sont impliqués. Le schéma de la figure 2.24 résume le déroulement supposé de la croissance sur les deux types de surface :

- Parmi les surfaces polaires, la (0001) est la plus favorable à la croissance [87]. Si cette surface est d'assez bonne qualité cristalline, notamment vis-à-vis de son orientation et de sa mosaïcité, la croissance du ZnO est bidimensionnelle et homogène sur toute la superficie du substrat. Les éventuels défauts tels que les inversions de polarité ne sont pas favorables

à la croissance et conduisent à l'apparition de trous pyramidaux (vitesse de croissance plus faible à partir du défaut).

- La surface de polarité O n'est pas la plus favorable à la croissance [87] et des germes avec des plans (0001) sont susceptibles de se développer au fil des fluctuations de l'incorporation des précurseurs, préférentiellement sur des points chimiquement ou cristallographiquement singuliers. L'incorporation étant favorisée sur les plans (0001), ces structures se développent plus rapidement que la surface (000-1) : des nanofils sont créés. La base des nanofils devient ainsi un site d'incorporation préférentielle (liaisons avec la surface du substrat et le flanc du nanofil) et conduit au développement de la base pyramidale.

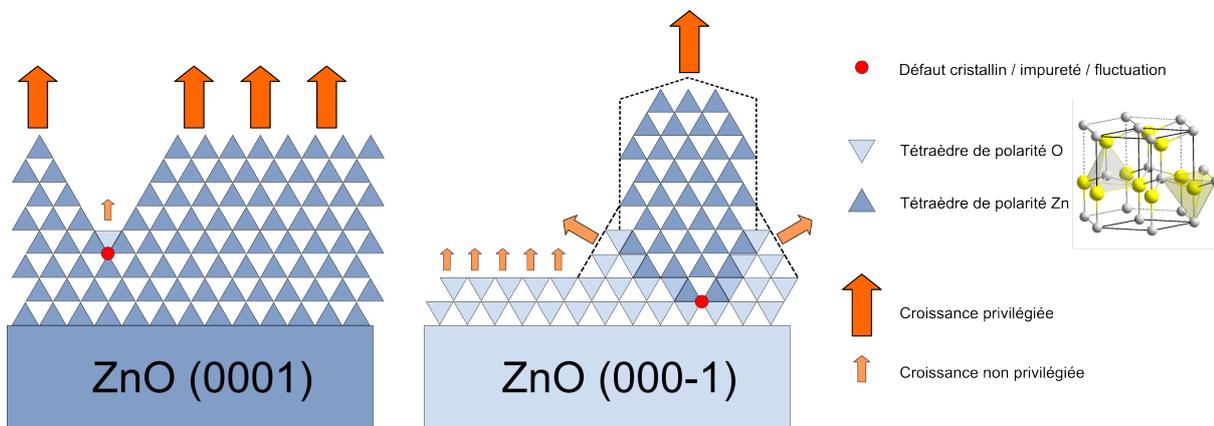


Figure 2.24 – Schéma de l'hypothèse de croissance sur surfaces polaires du ZnO (0001) et (000-1).

## 2.7 Observation de défauts de croissance

Lors des nombreuses croissances réalisées durant cette thèse, il a été possible d'observer un certain nombre de défauts de croissance. Ces défauts sont, pour la plupart, associés à des impuretés en surface, ou bien à des défauts structuraux ou des rayures du substrat<sup>6</sup>. Une analyse de la croissance sur ou autour ces défauts apporte des éléments de réponse sur les mécanismes de croissance ou de germination des nanofils de ZnO.

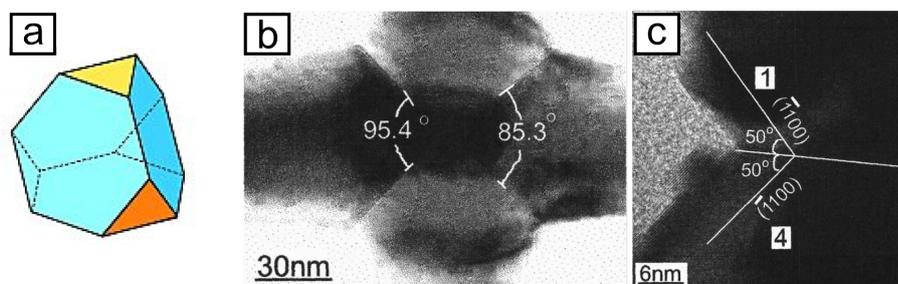
Les images (a) à (d) de la figure 2.26 montrent des défauts de croissance caractéristiques de la présence d'une impureté en surface de substrat. Suivant la nature de l'impureté, celle-ci va jouer le rôle de catalyseur pour l'adsorption et la croissance du ZnO. A cause d'une modification locale de la composition de la phase gazeuse (par exemple par la déplétion du précurseur minoritaire), on peut généralement observer différentes morphologies de croissance décrivant des cercles concentriques autour de l'impureté. En effet, nous avons vu que la morphologie de croissance dépendait des conditions effectives dans la couche limite en surface du substrat. On remarque par ailleurs que de la taille de l'impureté dépend le rayon d'influence vis-à-vis de la

6. Les rayures sont dues au polissage mécano-chimique (CMP) effectué par le fabricant.

croissance. Sur les images (a) et (c) la zone d'influence d'une impureté de taille inférieure au micromètre est de l'ordre de la dizaine de microns, alors qu'elle est de plusieurs centaines de microns pour les plus grosses impuretés comme sur l'image (b). Les distances mises en jeu ici ne permettent pas d'expliquer l'étendue de ces perturbations par des effets de diffusion de surface, mais bien par des modifications de la phase gaz.

Un autre type de "défaut", est représenté sur l'image MEB (e). On y observe une densité importante de nanofils suivant certaines directions à la surface de l'échantillon. Nous analysons ceci comme une germination préférentielle suivant des reliefs cristallographiques plus ou moins importants. Ces observations sont concordantes avec les mécanismes classiques d'adsorption et d'incorporation des espèces en CVD (cf. Chapitre 1).

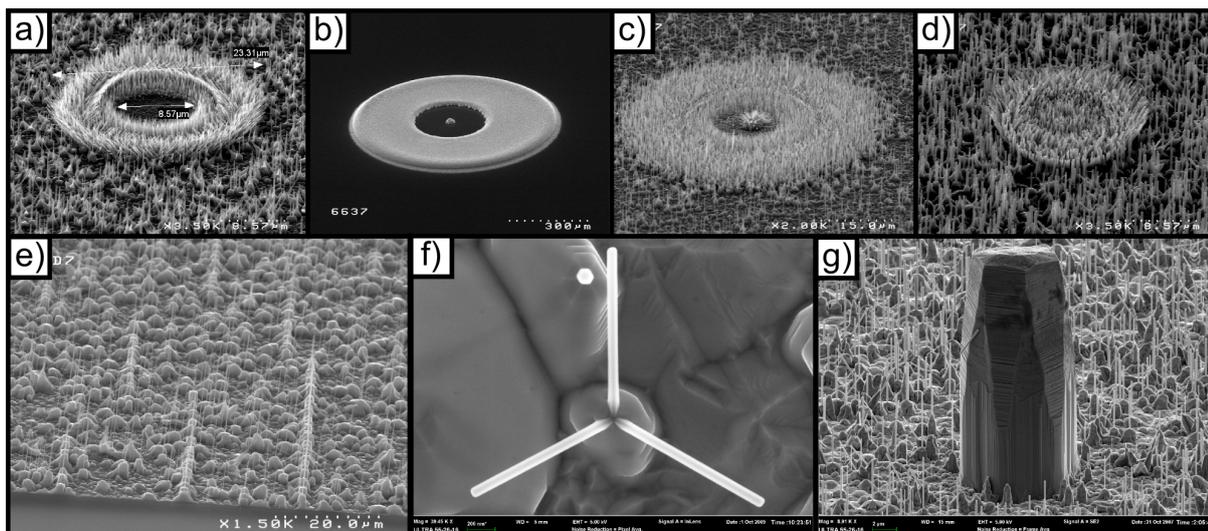
L'image (f) présente un tripode de ZnO, composé de trois nanofils séparés d'un angle de  $109^\circ$ . Différents modèles sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation des tripodes. Shiojiri et Kaito [88] suggèrent la formation de germes métastables zinc blende octaédriques, avec huit facettes  $\langle 111 \rangle$  dont quatre, terminées par des atomes de Zn, permettraient une croissance privilégiée<sup>7</sup>. Iwanaga et al. [76] ont proposé un modèle plus complexe où le germe central octaédrique est formé de huit cristaux pyramidaux avec des mâclages à leurs interfaces. Enfin Ronning et al. [89] ont observé en TEM que la partie centrale de leurs tripodes était constitué d'une structure à quatre grains tétrahédriques avec de nombreux défauts aux interfaces permettant une accommodation des contraintes. Cette structure serait la plus favorable énergétiquement parlant en considérant les énergies des surfaces et des joints de grain.



**Figure 2.25** – a) Schéma d'un cristal octaédrique pouvant servir de germe à la croissance d'un tripode. b) image TEM du centre d'un tripode révélant la présence de quatre grains hexagonaux et c) de l'interface entre deux branches du tripode[89].

La dernière image (g) montre une colonne de ZnO d'environ  $6 \mu\text{m}$  de diamètre, perpendiculaire au substrat. Il est intéressant de noter le changement du facettage de l'hexagone. Il semble étonnant qu'un tel volume de matériau ait pu être produit sans perturber la croissance autour de lui. Nous pensons donc qu'il s'agit d'un microcristal qui serait tombé du réacteur en début de croissance. En effet, d'autres structures similaires mais fortement inclinées et semblant être "posées" sur la surface ont aussi été observées.

7. l'une de ces faces étant en contact avec le substrat.



**Figure 2.26** – Images MEB de défauts de croissance. (a-d) croissance sur impureté, (e) croissance alignée sur ligne cristalline, (f) tripode, (g) macrofil de ZnO.

## 2.8 Propriétés optiques et structurales des nanofils de ZnO

Si les nanofils de ZnO ont présenté un tel intérêt dans la communauté scientifique ces dix dernières années, c'est principalement grâce de leurs très bonnes propriétés optiques. Les propriétés optiques sont fortement corrélées aux propriétés structurales, puisque la présence de défauts cristallins agit comme des centres de recombinaison non radiative et tue la luminescence du matériau. Nous présentons ici les caractérisations structurales (par microscopie électronique en transmission et diffraction de rayons X) et optique (photoluminescence) des croissances spontanées de nanofils de ZnO sur saphir.

### 2.8.1 Relation d'épitaxie ZnO / Saphir

Les relations d'épitaxie les plus fréquemment rencontrée dans la littérature entre le ZnO et le c-saphir sont ZnO[10-10] || saphir[10-10] ( $0^\circ$  de désorientation dans le plan pour un désaccord de paramètre de maille de 31.8%) et ZnO[10-10] || saphir[11-20] ( $30^\circ$  de désorientation dans le plan et 18.4% de désaccord de paramètre de maille). Nous avons cherché à savoir si ces deux relations d'épitaxie pouvaient être à l'origine de la polarité de croissance du ZnO sur le saphir. Le tableau 2.27 regroupe des données de la littérature et nos propres résultats sur la polarité et la désorientation dans le plan de d'hétéroépitaxie de ZnO sur saphir, en fonction des conditions de croissance. Premièrement, aucune corrélation ne peut être faite entre la relation d'épitaxie et la polarité puisqu'on trouve tous les cas de figure possibles. Le ZnO sur saphir étant relaxé dans tous les cas, il n'est pas non plus possible de faire un lien avec l'effet de la contrainte sur l'obtention d'une certaine polarité. Deuxièmement, la rotation dans le plan peut être modifiée

## 2.8 Propriétés optiques et structurales des nanofils de ZnO

en changeant les conditions de croissance comme la quantité de DEZn durant la croissance, ou bien encore en introduisant le précurseur oxygène avant ou après le précurseur zinc.

Aucun lien évident n'a non plus été observé entre la température de croissance et la polarité. Pour les croissances réalisées au LETI sur les bâtis Epigress et Aixtron, une haute température (950 et 1005 °C) permet la formation de couche mince de polarité oxygène (-c), alors que les croissances à 520°C donne une polarité zinc (+c). Cependant le précurseur oxygène est différent dans ces deux gammes de température, et il devient alors difficile de conclure.

Les croissances en condition "nanofils", à une température intermédiaire de 800°C, présentent un mixte des deux polarités (+c pour les nanofils, -c pour la couche de mouillage et les îlots). Mais cette observation ne permet pas non plus de conclure car il est possible d'inhiber la croissance des nanofils en conservant la même température et en augmentant le rapport VI/II.

| Ref  | Synthèse | Precurseurs | Gaz porteur | T (°C)  | Désorientation dans le plan | Polarité | Informations complémentaires           |
|------|----------|-------------|-------------|---------|-----------------------------|----------|--|
| [67] | MOCVD    | DEZn, O2    | N2          |         | 30°                         | +c       | Faible flux de DEZn                    |
|      |          |             |             |         | 0° et 30°                   | +c       | Flux de DEZn intermediaire             |
|      |          |             |             |         | 0°                          | +c       | Flux de DEZn élevé                     |
| [68] | MOCVD    | DEZn, O2    | N2          | 475     | 0°                          | +c       | O2 introduit après début de croissance |
|      |          |             |             | 475     | 30°                         | +c       | O2 introduit avant la croissance       |
| [90] | MOCVD    | DEZn, O2    | N2          | 200-500 | 0° et 30°                   |          | O2 + N2 en début de croissance         |
| [91] | L MBE    | ZnO, O2     |             | < 450   | 30°                         |          |  |
|      |          |             |             | > 500   | 0° et 30°                   |          |  |
| [92] | PLD      | ZnO, O2     |             | 700     | 0° et 30°                   |          | 30° >> 0° avec la croissance           |
|      |          |             |             | 800     | 30                          |          |  |
| CEA  | MOCVD    | DEZn, N2O   | N2          | 950     | 0°                          | -c       | Croissance 2D Epigress                 |
| CEA  | MOCVD    | DEZn, N2O   | N2          | 800     | 30°                         | +c / -c  | Croissance NFs Epigress                |
| CEA  | MOCVD    | DEZn, N2O   | N2          | 1005    | 0°                          | -c       | Croissance 2D HT Aixtron               |
| CEA  | MOCVD    | DEZn, ButOH | N2          | 520     | 0°                          | +c       | Croissance 2D BT+HT Aixtron            |

**Figure 2.27** – Comparaison entre les conditions de croissance, la polarité et la rotation dans le plan du ZnO par rapport au saphir. Les quatres lignes en bas du tableau concernent des croissances réalisées au laboratoire.

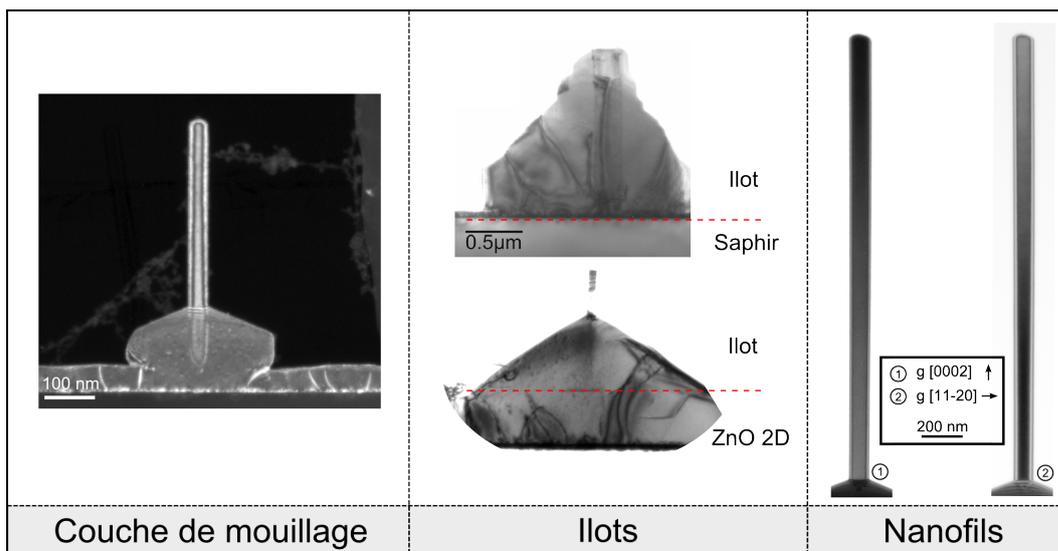
### 2.8.2 Propriétés structurales

#### Microscopie électronique en transmission

Le MET a été utilisé pour révéler l'existence de défauts dans les différentes structures de nanofils ZnO réalisées sur substrat saphir. Le grand désaccord de paramètre de maille entre ces

deux matériaux fait que le ZnO est toujours relaxé sur le saphir. On observe donc la formation de dislocations qui partent depuis l'interface ZnO/saphir et traversent la couche de mouillage. Nous avons pu observer (figure 2.28) que grâce à la croissance latérale dans les îlots, la plupart des dislocations se courbent soit à l'interface couche de mouillage / îlot, soit à l'intérieur de l'îlot, et tendent à rejoindre les faces latérales. Ces mécanismes de relaxation plastique des contraintes par les surfaces existent et sont bien documentés pour d'autres matériaux comme le GaN [93] [94]. Elles permettent d'obtenir des croissances colonaires coalescées avec une densité de dislocations réduite.

Par contre, aucune dislocation ni faute d'empilement n'ont été observées dans les nanofils de ZnO que nous avons réalisés, comme l'atteste les deux images TEM de la figure 2.28 présent en condition de diffraction pour les deux axes de zones [0002] et [11-20]. La grande énergie de formation de fautes d'empilement dans le ZnO ainsi que le grand ratio surface sur volume des nanofils, qui permet la relaxation des contraintes par les surfaces, expliquent cette absence de défauts [95] [96].

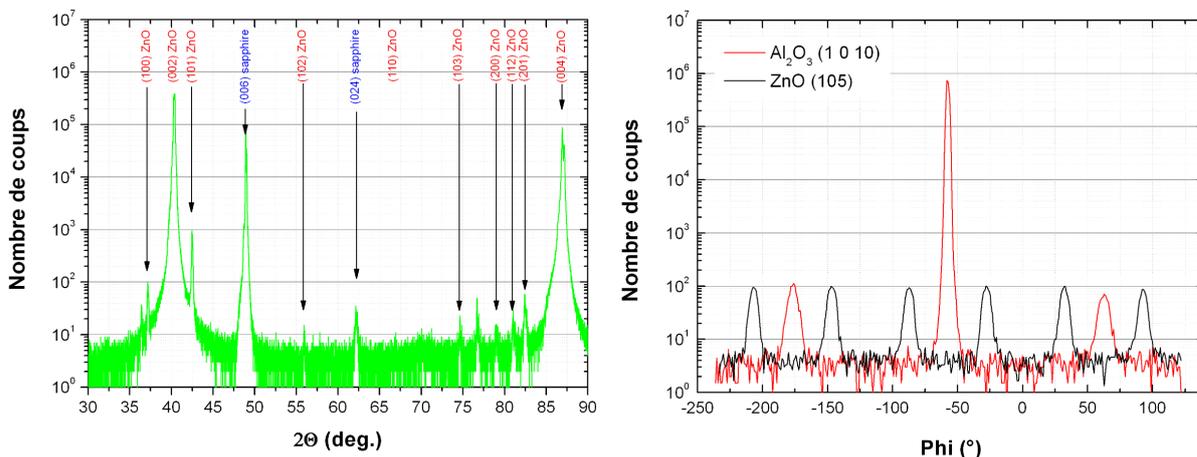


**Figure 2.28** – A gauche : Observation TEM d'une coupe d'un îlot avec nanofils et de la couche de mouillage à l'interface avec le saphir. Les dislocations sont visibles dans la couche de mouillage. Au centre, image TEM d'îlots avec des dislocations qui se courbent et qui débouchent vers les cotés. A droite : Les nanofils ne présentent pas de défauts structuraux étendus comme l'illustre ces images STEM en champs clair.

### Diffraction de rayons X

La détermination de la relation d'épitaxie des croissances de nanofils de ZnO sur saphir a été effectuée par diffraction de rayons X. Sur la figure 2.29 deux diffractogrammes sont présentés. Le premier a été réalisé suivant la direction [001] du saphir dans le montage standard dit de Bragg-Brentano (ou  $\theta - 2\theta$ ). L'indexation des principaux pics par les réflexions (006) du saphir ainsi que (002) et (004) du ZnO indique une croissance majoritaire selon l'axe c.

Le second est un phi-scan des raies asymétriques (1010) du saphir et (105) du ZnO. Dans ce diffractogramme, les réflexions du saphir présentent une symétrie 3, alors qu'elle est de 6 pour celles du ZnO<sup>8</sup>. L'écart de 30° entre ces réflexions permet de renseigner sur l'orientation dans le plan et ainsi de conclure sur la relation d'épitaxie ZnO[10-10] || saphir[11-20], où les deux mailles cristallines, orientés suivant l'axe c, présentent une rotation du plan basal de 30°.



**Figure 2.29** – A gauche : diffractogramme  $\theta - 2\theta$  d'une croissance de nanofils de ZnO sur substrat de saphir. L'indexation des pics montre que les plans (0001) du ZnO sont majoritairement coplanaires aux plans (0001) du saphir. A droite : phi scan des raies de diffraction asymétriques (1010) du saphir et (105) du ZnO. Un décalage de 30° entre la position de ces pics est observé et témoigne de la rotation dans le plan de la structure cristalline du ZnO par rapport au saphir.

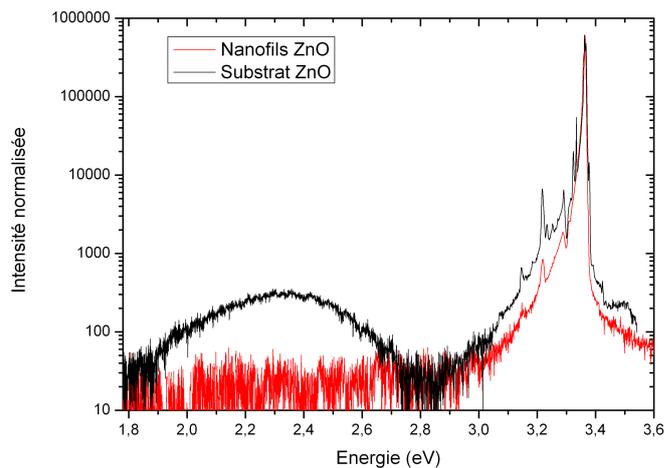
### 2.8.3 Propriétés optiques

Une des particularités des nanofils de ZnO est leur intensité de photoluminescence particulièrement élevée. Il est surprenant de constater que nous sommes, lors des caractérisations optiques du matériau, souvent confrontés à la saturation du détecteur, là où pour des échantillons d'autres matériaux comme les nanofils de GaN, une maximisation de l'intensité est recherchée. Cette observation bien que purement qualitative, met en évidence la bonne qualité du matériau et sa bonne efficacité d'émission optique.

Les comparaisons de l'intensité d'émission du bord de bande entre les nanofils et la couche 2D coalescée montrent un fort avantage pour les nanofils. Cette forte intensité est aussi mesurée avec des nanofils dispersés et lorsque la luminescence est collectée perpendiculairement à l'axe des nanofils, ce qui écarte l'hypothèse du seul effet du guidage optique, favorable à l'extraction de lumière. On peut donc imputer les excellentes intensités de photoluminescence à la meilleure qualité cristalline des nanofils en comparaison des autres types de morphologies de croissance (2D et 3D), ce qui rejoint l'étude de l'absence de défauts cristallins précédente. De plus, la

8. Cette symétrie résulte probablement de relations de môle entre les différents cristaux de ZnO

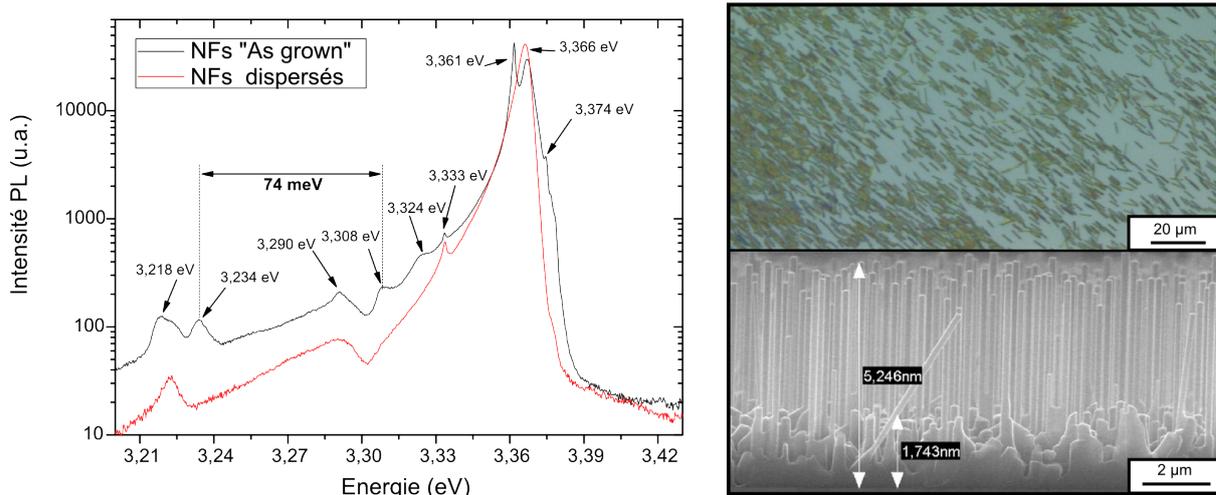
bande d'émission dans le visible, souvent appelée bande de défauts ou bande verte du fait de son émission centrée sur 2.3 eV (540 nm), mesurée sur les spectres de PL des substrats ZnO Tokyo Dempa de la figure 2.30, est absente des spectres des champs de nanofils. L'origine de cette émission reste controversée et serait due soit aux lacunes de zinc soit aux lacunes d'oxygène présentes dans le matériau. L'absence d'une telle émission est concordante avec une bonne stoechiométrie du matériau, et plus généralement, une bonne qualité cristalline.



**Figure 2.30** – Comparaison des spectres de photoluminescence à 4K d'un échantillon de nanofils de ZnO (en rouge) et d'un substrat massif de ZnO (en noir).

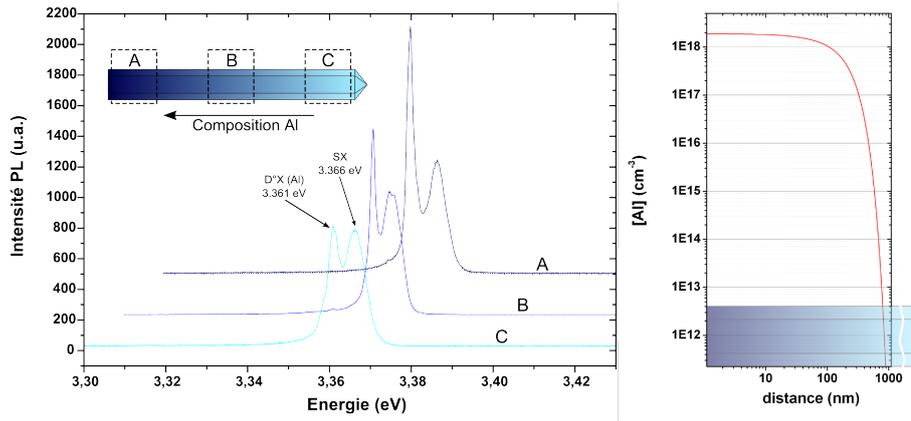
Si les propriétés optiques des nanofils diffèrent de celles des autres structures de ZnO présentes à la surface de l'échantillon, il est important de pouvoir isoler ces différents objets. C'est la raison pour laquelle les études optiques menées dans cette thèse ont été réalisées la plupart du temps sur nanofils dispersés sur substrat de silicium <111> conducteur<sup>9</sup>. La figure 2.31 présente une comparaison de deux spectres d'un même échantillon de nanofils, la première mesure a été effectuée sur le champ de nanofils "as grown", alors que la seconde sur des nanofils dispersés sur silicium. Bien que le volume de matériau excité soit fortement réduit, la forte intensité de photoluminescence des nanofils ZnO permet l'acquisition des spectres dans de bonnes conditions. On remarque notamment que l'émission des pics à 3.361 eV (exciton lié à l'aluminium neutre), 3.308 eV et 3.234 eV provient de la contribution de la couche 2D et des nanostructures 3D présentes à la base des nanofils.

9. Afin de faciliter les évacuations de charges lors des caractérisation en cathodoluminescence, sous faisceau d'électron.



**Figure 2.31** – Comparaison des spectres de photoluminescence à 4K du bord de bande de nanofils de ZnO sur substrat saphir (courbe en noir), et dispersés sur silicium (courbe en rouge). Les images de microscopie optique et électronique montrent la densité en nanofils de ZnO de chacune des préparations.

Si l'attribution du pic à 3.361 eV est effectivement l'émission de l'exciton lié à l'aluminium, cela signifie que la concentration d'aluminium dans les nanofils est beaucoup plus faible que dans les nanostructures se trouvant proches de l'interface avec le saphir. Une autre preuve de la plus faible proportion d'aluminium dans les nanofils est apporté par une étude menée en micro-photoluminescence sur des nanofils long ( $\sim 8 \mu\text{m}$ ) dont le spectre présente à la fois le pic à 3.361 eV et celui à 3.366 eV (cf. figure 2.32). Nous avons excité les deux extrémités et la région centrale pour suivre l'intensité respective de ces deux contributions. Le rapport d'intensité entre le pic attribué aux excitons et celui lié à l'aluminium décroît lorsqu'on se déplace le long du nanofils. La visualisation du nanofils à travers l'objectif du microscope du banc de  $\mu\text{PL}$  ne permet pas d'identifier le sommet de la base du nanofil, mais la diffusion de l'Al depuis le substrat voudrait que la zone C corresponde au sommet du nanofil. La croissance des nanofils étant rapide dans la direction [0001], on conçoit aisément que, s'éloignant du réservoir d'aluminium que constitue le saphir, la concentration en Al décroisse avec la hauteur dans le nanofil. Un calcul du profil de diffusion dans le nanofils avec une concentration de saturation ( $1.91 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) et un coefficient de diffusion ( $5.61 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) déterminés expérimentalement par S. Brochen (en thèse au CEA, sur le dopage et la caractérisation électrique du ZnO) sur des couches minces polycristallines de ZnO épitaxiées sur saphir est présenté sur la figure 2.32. Ce calcul montrent que la concentration atteint  $1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$  à 700 nm de l'interface avec le saphir. Cette valeur est sans doute plus faible que dans le cas des nanofils du fait de leur monocristallinité et de leur géométrie pouvant favoriser la diffusion par les surfaces. Cette information peut être capitale dans l'étude sur le dopage p. En effet, l'aluminium étant un donneur, il augmente la quantité de porteurs résiduels de type n et agit en compensation des accepteurs. Cette particularité pourrait expliquer les bons résultats de dopage de type p et d'électroluminescence obtenu au laboratoire sur des champs de nanofils dopés par diffusion avec l'arsenic ou le phosphore.



**Figure 2.32** – A gauche : spectres de micro-photoluminescence d'un nanofil unique excité à trois positions (A,B,C) montrant l'évolution du rapport d'intensité entre l'émission de la SX et de la D°X(Al). A droite : profil de diffusion de l'aluminium dans le ZnO simulé à partir de données expérimentales dans les couches minces épitaxiées sur saphir.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré et étudié la croissance spontanée des nanofils de ZnO par MOVPE sur saphir (0001) ainsi que sur substrats de ZnO (000-1). Les nanofils sont alignés perpendiculairement au substrat et sont accompagnés d'îlots. Une couche de mouillage continue est présente sur toute la surface du substrat, et celle-ci se forme par coalescence granulaire au début de la croissance.

La polarité de la croissance a été déterminée par diffraction électronique sous faisceau convergent. La couche de mouillage et les îlots présentent une polarité -c, alors que les nanofils, présent sur certains îlots, sont de polarité +c.

Deux mécanismes de germination des nanofils ont été observés. Le premier sur les échantillons hétéroépitaxiés, à l'interface avec le saphir. Le second a été observé au sommet des îlots dans les croissances sur les substrats ou les couches minces de ZnO de polarité -c. Un déplacement du joint d'inversion de domaine est proposé pour expliquer nos observations.

La morphologie des nanostructures est fixée dès les premières secondes de la croissance. Celle-ci varie fortement en fonction des conditions de croissance. La température et le rapport VI/II permettent notamment de contrôler la germination ainsi que le facteur de forme des nanofils. A 800°C, un rapport VI/II compris entre 500 et 1000 permet la croissance des nanofils. Au dessus, la germination est inhibée. Dans la gamme de croissance des nanofils, une augmentation du rapport VI/II permet d'en diminuer le facteur de forme.

Les images TEM ont révélé la présence de dislocations montantes dans le matériau épitaxié, due au désaccord de paramètre de maille entre le ZnO et le saphir. Ces dislocations sont visibles dans la couche de mouillage, ainsi que dans les îlots dans une moindre mesure. L'élimination des dislocations par leur courbure à la surface de la couche de mouillage et sur les parois des îlots est aussi observée. En revanche, aucune dislocation n'est observée dans les nanofils.

Les mesures de photoluminescence effectuées sur des nanofils dispersés montrent une émission excitonique intense ainsi que l'absence de bande de défauts. Ces résultats sont en lien avec les bonnes propriétés structurales du matériau.



## Heterostructures à base de NFs de ZnO

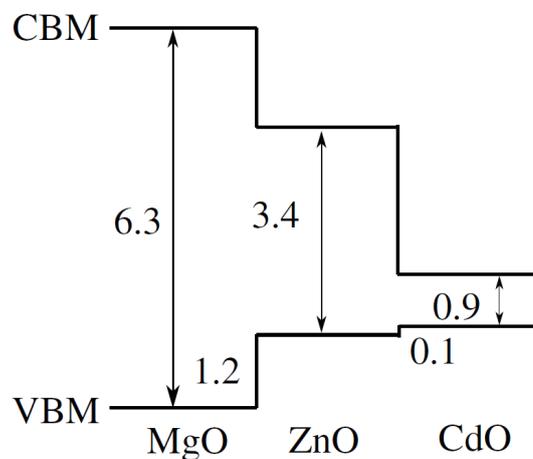
### Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Etat de l'art</b> . . . . .   | <b>95</b>  |
| 3.1.1      | Hétérostructures radiales et axiales . . . . .                         | 95         |
| 3.1.2      | L'alliage ZnMgO . . . . .  | 97         |
| <b>3.2</b> | <b>Hétérostructure simple ZnO/ZnMgO</b> . . . . .                      | <b>101</b> |
| 3.2.1      | Croissance de structure coeur-coquilles ZnO/ZnMgO . . . . .            | 101        |
| 3.2.2      | Propriétés optiques des structures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO . . . . . | 104        |
| <b>3.3</b> | <b>Puits quantiques ZnO/ZnMgO</b> . . . . .                            | <b>107</b> |
| 3.3.1      | Réalisation de puits quantiques en structure coeur-coquilles . . . . . | 108        |
| 3.3.2      | Variation de l'épaisseur des puits . . . . .                           | 110        |
| 3.3.3      | Variation de la composition des barrières . . . . .                    | 113        |

---

Un point crucial dans la conception de dispositifs optoélectroniques est la maîtrise de l'ingénierie de bandes interdites (ou "bandgap engineering") qui permet de réaliser des barrières et des puits quantiques efficaces dans des hétérostructures. Elle consiste entre autre, en la modulation de l'énergie de la bande interdite d'un alliage par la variation de la composition de ses différents éléments. Dans le cas du ZnO, l'obtention d'une énergie de bande interdite plus grande peut être obtenue avec alliage au MgO (et au BeO, bien que plus marginalement utilisé) alors qu'une énergie plus faible est obtenue avec l'alliage au CdO. Pour les applications optoélectroniques dans l'U.V., une forte énergie de recombinaison est souhaitée et peut être obtenue grâce à des hétérostructures ZnO/ZnMgO.



**Figure 3.1** – Décalages de bandes calculés aux interfaces MgO/ZnO et ZnO/CdO en structure wurtzite [97]. Les valeurs sont données en eV.

## 3.1 Etat de l'art

### 3.1.1 Hétérostructures radiales et axiales

Il est possible de réaliser la zone active d'un dispositif électroluminescent, c'est à dire une hétérostructure à base de puits quantiques, soit axialement avec des interfaces sur des sections perpendiculaires à l'axe du nanofil, soit radialement, avec des puits quantiques formant une coquille tout autour du nanofil. Ce choix est très important puisqu'il conditionne la surface effective d'émission, les propriétés physiques d'émission dues à l'anisotropie du matériau, le mode et le rendement d'extraction de la lumière, ainsi que la prise des contacts et l'intégration des nanofils dans le dispositif.

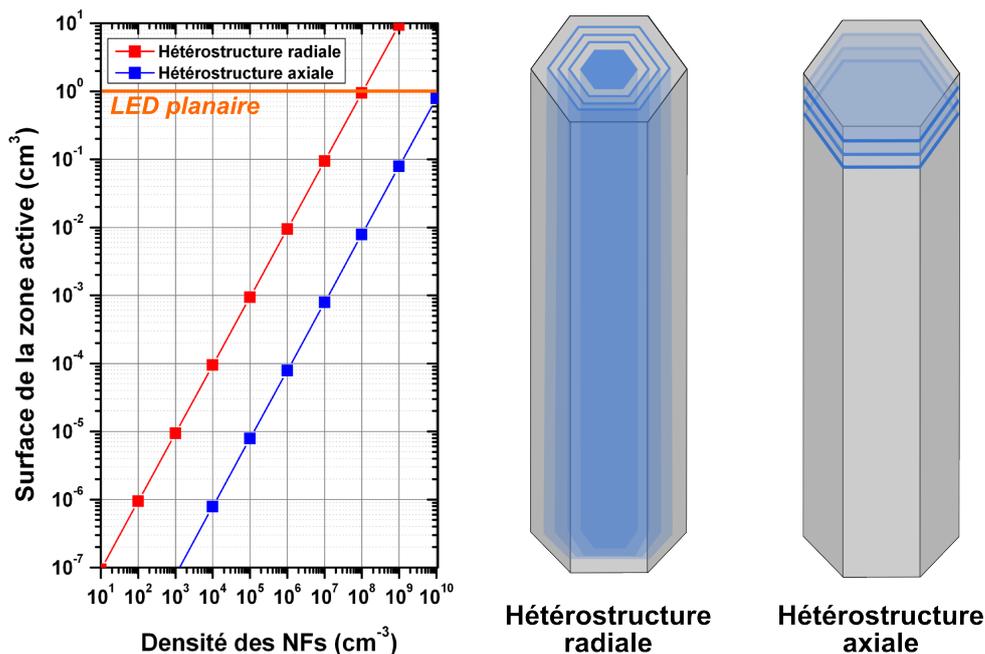
La figure 3.2 compare la surface d'émission des nanofils à puits quantiques radiaux et axiaux en fonction de leur densité. En considérant des nanostructures de 100 nm de diamètre et de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur et que l'émission se fait sur toute la surface latérale, leur densité doit être supérieure à  $10^8 \text{cm}^{-3}$  pour obtenir un gain par rapport à la technologie planaire en terme de surface effective de la zone d'émission. Cette densité correspond à un espacement moyen des nanostructures de 1  $\mu\text{m}$  ce qui est proche des densités obtenues dans nos croissances spontanées sur saphir. Cette densité doit être augmentée de plus de deux ordres de grandeur pour obtenir la même surface effective dans le cas des structures axiales. A contrario, l'argument selon lequel la géométrie des nanofils de faible diamètre permet de relaxer les contraintes des hétérostructures n'est vrai que dans le cas des structures axiales [98].

Anne line Henneghien [45]<sup>1</sup> a travaillé sur l'efficacité d'émission et d'extraction des différents types d'hétérostructures. En prenant en compte les différents paramètres tels que le couplage aux modes guidés et aux modes de galeries<sup>2</sup>, ce travail à pointé du doigt les points suivant :

- Les structures axiales facilitent l'extraction de la lumière par guidage, à condition de choisir un diamètre adapté.
- Les structures radiales favorisent l'émission de lumière sur les bords des nanofils et les modes de galerie peuvent fortement renforcer l'émission à condition de choisir un rayon de résonance et de placer les puits quantiques à une certaine distance du centre de la structure.
- L'environnement autour des nanofils, qui dépend des choix de la technique d'intégration et de la prise de contact peut fortement influencer ces paramètres, et il est alors très complexe de conclure sur la structure donnant les meilleures performances.

1. thèse sur la simulation de l'émission et l'extraction de la lumière dans les nanofils

2. Les modes de galeries sont des résonances dues à des interférences constructives de l'onde électromagnétique dans la section de la nanostructure

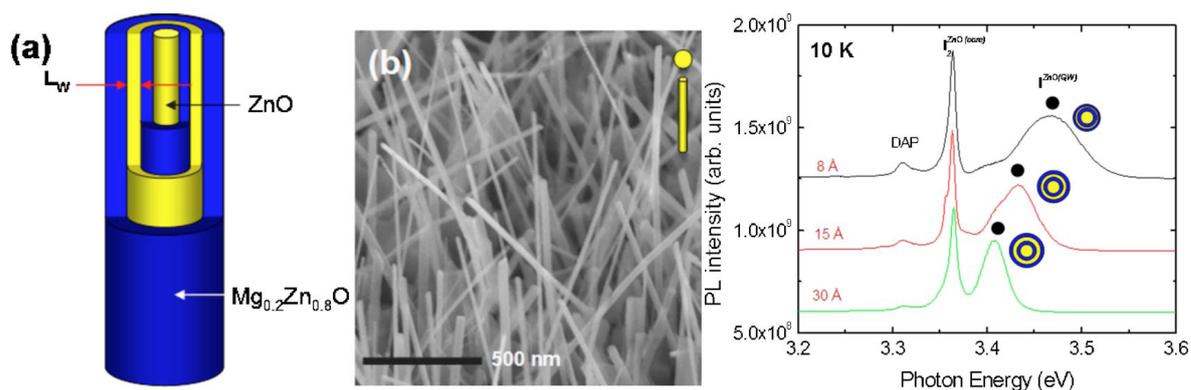


**Figure 3.2** – Comparaison de la surface de la zone active dans le cas des hétérostructures axiales et radiales pour des nanofils de 100 nm de diamètre et 3µm de hauteur. La valeur de la structure planaire est atteinte pour environ  $10^8 \text{cm}^{-2}$  hétérostructures radiales par centimètre carré.

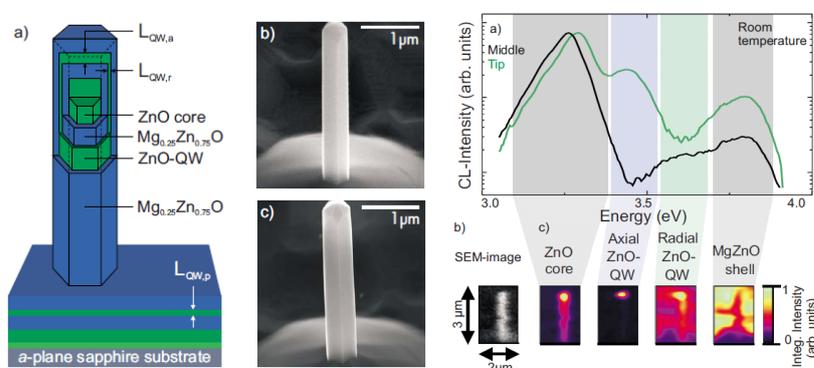
Au final, il est très délicat de conclure sur les performances qu’il sera possible d’atteindre avec ces structures, mais les hétérostructures radiales conservent pour elles l’avantage d’une grande surface de zone active. C’est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler sur la croissance radiale du ZnMgO et sur la formation de structures ”coeur-coquilles”.

La réalisation de puits quantiques radiaux de ZnO dans une hétérostructure radiale ZnO/ZnMgO par MOCVD a été démontrée par l’équipe de Yi à partir de 2006[99]. Le DEZn, l’ $O_2$  et le  $CP_2Mg$  ont été utilisés pour la croissance sans catalyseur sur silicium à 800°C. Dans cette étude, le groupe présente le contrôle de l’émission des puits quantiques en jouant sur l’épaisseur de ces derniers. La composition du magnésium a été mesurée à 20 %. La taille du coeur obtenu varie de 8 à 70 nm. Cette équipe est la seule à avoir publié des résultats probants sur la réalisation de telles structures par MOCVD. Néanmoins, la croissance des nanofils sur silicium, non alignés et avec des diamètres variant fortement est un frein pour la prise des contacts en vue de leur utilisation dans un dispositif électroluminescent. De plus, à notre connaissance, aucune étude structurale n’a été menée pour observer la qualité et la régularité des interfaces ZnO/ZnMgO dans ce type de structure.

Des structures similaires, présentées figure 3.4, ont été obtenues par Lange et al. [100] en croissance PLD sur a-saphir avec un buffer de ZnO de 250 nm. La concentration du ZnMgO des barrières est de 25 % environ. Il a été observé dans ces structures une décroissance de la luminescence (des puits et du bord de bande, en part égale) en descendant le long du nanofils. Cet effet est attribué à une meilleure extraction de la lumière au sommet, par effet de guidage ou



**Figure 3.3** – Image SEM de structures coaxiales à puits quantiques ZnO/Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>O . Les spectres de PL présentent l'émission de ces structures pour des épaisseurs de puits de 8, 15 et 30 Angstrom [99].



**Figure 3.4** – A gauche : Schéma de la structure ZnO/ZnMgO réalisée par PLD sur des nanofils de ZnO verticaux.

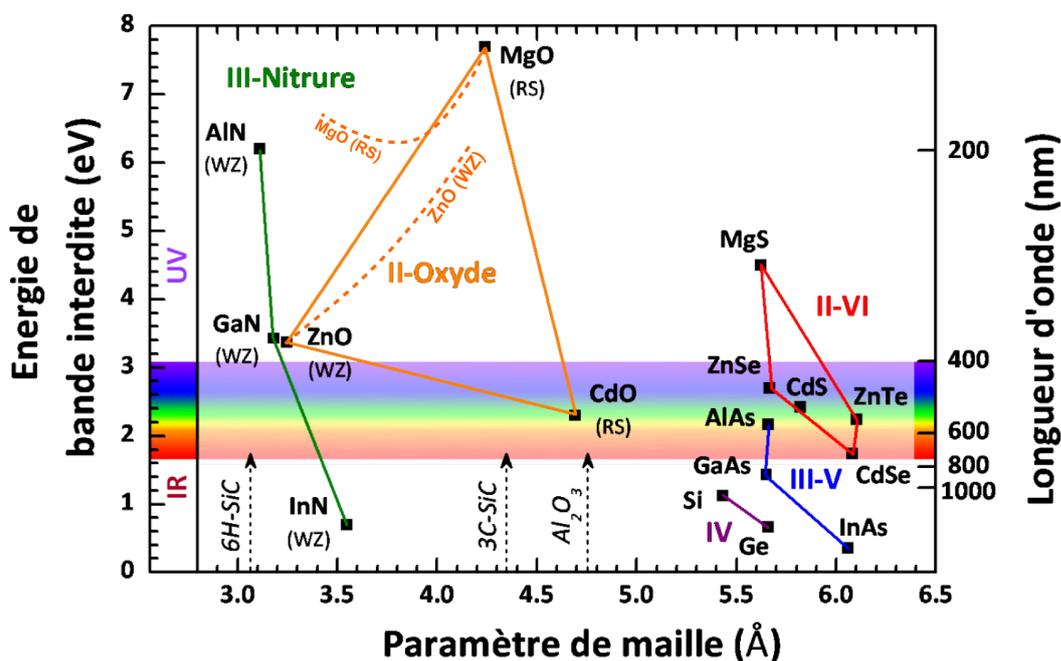
Au centre : Image SEM à 45°C du même nanofil avant et après dépôt de l'hétérostructure MgZnO/ZnO-QW. A droite : Spectres CL à température ambiante mesurée sur le sommet et au milieu du nanofil. Des cartographies de l'intensité intégrée sur plusieurs bandes spectrales sont aussi présentées [100].

bien par une meilleure efficacité quantique dans cette zone. Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la limite de cette réalisation provient de la technique de croissance utilisée qui oblige à avoir de faible densité de nanofils, ici  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ , et qui compromet le gain attendu grâce aux grandes surfaces effectives des nanofils.

### 3.1.2 L'alliage ZnMgO

La substitution d'atomes de Zn dans la maille de ZnO par des atomes de Mg entraîne localement une variation des paramètres de maille. Cette variation, si elle est linéaire (comme c'est souvent le cas) avec la proportion d'atomes en substitution, obéit à la loi de Vegard. La valeur de la bande interdite de l'alliage qui suit cette même tendance (avec cependant une courbure par rapport à la linéarité) peut être calculée à l'aide de loi suivante :

$$E_g(x) = (1-x)E_{\text{ZnO}} + xE_{\text{MgO}} - bx(1-x)$$

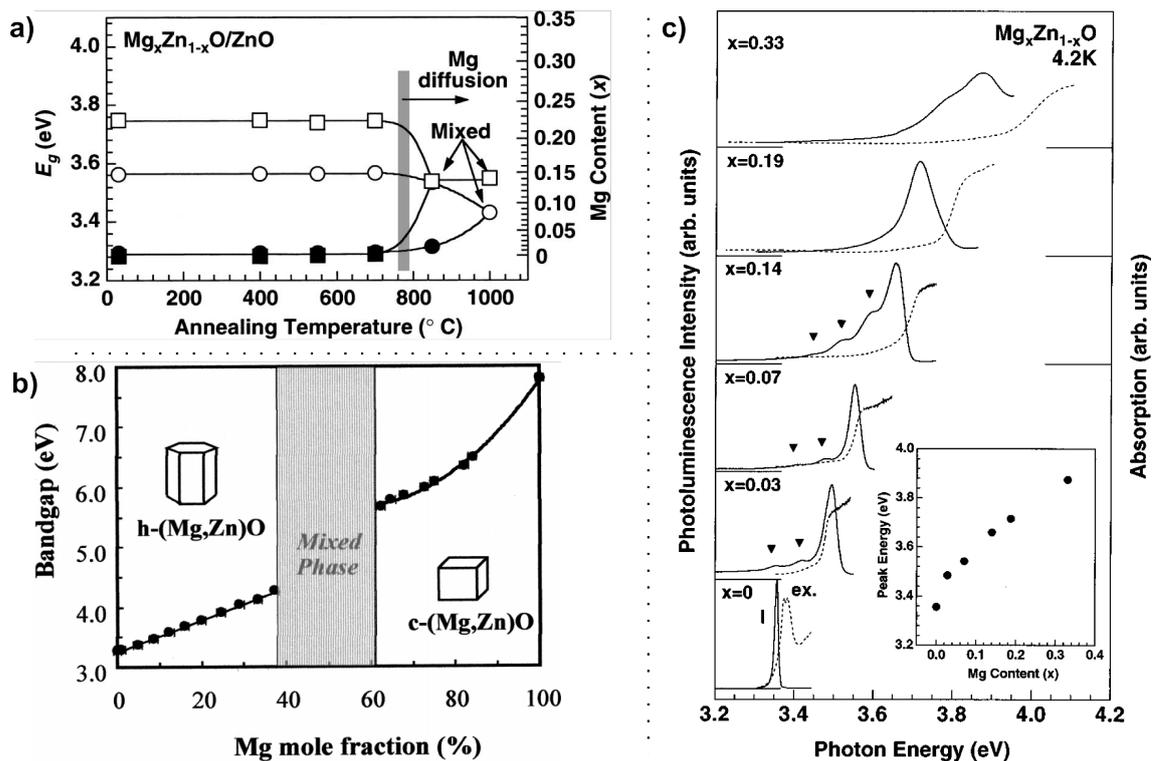


**Figure 3.5** – Energie de la bande interdite du semiconducteur en fonction du paramètre de maille dans le plan des principaux alliages de l'optoélectronique. En pointillet, le tracé du domaine d'existence du ZnMgO en phase cubique (rock salt) et en phase wurtzite selon [2].

ou  $b$  est le paramètre de courbure (bowing parameter) qui dépend entre autre de la différence d'électronégativité des deux composés de l'alliage, ici ZnO et MgO.

Pour comparaison, les dispositifs actuels à base de nitrides, réalisent leur ingénierie de bandes interdites avec le GaN, l'AlN et l'InN. Une des principales différences avec les nitrides est que le MgO et CdO (Rocksalt) ne sont pas de la même structure cristallographique que le ZnO (Wurtzite). Ceci implique que la loi de Vegard et la loi sur l'énergie de la bande interdite ne sont valables que pour une certaine plage de composition de l'alliage.

**Composition des alliages  $Mg_xZn_{1-x}O$**  Les calculs thermodynamiques et les diagrammes de phase réalisés par Segnit et al. [101] montrent que la saturation du MgO dans le ZnO (donc en structure WZ) est atteinte dès 4% atomique. Or les résultats expérimentaux montrent qu'il est possible d'obtenir des alliages métastables jusqu'à des concentrations en Mg de 33% à 43% suivant les méthodes de croissance. Les croissances réalisées par Ohtomo et al. [102] par PLD, sur (0001) saphir à 600°C, montrent qu'au delà de 33%, une ségrégation à lieu avec la formation de précipités de MgO. L'émission de photoluminescence de l'alliage est alors de 3.87 eV. L'énergie de la bande interdite, mesurée par transmission est de 3.99 eV, sans doute à cause de fluctuations de composition de l'alliage, localement plus élevée. On obtient donc un décalage par rapport à l'énergie de transition dans la bande interdite du ZnO (bandgap offset) de



**Figure 3.6** – a) Observation de la diffusion dans des hétérostructures planaires en fonction de la température. Les ronds correspondent à une hétérostructure  $ZnO/Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ . Les carrés correspondent à une hétérostructures  $ZnO/Mg_{0.23}Zn_{0.77}O$ . La diffusion du magnésium débute par la bande grise verticale entre 700°C et 800°C pour les deux échantillons (représentés par la bande grise verticale). [103]

b) Variation de la composition du  $Mg_xZn_{1-x}O$  et phases cristallines correspondantes. La zone centrale est biphasique et ne présente pas de valeur de bande interdite définie. [105]

c) Spectres de PL de couche de  $Mg_xZn_{1-x}O$  de différentes compositions en magnésium. L'énergie d'émission du pic de l'alliage est reportée dans l'encadré en fonction de sa composition. [102]

500 meV si l'on considère l'émission mesurée en PL ou 620 meV si l'on considère les valeurs des énergies de bandes interdites.

Cette même équipe a mené une étude [103] sur la stabilité thermique d'alliages réalisés cette fois-ci par MBE sur saphir (0001) à 550°C. Les résultats sont montrés sur la figure 3.6. Une ségrégation est observée à partir de 850°C et pour les compositions supérieures à 15 % at. de Mg. De plus, une interdiffusion a été observée à partir de 700°C dans des hétérostructures  $ZnO/ZnMgO$ .

La valeur de concentration la plus haute, tout en maintenant une phase WZ unique est obtenue par Koike et al. [104]. Ce groupe montre la réalisation de couches minces par MBE de  $ZnMgO$  jusqu'à 43% de Mg avec une évolution linéaire du gap suivant  $E_g(x) = 3.37 + 2.51x$ . La faible température (400°C) ainsi que l'utilisation de silicium (111) avec une couche buffer comme substrat peut expliquer ce résultat.

Ces résultats montrent qu'il est possible, en se plaçant dans des conditions hors équilibre, d'atteindre des valeurs de solubilité du Mg dans le ZnO bien plus importante que ne le prédit le calcul théorique à l'équilibre. De la même manière, on s'attend à ce que cette solubilité

limite dépende fortement des conditions de croissance, comme la température et la surface de croissance considérée. Dans le choix de la composition de l'alliage, un compromis est à trouver entre l'énergie de bande interdite du matériau et la qualité cristalline, cette dernière tendant à se détériorer à mesure que l'on se rapproche de la limite de solubilité expérimentale [2].

**Mesure de la composition des alliages dans les nanofils :** Il est apparu que la mesure de l'incorporation du Mg dans le matériau dans le cas des NFs est délicate. En effet :

- Le SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) est impossible à utiliser dans les nanostructures 1D. En effet, cette technique nécessite un échantillon avec une faible rugosité. Le nanoSIMS, lui permet une résolution spatiale latérale de l'ordre de 50 nm mais c'est un dispositif qui existe dans de rares laboratoires.
- L'EDX couplé au TEM peut être utilisé pour déterminer de manière directe la composition chimique des alliages. Dans les faits, les modèles d'exploitation de la mesure se révèlent mal adaptés à nos échantillons. Ces modèles varient suivant la manière dont le faisceau d'électrons interagit dans le volume de l'échantillon, autrement dit, suivant l'extension de la poire d'interaction. Lorsque l'on sonde un nanofil en transmission sur la tranche, on est "gêné" par la forme hexagonale du coeur et de la coquille, ce qui rend l'estimation du volume considéré très incertaine. L'augmentation de l'épaisseur de la coquille peut aider à sonder uniquement le côté du nanofil, mais il faut rester dans une gamme d'épaisseur compatible avec la microscopie électronique en transmission.
- La diffraction de rayons X peut être utilisée pour observer la variation du paramètre de maille de l'alliage et en déduire une composition. Mais le manque de convergence des résultats dans la littérature ainsi que la faible variation des dimensions caractéristique de la maille WZ du ZnO obligent à travailler avec une très haute résolution. Or la haute résolution nécessite aussi un signal de diffraction intense, ce qui est difficile à obtenir avec des nanofils en laboratoire.
- La PL seule ne donne pas d'information quantitative, puisqu'elle est tributaire de l'homogénéité du matériau considéré. En effet des effets de fluctuations d'alliage, ou de ségrégation avec formation de précipités peut entraîner une localisation des excitons c'est à dire une diffusion vers un puits de potentiel. Cette notion est importante puisque dans le cas d'une structure coeur (ZnO) / coquille (ZnMgO), le coeur agit comme un puits de potentiel, et draine vers lui les porteurs photogénérés. La recombinaison excitonique dans la coquille peut alors s'en trouver fortement réduite voir supprimée.

Nous avons choisi d'extrapoler au cas des nanofils les résultats de l'incorporation du Mg dans les couches minces de ZnMgO, en considérant en première approximation que la relaxation et les effets de surface ne viennent pas modifier la physique du dépôt. Nous pouvons nous appuyer sur les résultats du travail de thèse d'Alexandre Ribeau [106] sur l'épitaxie de couches minces

de ZnO, en tenant en compte du fait que la plupart des résultats de cette thèse ont été obtenus sur plans polaires (0001). Il serait donc important d'estimer les variations d'incorporation suivant l'orientation cristalline du substrat utilisé pour la croissance. Ce travail sera présenté lors de la caractérisation optique d'échantillons, plus loin dans ce chapitre

### 3.2 Hétérostructure simple ZnO/ZnMgO

La méthode la plus simple pour réaliser des hétérostructures 1D ZnO/ZnMgO en coeur/coquille est de partir d'un nanofil de ZnMgO. Le coeur de la structure coeur/coquille joue alors le rôle de barrière dans le diagramme d'énergie. Malheureusement, la croissance spontanée de nanofils de ZnMgO s'est avérée infructueuse. L'introduction du magnésium en début de la croissance semble empêcher la germination des nanofils. Nous avons aussi observé un effet mémoire du magnésium introduit pour les croissances du ZnMgO, qui entraîne lors des croissances suivantes, une perturbation de la nucléation des nanofils ZnO ainsi qu'une diminution de la masse de ZnO déposé. Pour contourner cet effet, nous avons réalisé les hétérostructures sur des nanofils de ZnO préalablement élaborés. Afin d'obtenir une bonne reprise d'épitaxie, ainsi qu'une bonne qualité d'interface, la croissance de l'hétérostructure a toujours débuté par une étape standard "ZnO nanofil haute température" de quelques dizaines à quelques centaines de secondes.

#### 3.2.1 Croissance de structure coeur-coquilles ZnO/ZnMgO

Pour la réalisation de structures "coeur-coquilles", il est nécessaire de maîtriser la croissance radiale, c'est à dire dans notre cas la croissance du ZnO et du ZnMgO suivant les plans non polaires de type  $\langle m \rangle$  ou  $\langle a \rangle$ . Nous avons vu que le paramètre clé pour contrôler le régime de croissance était le rapport VI/II des espèces dans la couche limite. Un rapport VI/II élevé permet d'inhiber la croissance axiale au profit de la croissance radiale. Après quelques essais, un rapport de 5000 a été choisi. Un deuxième paramètre à prendre en compte est la température de croissance. En effet, aux vues des contraintes liées aux températures critiques d'interdiffusion aux interfaces ZnO/ZnMgO, les process devront être développés à des températures inférieures à 700°C. Enfin, nous étudierons la composition de l'alliage en fonction du rapport  $R_{Mg} = \frac{F_{Mg}}{F_{Zn}}$  des flux molaires de Mg et de Zn introduit dans le réacteur durant la croissance.

**Choix du précurseur:** Si le  $N_2O$  est utilisé pour la croissance à haute température des nanofils de ZnO, le précurseur de l'oxygène peut être choisi parmi le  $N_2O$ , l' $O_2$  et le t-BuOH. La comparaison ne peut se faire que dans les gammes de températures d'utilisation respectives de chaque précurseurs ( $N_2O$  de 600 à 1000°C, l' $O_2$  jusqu'à 600°C et le t-ButOH jusqu'à 450°C). Dans les faits, ce genre d'étude est difficilement interprétable, étant donné que chaque précur-

seur oxygène présente un taux de pré réaction qui lui est propre. Les rapports VI/II ne peuvent donc pas être comparables d'un précurseur à l'autre.

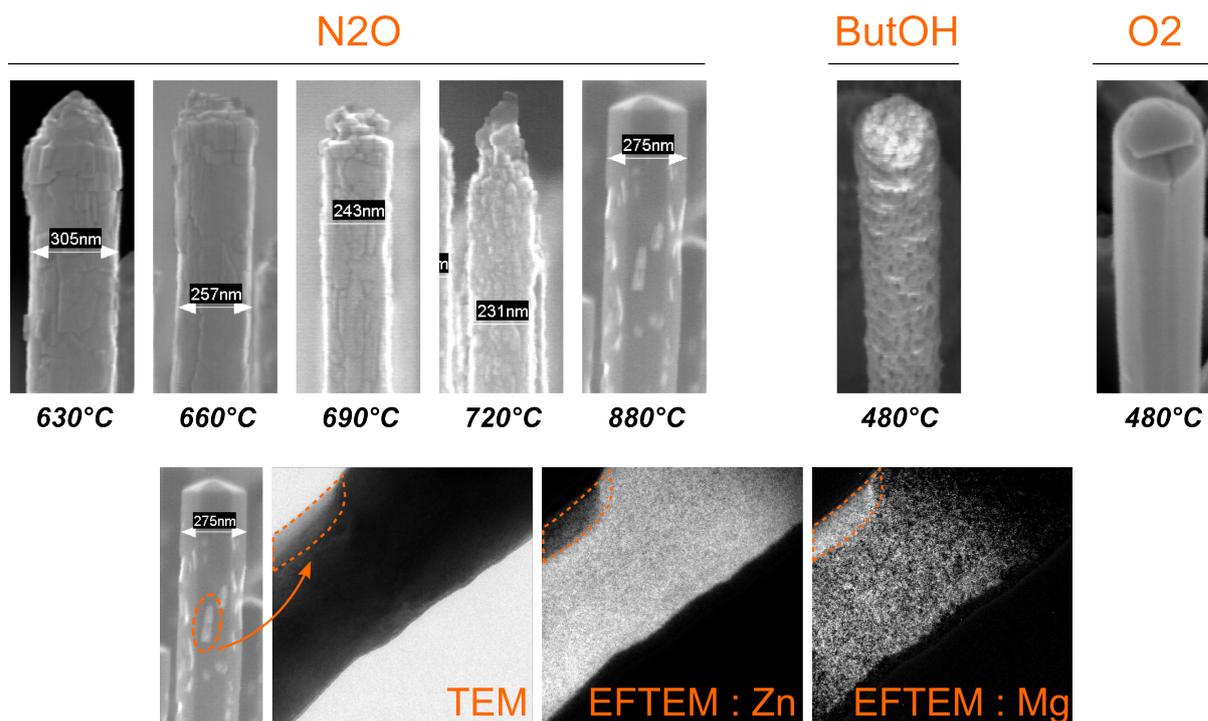
**Croissance de ZnMgO sous  $N_2O$**  Dans le souci de conserver le même précurseur que pour la croissance du coeur en ZnO et d'avoir accès à des températures élevées, un important travail à été réalisé afin de trouver des conditions de croissance permettant d'obtenir un alliage ZnMgO de la qualité souhaitée. Ces essais ont montré un état de surface fortement granuleux quelle que soit la température utilisée, cf. figure 3.7 (essais de 630°C à 880°C). Cette morphologie de croissance n'est pas compatible avec la réalisation de structures à puits quantiques et ne peut être retenue. Des observations de microscopie électronique en transmission à énergie filtrée présentées à la figure 3.7 montrent que la rugosité provient de la croissance d'agrégats riche en magnésium. Nous ne savons pas si ces agrégats sont un alliage ZnMgO très riche zinc (structure zinc blende), ou bien s'il s'agit de MgO (structure rock-salt) et une étude structurale doit être menée dans ce sens. Ces agrégats peuvent provenir d'un mode de croissance spécifique à l'utilisation du  $N_2O$  ou bien de la démixtion de l'alliage ZnMgO en deux phases distinctes.

Les mesures de photoluminescence à température ambiante sur ces échantillons, et d'autres à différentes valeurs de flux de magnésium, ne montrent pas d'émission à une énergie supérieure à celle de la bande interdite du ZnO.

**Croissance de ZnMgO sous t-ButOH :** Le t-ButOH est utilisé dans la première étape de nos croissances de couches minces sur saphir qui est faite à basse température (480°C). Un unique essai a été réalisé à cette température pour tester la croissance d'une coquille de ZnMgO. Comme avec le  $N_2O$ , la surface obtenue est fortement rugueuse (cf. figure 3.7). Nous n'avons pas poussé les investigations plus loin avec ce précurseur.

**Croissance de ZnMgO sous  $O_2$  :** Notre expérience étant faible avec ce précurseur, il a été le dernier testé pour la réalisation du ZnMgO. Or, les croissances sous  $O_2$  à 480°C donnent de bons résultats sur le plan de la morphologie et de l'état de surface de la coquille de ZnMgO. Des essais ont été réalisés à plus hautes températures (jusqu'à 535°C) afin d'améliorer la qualité cristalline du matériau mais les surfaces se détériorent alors très rapidement. Le dioxygène a donc été retenu pour les croissances du ZnMgO et du ZnO des hétérostructures coeur-coquilles.

**Variation du rapport de flux de gaz  $R_{Mg}$**  Afin de pouvoir choisir la composition exacte en magnésium de l'alliage des barrières, nous avons effectué une étude de la morphologie et des propriétés optiques de coquilles de ZnMgO de forte épaisseur en fonction du rapport  $R_{Mg}$ . Cette étude s'appuie sur deux séries de croissances. La première étudie la croissance d'alliage ZnMgO avec un rapport R compris entre 0.15 à 0.66. Pour cette première série, des coeurs de ZnO de diamètre moyen égale à 60 nm et de 4  $\mu$ m de long ont été utilisés. La seconde, avec un rapport

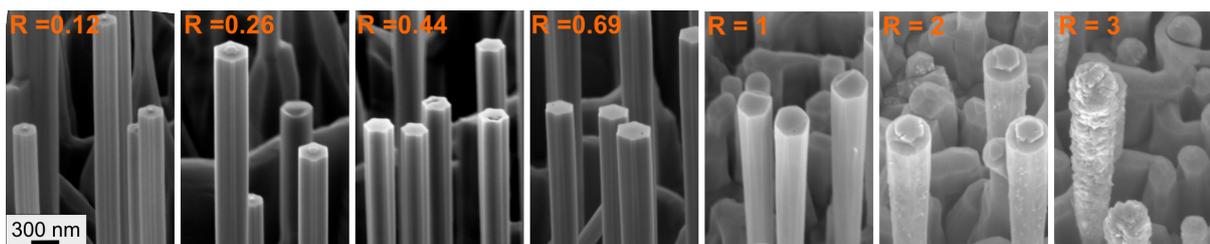


**Figure 3.7** – Images SEM des croissances des structures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO sous  $N_2O$  à différentes températures, sous Butanol et sous dioxygène à 480°C. Dans tous les cas avec un rapport  $R_{Mg} = 1$ . En bas, images SEM d'un flanc de nanofil fait sous  $N_2O$  avec agrégats et cartographies réalisées par EFTEM des l'éléments Zn et Mg.

$R_{Mg}$  compris entre 1 et 3 a utilisé des coeurs dont le diamètre et la longueur moyenne est de 100 nm et 2  $\mu\text{m}$  respectivement. Dans la suite les deux séries seront confondues. La précision qui vient d'être faite n'est donnée que pour attirer l'attention sur le fait que deux dimensions de coeur ZnO ont été utilisées. Les conditions de croissance pour la réalisation des coquilles ZnMgO sont inscrites dans le tableau ci dessous.

| Echantillon | Zn ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | Mg/Zn       | T° (°C) | P° (mbar) | Tps (s) |
|-------------|-----------------------------------|-------|-------------|---------|-----------|---------|
| <b>CS1</b>  | 14.8                              | 13500 | <b>0.12</b> | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS2</b>  | 14.8                              | 12000 | <b>0.26</b> | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS3</b>  | 14.8                              | 10500 | <b>0.44</b> | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS4</b>  | 14.8                              | 8950  | <b>0.69</b> | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS5</b>  | 14.8                              | 7500  | <b>1</b>    | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS6</b>  | 14.8                              | 5000  | <b>2</b>    | 500     | 90        | 2500    |
| <b>CS7</b>  | 14.8                              | 3700  | <b>3</b>    | 500     | 90        | 2500    |

L'étude morphologique des NFs à partir des images SEM de la figure 3.8 révèle plusieurs caractéristiques. La première est l'évolution du diamètre des nanofils ZnO/ZnMgO avec l'augmentation de la composition en Mg. Ceci peut tout simplement être expliqué par le fait que cette série n'a pas été réalisée à rapport VI/II constant. Afin de ne faire varier qu'un seul paramètre, seul le flux de Mg a été modifié durant la croissance du ZnMgO, le rapport VI/II c'est à dire



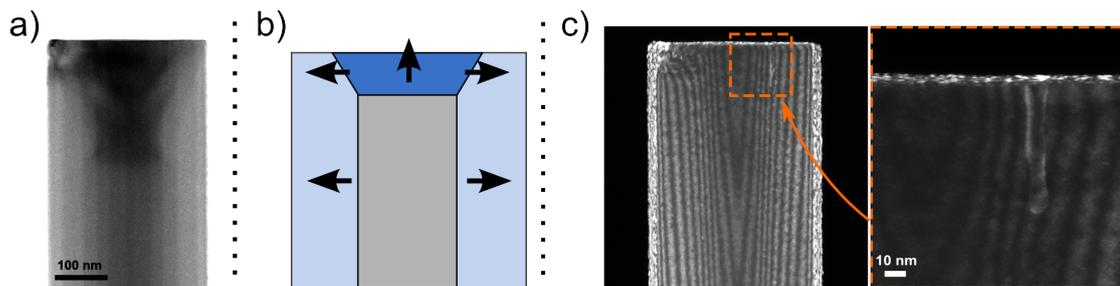
**Figure 3.8** – Evolution de la morphologie des coquilles ZnMgO avec la composition en Mg dans l'ordre croissant de composition. Deux types de coeurs ZnO différents ont été utilisés pour réaliser ces hétérostructures. Dans les 4 premières images SEM, le coeur de ZnO fait 50-60nm de diamètre, alors qu'il fait environ 100-120 nm de diamètre dans les secondes images.

O/Zn+Mg diminuant alors en conséquence. Toutefois, l'oxygène reste largement excédentaire, avec une variation du rapport VI/II s'étendant de 7000 à 13000 environ. Notre connaissance de l'influence du rapport VI/II dans cette plage de valeurs nous permet de penser que ces effets sont minimes. Ainsi l'augmentation du diamètre des nanofils avec la composition en Mg est due à l'augmentation des réactifs limitants et de la vitesse de croissance radiale. Au sein d'une même croissance, les dimensions des nanofils présentent une certaine distribution. Cette distribution provient à la base d'inhomogénéités lors de la croissance des coeurs ZnO (comme nous l'avons vu au chapitre 2). Mais on observe aussi une variation du diamètre le long des nanofils eux-mêmes, donnant aux structures coeur-coquilles une forme de batte de baseball plus ou moins prononcée. Cette caractéristique provient de la croissance de la coquille puisque nous n'observons pas cette géométrie (du moins pas dans le même ordre de grandeur) après la croissance du coeur ZnO. Ceci a des conséquences sur les propriétés optiques que nous discuterons par la suite.

Un autre point relevé, sans doute celui le plus visible, est la dégradation de la qualité des surfaces latérales des nanofils pour les grands rapports  $R_{Mg}$ . Celle-ci s'observe tout particulièrement à partir de  $R_{Mg} = 2$ , avec l'apparition d'une forte rugosité, et des zones de fort contrastes sur les images SEM. On peut aussi remarquer sur les images SEM que certains sommets de nanofils présentent une boursouffure hexagonale. Il s'agit de la croissance axiale du ZnMgO à partir du sommet du nanofils qui sera bien visible dans les images de microscopie en transmission des hétérostructures à puits quantiques de la figure 3.13. En effet, les conditions de croissance utilisées pour les structures coeur-coquilles n'inhibent pas complètement la croissance axiale. D'un point de vue cinétique, la vitesse de croissance axiale reste même légèrement dominante avec un rapport  $V_{axiale}/V_{radiale} \approx 1.5$ .

### 3.2.2 Propriétés optiques des structures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO

Nous étudions à présent l'émission de photoluminescence de la coquille de ZnMgO des différents échantillons afin d'en déterminer la composition. Pour cela, un échantillon de nanofils dispersés mécaniquement sur silicium a été préparé pour chacune des croissances. La figure

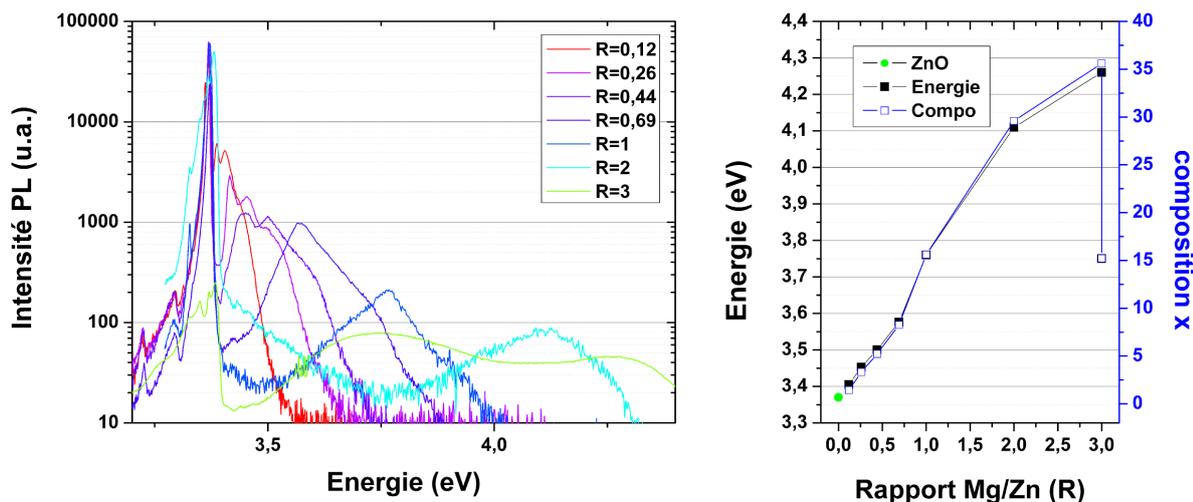


**Figure 3.9** – a) Images TEM du sommet d'un nanofil de l'échantillon coeur-coquille avec un rapport  $R=0.69$ . b) Schéma de la croissance axiale et radiale des coquilles ZnMgO. c) Observation au TEM des trous visibles au sommets de certains nanofils dans les images SEM. Ces défauts semblent prendre naissance au sommet des coeurs de ZnO.

3.10 montre les spectres de photoluminescence de ces nanofils. On y observe l'émission du bord de bande du ZnO du coeur autour de 3.37 eV ainsi que celui du ZnMgO de la coquille à plus haute énergie. Un décalage vers les hautes énergies est présent lorsque le rapport  $R_{Mg}$  augmente. La position moyenne de ces émissions a été reportées en fonction de  $R_{Mg}$  sur le graphique de la figure 3.10. A partir de ces données, les compositions des alliages ont été calculée et reportée sur ce même graphique (deuxième échelle des ordonnées). Pour cela, nous nous sommes basés sur une dépendance linéaire de l'énergie de transition excitonique qui varie avec la composition suivant la loi empirique  $E_{ZnMgO}(eV) = E_{ZnO}^0 + 0.025x$  avec  $x$  la composition de l'alliage  $Mg_xZn_{(1-x)}O$ . Le coefficient 0.25 a été obtenu à partir de couches minces de ZnMgO épitaxiées dans le même réacteur (cf. thèse A.Ribeau) sur lesquelles des mesures chimiques quantitatives ont pu être couplées à des mesures de photoluminescence.

L'analyse du graphique montre une évolution quasi linéaire de l'incorporation du magnésium dans l'alliage avec la valeur du flux de  $Cp_2Mg$  introduit dans le réacteur pendant la croissance. La modulation de l'énergie du gap est possible depuis la valeur du ZnO pur, 3.37 eV jusqu'à un alliage ZnMgO avec environ 35% de Magnésium (c'est à dire 70 % de MgO et 25% de ZnO dans la solution solide), soit 4.3 eV environ. On peut remarquer un décrochement entre le point  $R=0.66$  et  $R=1$  qui peut correspondre à des différences de conditions de croissances comme par exemple une modification de concentration d'espèces réactives due aux préreactions, variables dans le temps sur notre bâti de croissance. Ou bien encore à la différence de diamètre des coeurs ZnO utilisés dans les deux séries de croissances que compose cette étude.

L'intensité absolue des pics d'émission du ZnMgO a tendance à décroître avec l'augmentation de la composition en Mg. Cette diminution a tendance à aller de pair avec un élargissement du pic, si bien que l'intensité intégrée reste sensiblement identique pour tous les échantillons. En prenant en compte l'augmentation du volume déposé pour les fortes concentrations en Mg, nous devrions assister au contraire à une augmentation de l'intensité de l'émission. Mais nous devons aussi considérer l'augmentation de la densité de défauts attendue dans pour les fortes compositions en Mg ainsi que l'augmentation de la hauteur de la barrière d'énergie, qui est

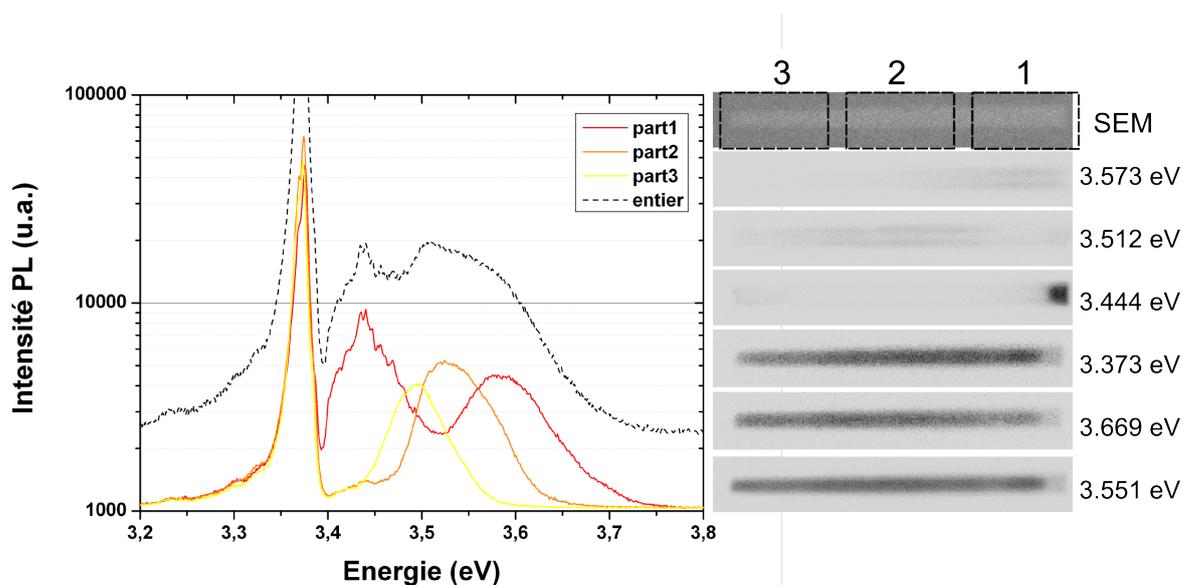


**Figure 3.10** – A gauche : spectres de photoluminescence de structures coeur-coquille ZnO/ZnMgO dont les coquilles ont été élaborées avec différents rapport de flux de précurseur Mg/Zn ( $R_{Mg}$ ). A droite : Report des énergies d'émission du pic de photoluminescence de la coquille de ZnMgO en fonction de  $R_{Mg}$ . Les compositions correspondantes ont été calculées et reportées sur le graphique.

favorable à la diffusion des excitons photogénérés dans la coquille vers le coeur ZnO, lorsque l'alliage s'enrichie en Magnésium.

Pour le spectre de l'échantillon  $R_{Mg} = 3$ , deux pics sont visibles, l'un à 3.75 eV, l'autre à 4.26 eV, ce qui correspond à des alliages de 16 et 35% respectivement. Nous supposons que cette observation est le signe d'une démixtion de l'alliage, c'est-à-dire à l'apparition de plusieurs phases ayant des compositions et/ou des structures cristallines différentes. Cette démixtion pour une grande valeur de  $R_{Mg}$  pourrait expliquer la formation de précipités riches Mg (MgO ou MgZnO), de structure rocksalt, observés précédemment. Il est à noter que l'émission à 4.26 eV est proche de la limite expérimentale de concentration de Mg dans les alliages ZnMgO crûs par MBE par l'équipe de Koike et al.[104].

**Incorporation du Mg dans les croissances axiales et radiales** Nous avons vu que la croissance des coquilles était d'une part radiale depuis les plans m, mais aussi axiale depuis les plans c. Ceci nous permet d'étudier la différence d'incorporation du Magnésium dans le matériau suivant que l'on considère les plans polaires ou non polaires. Encore une fois, comme la mesure chimique quantitative directe n'est pas possible, ce sont les mesures optiques qui nous donnent un élément d'information. On observe en effet dans les mesures PL de la figure 3.11 que l'émission associée à la coquille est composée de deux pics (visible jusqu'à  $R_{Mg} = 0.44$  puis les deux pics ne sont plus distincts). Afin de localiser spatialement l'origine de ces deux contributions, des spectres de cathodoluminescence d'un nanofil unique de l'échantillon  $R_{Mg} = 0.440$ , excité à différentes positions, ainsi que des cartographies monochromatiques ont été réalisées. Le spectre du nanofil excité dans sa globalité montre une émission vers 3.44 eV ainsi qu'un large pic dissymétrique autour de 3.55 eV. La première émission correspondant à un alliage de



**Figure 3.11** – A gauche : Spectres de cathodoluminescence sur NF unique ZnO / ZnMgO  $R_{Mg} = 0.44$ . En noir et en pointillés le spectre de l'ensemble du NF ainsi que les spectres de trois zones différentes du nanofil. On observe le décalage vers les basses énergies de l'émission de la coquille ZnMgO lorsque l'on descend le long du nanofil. L'émission à 3.45 eV dans la partie 1 du nanofil correspond à l'alliage ZnMgO qui a poussé sur les plans "c" polaires, où l'efficacité d'incorporation du Mg est moindre.

composition  $x = 2.8\%$  localisé à l'extrémité du nanofil. Il s'agit du ZnMgO de la croissance axiale. La deuxième émission, à plus haute énergie est localisée sur toute la longueur du nanofil, excepté à son extrémité. Elle correspond au ZnMgO de la croissance radiale. Sa largeur provient du fait que l'énergie d'émission décroît lorsque l'on descend le long du nanofil, comme le montrent les différents spectres de la zone 1 à la zone 3. Suivant la position sur le fil, l'énergie d'émission est celle d'un alliage de composition  $x = 4\%$  à  $x = 9.5\%$ . L'écart d'incorporation par rapport à la croissance axiale est donc localement supérieur d'un facteur 3.

La nature des surfaces de croissance ne sont pas les seuls éléments pouvant influencer sur la composition de l'alliage. Si l'incorporation des espèces est très efficace sur la partie haute des nanofils, une déplétion progressive de la couche limite en composé Magnésium à la normale du substrat peut avoir lieu. Ce gradient d'espèces réactives de type II le long des nanofils entraînerait en effet une diminution de la vitesse de croissance, ainsi qu'une variation de la composition de l'alliage et serait susceptible d'expliquer à la fois la variation en diamètre et en composition.

### 3.3 Puits quantiques ZnO/ZnMgO

Dans la partie précédente, nous avons montré le contrôle de la croissance radiale du ZnMgO. Nous sommes donc maintenant capable de réaliser des puits quantiques en structure coeur-coquilles. Cette brique élémentaire dans le développement des composants optoélectroniques est certainement la plus importante, puisqu'il s'agit de la zone active du dispositif. Le temps de

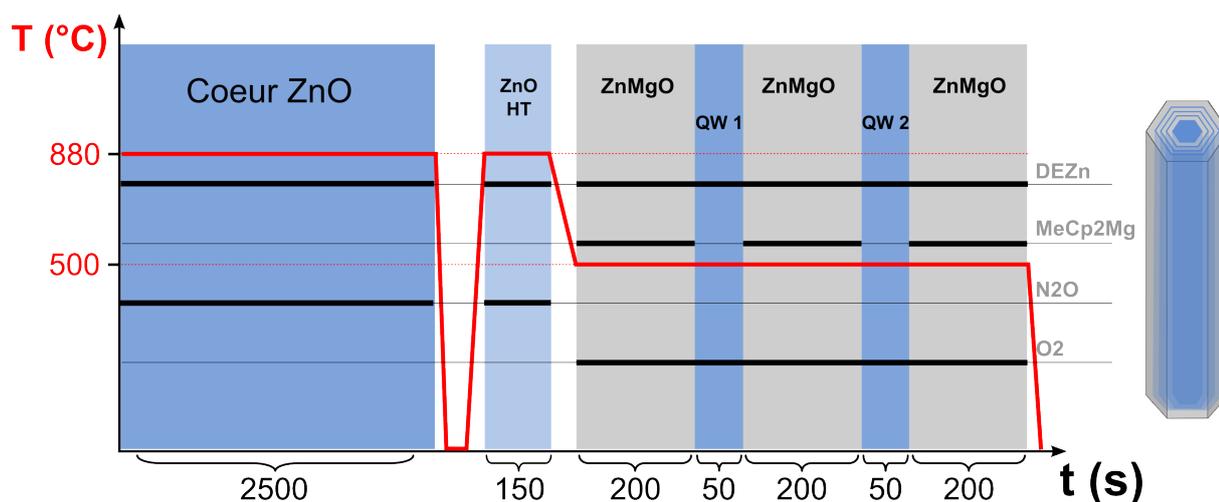


Figure 3.12 – Schéma de principe du processus de croissance de MQWs cœur-coquilles ZnMgO/ZnO/ZnMgO.

croissance, ce qui revient à dire l'épaisseur des puits quantiques, ainsi que l'effet de la composition des barrières sont étudiés ici.

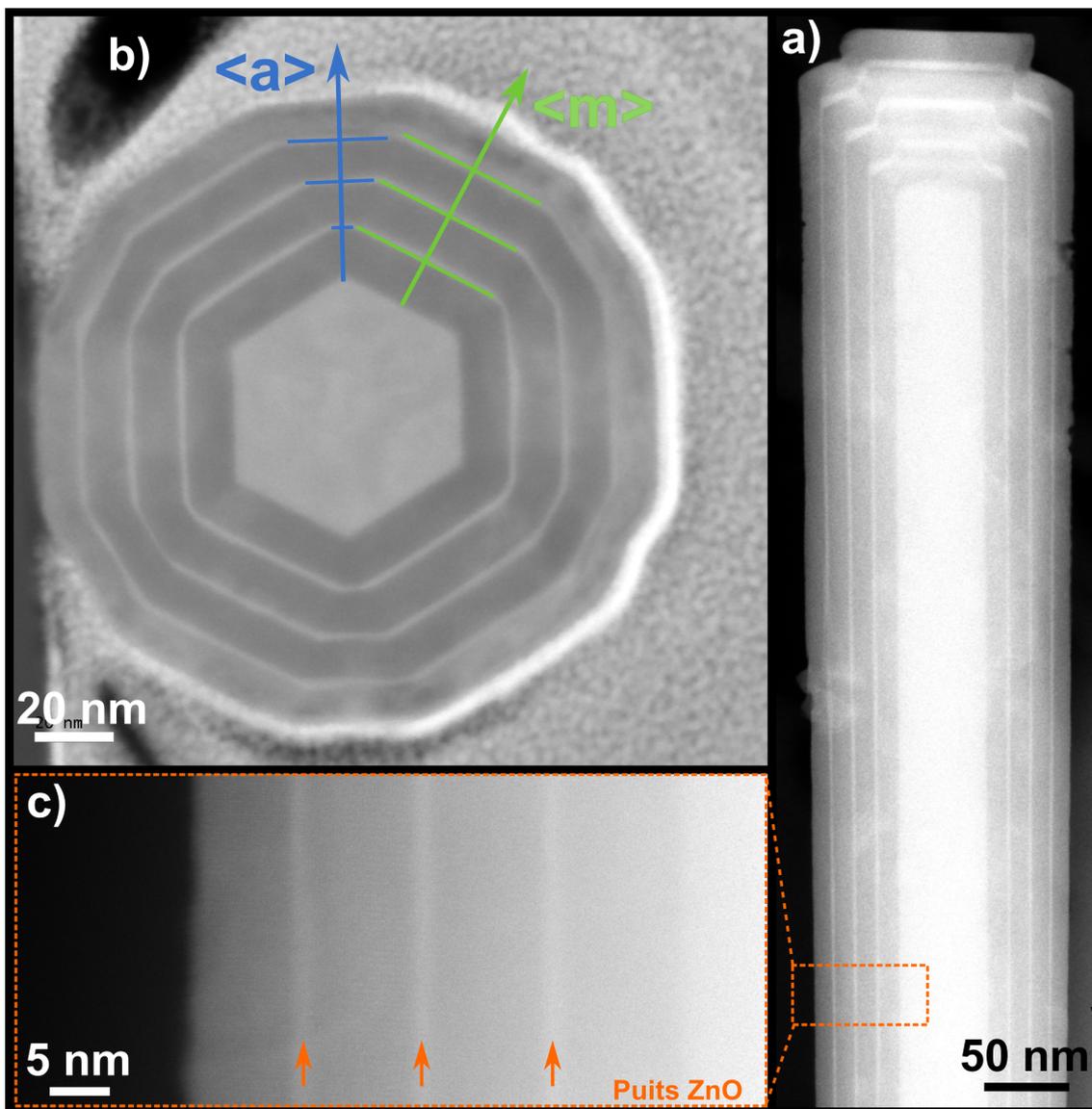
### 3.3.1 Réalisation de puits quantiques en structure cœur-coquilles

Pour les mêmes raisons que la croissance des structures cœur-coquilles ZnO/ZnMgO, les puits quantiques ont été réalisés en deux étapes. La première étant la croissance du cœur de ZnO, qui sert de support à la croissance de la seconde étape : l'hétérostructure ZnMgO/Puits quantiques-ZnO/ZnMgO. Le passage de la croissance du ZnO au ZnMgO se fait en coupant l'injection de DEZn dans le réacteur, suivi d'une pause de 10 secondes, et enfin d'une reprise de la croissance avec introduction simultanée des précurseurs Zn et Mg. Suivant la configuration du réacteur et de l'expérience, il peut être préférable au contraire d'enchaîner la croissance des différentes couches sans interruption. Ici nous considérons que nous sommes loin de la température d'interdiffusion des espèces ZnO et MgO. De plus, le faible volume du réacteur, ainsi que la proximité de la tête d'injection des précurseurs par rapport au substrat nous laisse penser que la phase transitoire entre la croissance du ZnO et du ZnMgO est minimisée avec l'interruption de la croissance considéré.

Le synopsis de la croissance des puits quantiques cœur coquille est donné sur la figure 3.12.

La figure 3.13 permet d'apprécier, grâce à la microscopie électronique en transmission, la réalisation de telles structures. On y observe clairement les différentes coquilles sur le cœur de ZnO. Ici trois puits quantiques de ZnO sont visibles (en clair) et quatre barrières de  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  (en foncé, du fait de la masse atomique plus faible du Mg par rapport au Zn). Sur l'encadré b), on remarque une augmentation du nombre de facettes latérales du nanofil, avec l'apparition de plans de type  $\langle a \rangle$  entre chaque facettes de plan  $\langle m \rangle$ . Ce phénomène provient de la modification des conditions de croissance et/ou de l'introduction du précurseur du magnésium qui modifie

la stabilité et la réactivité respectives des différents plans atomiques de surface. Avec les conditions de croissance des nanofils, les seules surfaces latérales non polaires sont les plans  $\langle m \rangle$ , alors que dans les conditions de croissance des hétérostructures, un certain équilibre semble exister entre la réactivité des plans  $\langle a \rangle$  et  $\langle m \rangle$ . Des croissances de plus longue durée devraient permettre de voir si la coexistence des 12 facettes est stable, ou si le cristal minimise son énergie en ne gardant que des facettes  $\langle a \rangle$ .



**Figure 3.13** – (a) Image STEM d'un nanofil à structure coeur-coquille  $ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  avec 3 puits quantiques, vue de profil. Ce mode d'imagerie permet d'observer la structure interne du nanofil avec le ZnO en clair et le ZnMgO en sombre (contraste suivant l'épaisseur et le Z). On distingue aussi la croissance axiale et la croissance radiale.

(b) Image TEM d'une coupe transversale d'un nanofil préparée par FIB (Focused ion beam). Cette vue permet de voir le passage d'un coeur hexagonale formé de plan de type  $\langle m \rangle$  à une structure à douze facettes avec l'apparition de plans  $\langle a \rangle$ .

(c) Agrandissement de l'image (a) afin de mieux distinguer les interfaces ZnO/ZnMgO, qui montrent un profil relativement abrupt. (TEM : G. Perillat Merceroz [43])

### 3.3.2 Variation de l'épaisseur des puits

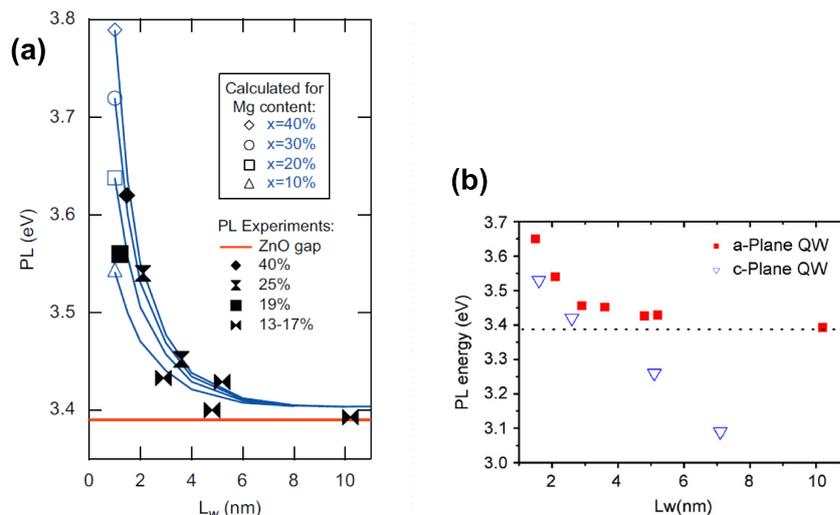
Dans les hétérostructures à puits quantiques, l'énergie d'émission ne dépend pas seulement du gap du matériau des puits. Deux autres phénomènes physiques, aux effets antagonistes sont susceptibles d'intervenir dans le processus de recombinaison des paires électrons-trous. Il s'agit de l'effet du confinement quantique et de l'effet Stark confiné.

- Le confinement quantique dans un puits se manifeste par une discrétisation et une augmentation des différences d'énergie entre les niveaux électroniques des porteurs. Ceci se traduit optiquement par des énergies de recombinaison supérieures à la valeur de la bande interdite. Le confinement est effectif lorsque l'épaisseur du puits est du même ordre de grandeur que la longueur de de Broglie des porteurs ou de l'exciton considéré et sera d'autant plus important que le puits sera fin. La limite à l'augmentation de l'énergie de transition est imposé par l'offset de bande avec les barrières comme le montre les différentes courbes du graphique de la figure 3.14(a). Ceci montre l'intérêt de pouvoir moduler le gap des alliages sur une grande plage de valeur.
- L'effet Stark confiné provient de l'effet du champ électrique statique qui est créé par la polarisation interne du matériau suivant son axe c. Ce champ électrique a pour conséquence la séparation spatiale des porteurs et la diminution du gap effectif pour les puits quantiques. Seules les hétérostructures qui présentent une composante non nulle du champ électrique sur un axe qui leur est perpendiculaire sont concernées. Sur le graphique de la figure 3.14(b), Chauveau et al. [107] observent que l'énergie de transition de puits quantiques de 7 nm sur plans c atteint 3.1 eV alors qu'elle ne descend pas en dessous du gap pour les puits réalisés sur plans a.

Une série avec différents temps de croissance des puits quantiques a été réalisée afin d'observer ce phénomène. Le tableau ci dessous résume les conditions de croissance des différents échantillons.

| Echantillon | Etape               | Zn<br>( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | Mg/Zn | T°<br>(°C) | P°<br>(mbar) | Tps<br>(s) |
|-------------|---------------------|--------------------------------------|-------|-------|------------|--------------|------------|
| PQe1        | Barrière ZnMgO      | 14.8                                 | 4700  | 2.23  | 500        | 90           | <b>200</b> |
|             | Puits quantique ZnO | 14.8                                 | 15000 | 2.23  | 500        | 90           | <b>15</b>  |
| PQe2        | Puits quantique ZnO | 14.8                                 | 15000 | 2.23  | 500        | 90           | <b>30</b>  |
| PQe3        | Puits quantique ZnO | 14.8                                 | 15000 | 2.23  | 500        | 90           | <b>45</b>  |
| PQe4        | Puits quantique ZnO | 14.8                                 | 15000 | 2.23  | 500        | 90           | <b>60</b>  |

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous ne sommes pas capables à l'heure actuelle de maîtriser le dopage p du ZnO et donc d'obtenir une jonction pn et des résultats d'électroluminescence. Les caractéristiques optiques des puits quantiques ont donc été étudiées par excitation



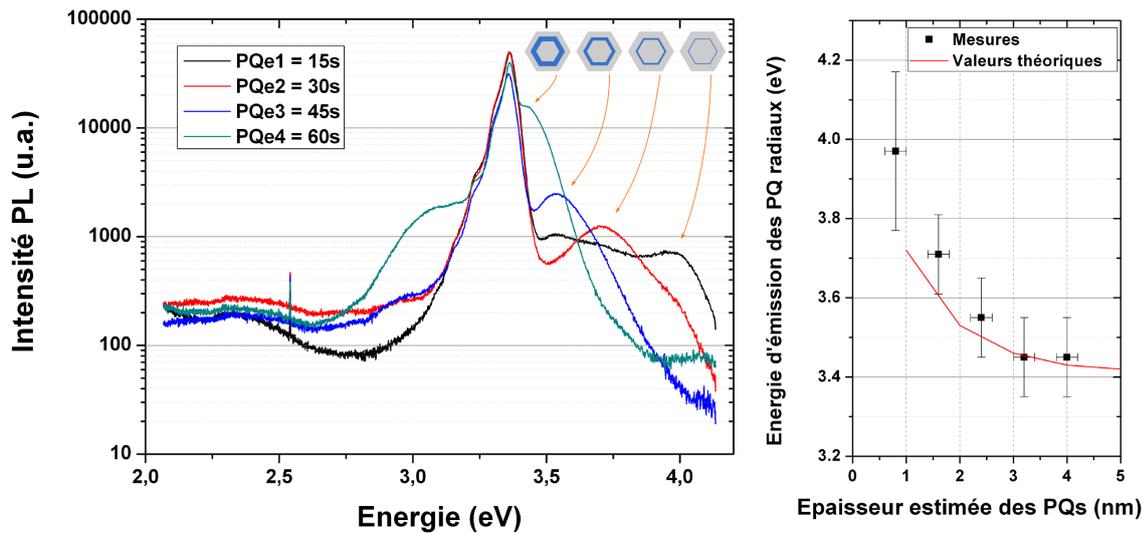
**Figure 3.14** – a : Dépendance expérimentale et calculée de l'énergie d'émission PL à 10K de puits quantiques de ZnO pour différentes épaisseurs de puits et compositions de barrière ZnMgO [108].

b : Dépendance de l'énergie d'émission PL de puits quantiques ZnO de différentes épaisseurs. Deux orientations sont comparées : croissance selon l'axe a ou l'axe c. La ligne en pointillé indique l'énergie d'émission excitonique du ZnO massif.[107]

optique (photoluminescence) ou électronique (cathodoluminescence). La figure 3.15 présente les spectres de PL à 100 K de la série d'échantillons PQeX avec différents temps de croissance pour les puits ZnO. Pour les quatre spectres, le pic à 3.37 eV correspond à l'émission du coeur en ZnO. Celle-ci est visible à la fois à cause de la profondeur de pénétration du faisceau laser d'excitation ainsi de la diffusion des excitons générés dans la barrière ZnMgO la plus proche du coeur. A plus haute énergie, se trouve l'émission des puits quantiques radiaux à 3.97, 3.71, 3.55 et 3.45 eV pour les temps respectifs de 15, 30, 45 et 60 secondes de croissance.

A partir des mesures TEM et de la mesure de l'épaisseur des puits quantiques PQx1 que nous présenterons par la suite (4 nm pour 75 secondes de croissance), nous pouvons estimer les épaisseurs des puits PQe d'après les temps de croissance respectifs à 8, 16, 24 et 32 Å. Nous rappelons que les vitesses de croissance radiale peuvent varier d'un nanofil à l'autre au sein d'un même échantillon ainsi que le long d'un même nanofil. Cette dispersion est clairement visible lorsque l'on considère la largeur spectrale élevée de l'émission des puits quantiques. Cette largeur tend à augmenter avec la diminution du temps de croissance et cette augmentation est accompagnée d'une chute de l'intensité intégrée de l'émission. L'élargissement est ici attribué aux fluctuations locales de l'épaisseur des puits [109].

L'estimation de l'épaisseur des puits qui est faite ici est donc purement qualitative mais permet toutefois d'illustrer le décalage vers les hautes énergies de l'émission des puits quantiques radiaux du au confinement quantique des excitons dans la structure. Elle montre aussi la capacité d'émettre dans l'UV jusqu'à 310 nm grâce à une hauteur de barrière importante (70 meV) ainsi que la réalisation de puits quantiques de faible épaisseur (~1 nm).



**Figure 3.15** – Spectres PL de NFs à puits quantiques avec différents temps de croissance. Lorsque l'épaisseur des puits diminue, l'effet de confinement des porteurs est accentué et l'émission se trouve décalée vers les hautes énergies.

Sur le graphique de droite, la position en énergie des pics liés aux puits quantiques radiaux est reportée en fonction de leur épaisseur estimée. Les courbes théoriques ont été réalisées pour une composition des barrières de ZnMgO de 30% de Mg, d'après [108].

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions de croissance de l'hétérostructure autorise aussi la croissance axiale. Un puits quantique se forme alors au sommet de chaque nanofil. Son énergie d'émission est différente de celle des puits radiaux pour les raisons suivantes :

- Nous avons donné des éléments qui éclairent sur le fait que la composition en Mg de l'alliage ZnMgO qui a crû sur les plans c (cas de la croissance axiale) est plus faible que pour les plans m. La hauteur des barrières résultantes est donc plus faible, et pour une même épaisseur de puits, l'énergie d'émission se situera à plus faible énergie (cf. simulations des puits de potentiel carrés de la figure 3.14(a)).
- Les épaisseurs des hétérostructures mesurées par TEM montrent une vitesse de croissance axiale supérieure d'un facteur deux à la vitesse de croissance radiale. Si les puits sont plus épais, le confinement sera moins présent et l'énergie d'émission plus basse.
- La présence de la polarisation spontanée de la structure wurtzite suivant l'axe c génère un effet stark entraînant un décalage vers les basses énergies de l'émission des puits axiaux.

Tous ces effets vont dans le sens d'une émission des puits axiaux à plus basse énergie par rapport aux puits radiaux. Dans le cas où l'épaisseur des puits est grande (pas d'effet de confinement), cette émission est à rechercher en dessous de l'énergie du gap du ZnO. L'épaule visible à 3.1 eV pour le spectre du MQ4 peut vraisemblablement être attribué à l'émission des puits axiaux de l'échantillon. Pour les temps de croissance plus faibles, l'émission se décale vers l'émission du bord de bande du ZnO et ne peut plus être identifiée.

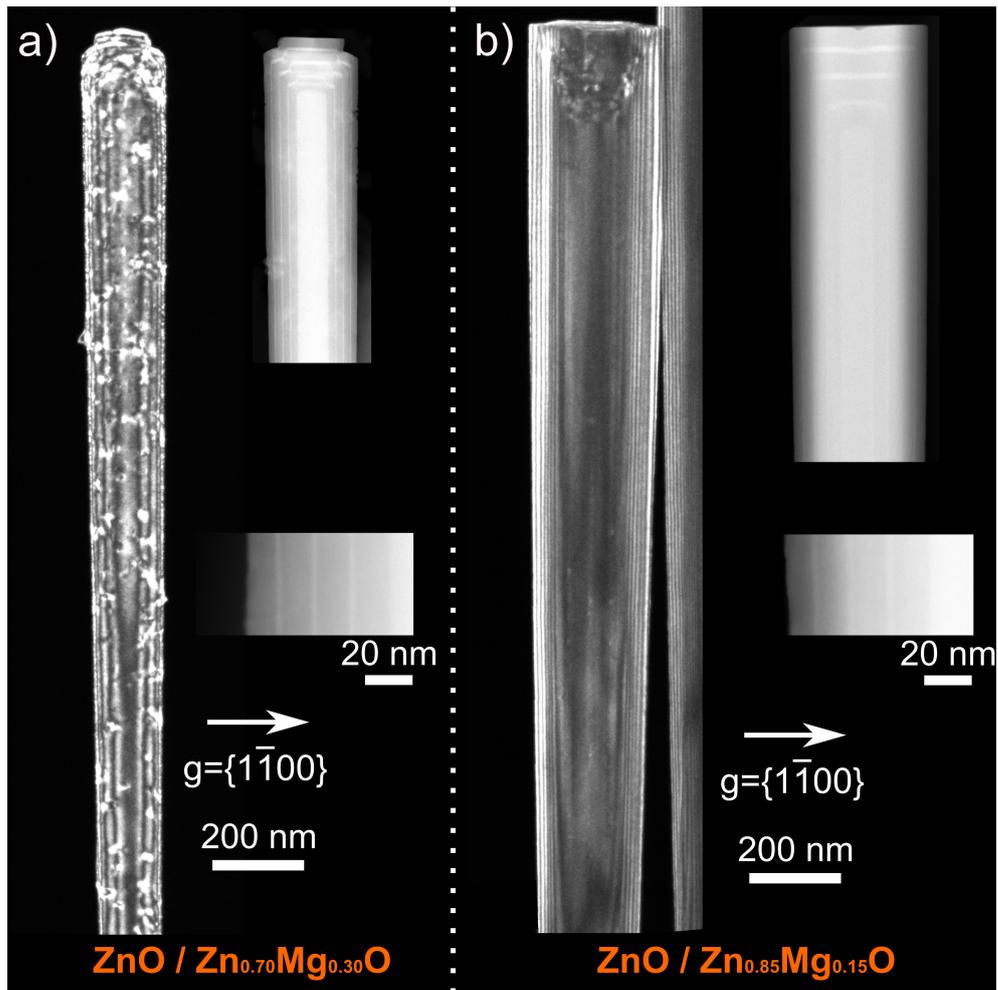
### 3.3.3 Variation de la composition des barrières

Nous avons vu qu'il était possible de faire varier la composition des coquilles de ZnMgO afin de moduler le gap du matériau. Dans les dispositifs optoélectroniques, il est intéressant d'avoir des barrières avec un décalage de bande important par rapport aux puits, afin de confiner efficacement les excitons, et ce, même à des températures élevées de fonctionnement de la jonction. Or l'incorporation d'une forte concentration de Mg dans l'alliage ZnMgO a pour conséquence prévisible la création de défauts en volume ou à l'interface ZnO/ZnMgO. Nous nous proposons d'étudier ici les propriétés optiques et structurales de trois structures à multi-puits quantiques en structure coeur-coquilles avec différentes compositions de barrière. Le tableau suivant résume les conditions de croissance de ces échantillons.

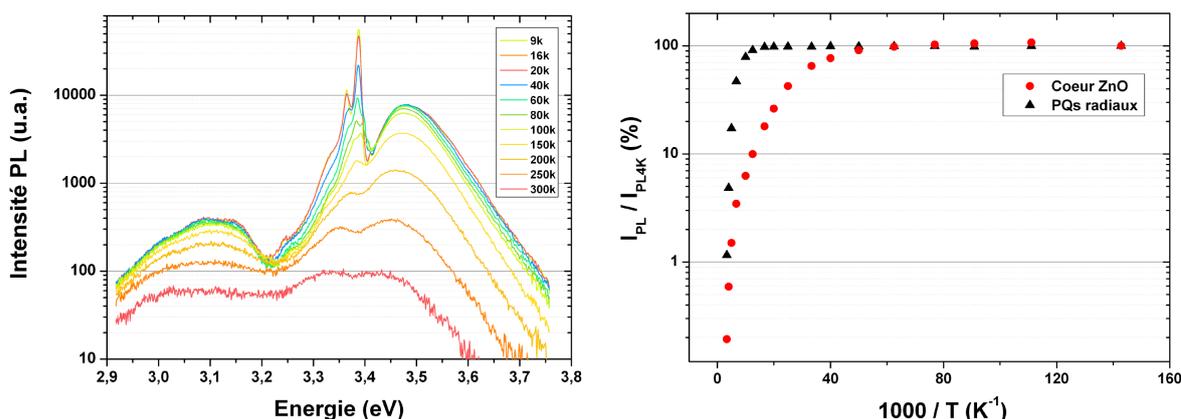
| Echantillon | etape               | Zn ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | Mg/Zn       | x    | Tps (s)    |
|-------------|---------------------|-----------------------------------|-------|-------------|------|------------|
| PQx1        | Barrière ZnMgO      | 14.8                              | 4700  | <b>2.23</b> | 0.3  | <b>250</b> |
|             | Puits quantique ZnO | 14.8                              | 15000 |             |      | <b>75</b>  |
| PQx2        | Barrière ZnMgO      | 14.8                              | 7500  | <b>1</b>    | 0.15 | <b>200</b> |
|             | Puits quantique ZnO | 14.8                              | 15000 |             |      | <b>50</b>  |
| PQx3        | Barrière ZnMgO      | 14.8                              | 8400  | <b>0.8</b>  | 0.1  | <b>250</b> |
|             | Puits quantique ZnO | 14.8                              | 15000 |             |      | <b>50</b>  |

La microscopie électronique en transmission en faisceaux faibles (Weak-beam TEM) a été utilisée sur les échantillons PQx1 et PQx2 pour observer la présence de défauts dans ces structures. De nombreuses dislocations sont visibles dans l'image de l'échantillon PQx1, figure 3.16 (a). Celles-ci sont attribuées à la relaxation des contraintes dues au désaccord de paramètre de maille entre les puits de ZnO et les barrières de  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ . D'après Kim et al. [110] la variation relative des paramètres de maille dans la structure wurtzite d'un alliage de cette composition est de l'ordre de +0.1% (compression) pour  $\frac{\Delta a}{a}$  et de -0.15% (tension) pour  $\frac{\Delta c}{c}$ . Dans l'échantillon PQx2, où la composition et le désaccord de paramètre de maille sont deux fois moins importants, aucun défaut structural n'est observé figure 3.16 (b), excepté au sommet du nanofil, à l'interface entre la croissance axiale et la croissance radiale de l'hétérostructure. Dans le cas des hétérostructures radiales  $ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ , la contrainte est donc suffisamment faible pour être relaxée élastiquement.

Afin de corréler les observations structurales aux performances optiques de ces structures, une étude de la photoluminescence en fonction de la température a été effectuée. La fig. 3.17 présente les spectres de photoluminescence de l'échantillon PQx1 de 7 K à 300 K. A basse température, l'émission des puits quantiques radiaux est observée autour de 3.48 eV alors que les puits quantiques axiaux émettent un spectre large, centré sur 3.1 eV. La position des pics se décale graduellement vers les basses énergies à mesure que la température de mesure augmente.



**Figure 3.16** – Observation des défauts cristallins par TEM de structures coeur-coquilles à 3 puits quantiques avec deux compositions de barrière différentes. De nombreuses dislocations sont visibles dans la structure avec l’alliage  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$  contrairement à celle comprenant des barrières  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ , quasiment exempte de défauts structuraux. (TEM : G. Perillat Merceroz [43])



**Figure 3.17** – Spectres de PL de l'échantillon PQx1 en fonction de la température. L'intensité de l'émission du coeur ZnO à 3.38 eV et celle des puits quantiques (PQs) radiaux à 3.48 eV normalisée par rapport à leur valeur respective à basse température, sont reportées sur le graphique de droite.

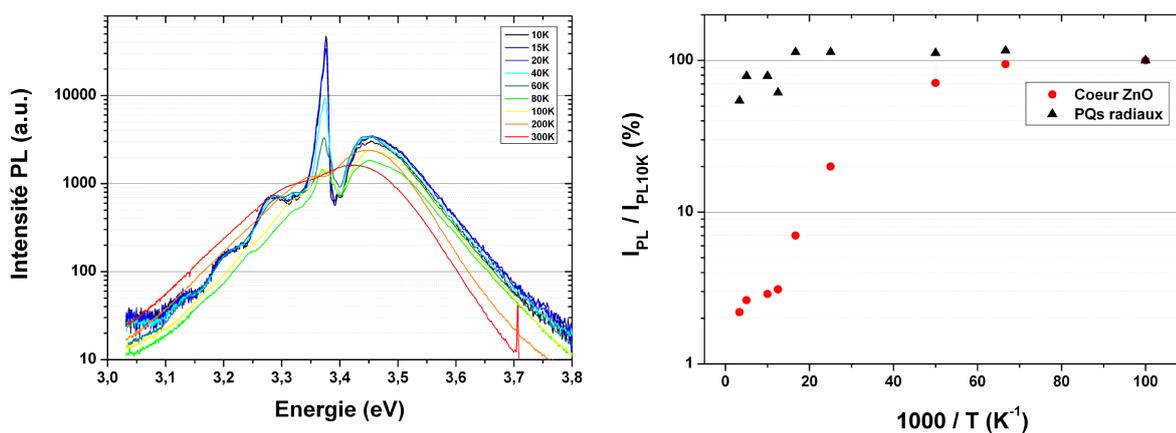
Ce phénomène, valable pour tous les semi conducteurs, résulte entre autre de la dilatation du réseau cristallin avec la température, ainsi que de la diffusion des porteurs par les phonons [109].

Sur la figure 3.17 est reportée l'intensité normalisée de photoluminescence du coeur ZnO et des puits quantiques radiaux en fonction de la température. Alors que l'intensité du pic du coeur ZnO commence à décroître dès 20 K, celle des puits quantiques demeure quasi constante jusqu'à environ 100 K. Ceci peut être attribué au fait que les excitons localisés dans les puits<sup>3</sup> ont moins accès aux sites de recombinaison non radiatifs comme les dislocations observées précédemment. A l'inverse, les excitons du coeur de ZnO peuvent diffuser librement vers ces sites. Afin de comparer l'efficacité des hétérostructures étudiées, nous avons calculé le rapport des intensités de l'émission des puits quantiques à basse température et à température ambiante. Nous faisons l'hypothèse qu'à basse température, l'intégralité des recombinaisons est radiative. Ainsi, cette valeur que nous appellerons  $IQE_{PL} = I_{300K} / I_{4K}$  proche d'une mesure du rendement quantique interne, vaut 0.2% pour l'échantillon PQx1. Une mesure plus précise, et tenant compte d'éventuelles recombinaisons non radiatives devra être obtenue par PL résolue en temps.

Les résultats de l'échantillon PQx2, dont l'étude structurale avait montré la quasi absence de défauts, sont présentés figure 3.18. Ils montrent un excellent maintien de l'intensité d'émission des puits quantiques radiaux, avec un  $IQE_{PL}$  de 54 %. A titre de comparaison, l' $IQE_{PL}$  de l'émission du bord de bande de ZnO est de 2 %. Les spectres ne permettent malheureusement pas de suivre la tenue en température des puits quantiques axiaux, car leur émission, proche de l'émission du bord de bande du ZnO est rapidement confondue avec le reste du spectre et aucune déconvolution n'est alors possible<sup>4</sup>. La corrélation entre la présence de dislocation et les

3. Les excitons sont localisés dans le plan du puits. Une localisation dans les trois directions de l'espace est possible si on considère les fluctuations de l'épaisseur du puits, ou de la composition des barrières.

4. La densité des nanofils à la surface de l'échantillon est inhomogène, avec parfois la formation d'agglomérats de nanofils. Par effets de dilation thermique, les variations de la température du cryostat peut induire de petits déplacements de la zone excitée, et donc du nombre et du volume de nanofils sondés. La variation d'intensité de

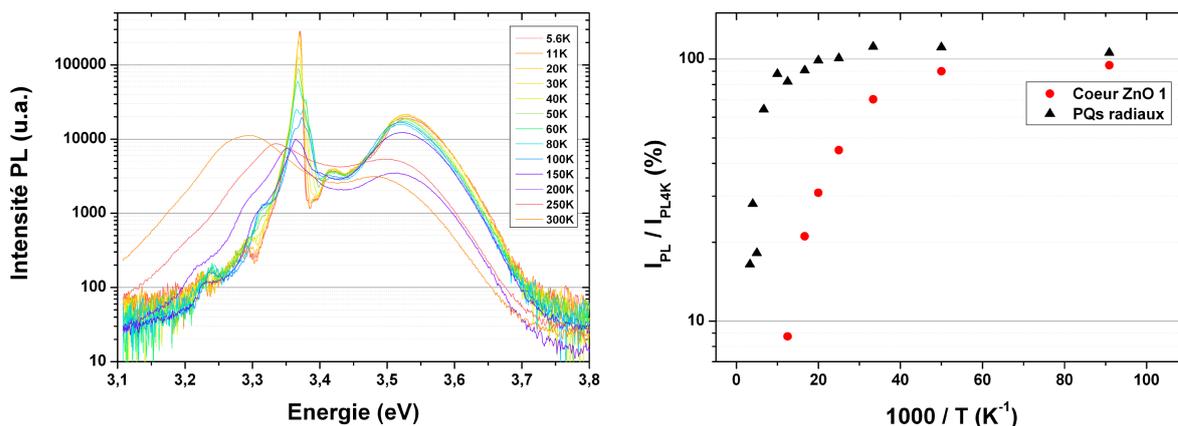


**Figure 3.18** – Spectres de PL de l'échantillon PQx2 en fonction de la température. L'intensité de l'émission du coeur ZnO à 3.38 eV et celle des puits quantiques (PQs) radiaux à 3.45 eV, normalisées par rapport à leur valeur respective à basse température, sont reportées sur le graphique de droite.

propriétés optiques est donc concordante pour ces deux échantillons. Nous devons souligner le fait que nous n'observons pas d'émission relative aux recombinaisons dans la barrière, qui pour la composition dans cet échantillon, devrait se situer à 3.75 eV. Les épaisseurs des coquilles de ZnMgO sont faibles par rapport à la longueur de diffusion des excitons dans le matériau [111] et nous pensons que grâce à un alignement de bandes favorable, les excitons générés dans les barrières diffusent vers le ZnO du coeur ou des puits quantiques et s'y recombinent.

Pour voir si il était possible d'améliorer encore la valeur du  $IQE_{PL}$ , un troisième échantillon a été élaboré avec un alliage de barrière  $Zn_{0,90}Mg_{0,10}O$ . Les spectres de PL de cet échantillon, figure 3.19 révèlent que l'épaisseur des puits quantiques est plus faible que celle des deux premiers. En effet, le pic d'émission des puits quantiques radiaux centré sur 3.55 eV montre un effet du confinement plus important. De la même manière, le pic à 3,42 visible à basse température est attribué à l'émission des puits quantiques axiaux. Cette position témoigne d'une épaisseur de puits suffisamment faible pour obtenir un décalage de l'émission vers les hautes énergies par confinement quantique plus important que le décalage en sens opposé, imposé par l'effet stark quantique confiné. Par contre, la tenue de l'émission des puits quantiques en température est moins bonne que pour l'échantillon PQx2, puisque l' $IQE_{PL}$  est mesuré à 12,5%. Si la baisse de la concentration en Mg des barrières permet d'éviter la formation de dislocations, elle diminue aussi l'efficacité du confinement des excitons lorsque la température augmente, surtout si les interfaces ne sont pas franches. L' $IQE_{PL}$  de l'émission du coeur de la structure atteint une valeur de 9%, ce qui est bien plus élevé que pour les échantillons PQx1 et PQx2 (respectivement 0,2% et 2%). Ceci montre que le gain sur l'aspect structurel est peut être effectif, mais qu'il faut

photoluminesce due à cet effet peut alors fausser l'interprétation des résultats. L'acquisition des spectres à basse température étant optimisée sur la zone la plus intense et donc la plus dense en nanofils, tout déplacement intervenant pendant l'étude en température ne peut qu'entraîner une diminution de l'intensité émise. Nous considérerons donc que les résultats de tenue en température obtenus ici sont minorés.

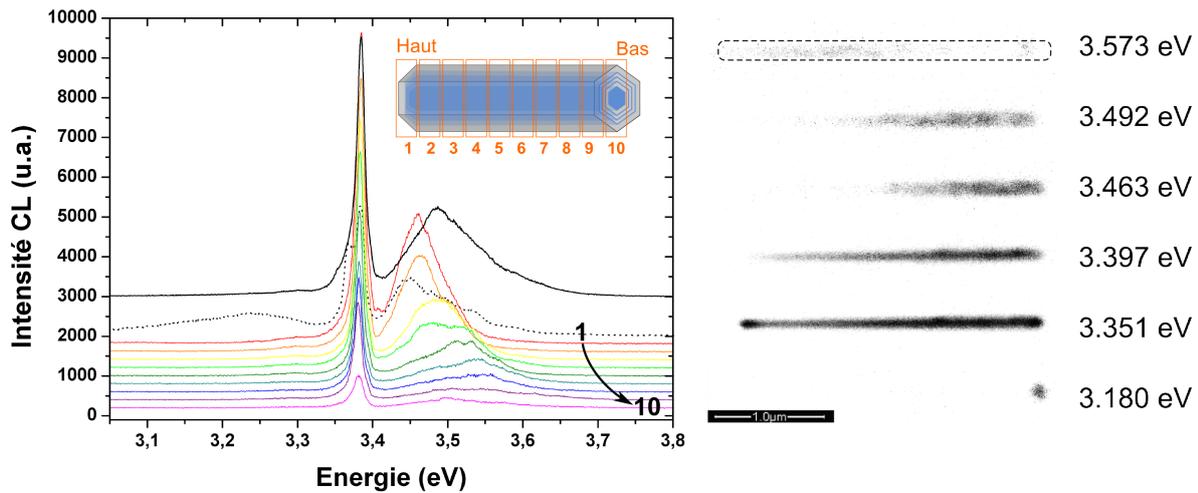


**Figure 3.19** – Spectres de PL de l'échantillon PQx3 en fonction de la température. L'intensité de l'émission du coeur ZnO à 3.38 eV et celle des puits quantiques (PQs) radiaux à 3.55 eV normalisées par rapport à leurs valeurs respectives à basse température, sont reportées sur le graphique de droite. Dans cet échantillon, l'émission des puits quantiques axiaux est visible à 3.42 eV, entre l'émission du coeur ZnO et celle des puits quantiques radiaux.

désormais se concentrer sur l'optimisation des épaisseurs et des interfaces de l'hétérostructure pour en améliorer les performances optiques.

**Emission axiale et dispersion de l'émission radiale des puits quantiques :** Dans le cas des croissances de coquilles de ZnMgO sur nanofils de ZnO, nous avons vu que la variation de l'incorporation le long du nanofil conduisait à une variation de la longueur d'onde d'émission, et donc à un élargissement spectral de l'émission globale des nanofils. Pour les structures à multipuits quantiques, un effet similaire a été observé sur l'émission des puits quantiques radiaux. La figure 3.20 présente les spectres d'émission de cathodoluminescence d'un nanofil de l'échantillon PQx1 lorsque l'excitation est réalisée sur des zones d'environ 200 nm et déplacée progressivement le long du nanofil. La courbe noire supérieure correspond au spectre d'émission lorsque tout le nanofil est excité, celle en pointillés noir à l'excitation au sommet (zone 1) du nanofil, puis les zones 2 à 10 se décalant vers la base du nanofils. L'émission des puits quantiques radiaux présente un décalage vers les hautes énergies à mesure que l'on déplace la zone d'excitation vers le bas du nanofil. Ce décalage de 3.45 à 3.55 eV (100 meV) s'accompagne d'un élargissement et d'une baisse d'intensité de l'émission. Il témoigne probablement de la baisse de la vitesse de croissance vers le bas du nanofil qui conduit à une diminution de la largeur du puits et d'un renforcement du confinement des excitons. Cet effet se retrouve sur les cartographies de CL des émissions à 3.463, 3.492 et 3.573 eV.

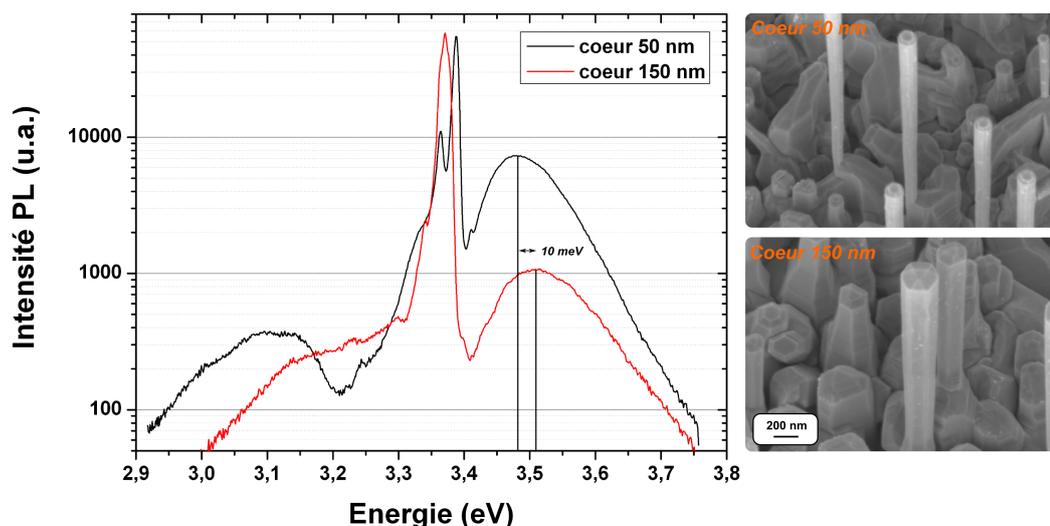
Le spectre correspondant à l'émission du sommet du nanofil (zone 1) ainsi que la cartographie à 3.18 eV permet d'observer l'émission du puits quantique axial en dessous du gap du ZnO. La faible intensité de cette émission peut s'expliquer par la surface (ou le volume) actif relativement petit comparativement aux puits radiaux ou au coeur ZnO de la structure.



**Figure 3.20** – Evolution de la cathodoluminescence à 5 K le long d'un nanofil avec une structure PQx1. A gauche, le graphique présente les spectres d'émission CL pour différentes zones d'excitation représentées sur le schéma de 1 à 10. A droite, cartographies d'émission de CL monochromatiques pour différentes énergies.

**Dispersion de l'émission en fonction de la taille des coeurs :** Nous avons cherché à savoir si les dimensions du coeur de ZnO qui sert de support à l'hétérostructure avaient un effet important sur les propriétés optiques. Pour cela, nous avons réalisé la croissance simultanée d'une hétérostructure PQx1 sur des champs de nanofils de ZnO de 50 nm et de 150 nm de diamètre. Les résultats de photoluminescence à 4 K d'ensemble de nanofils dispersés sont présentés sur la figure 3.21. Des écarts sont notables sur les trois composantes des spectres :

- L'émission du coeur de 50 nm de diamètre est dominée par un pic principal à 3.388 eV et un pic secondaire à 3.365 eV. La contribution principale de l'émission du coeur ZnO de 150 nm de diamètre est centrée à 3.370 eV, ainsi qu'un pic de plus faible intensité à 3.34 eV.
- L'émission des puits radiaux est décalée d'environ 10 meV pour les hétérostructures avec les coeurs les plus gros, alors que leur intensité est réduite d'une décade. En considérant le fait que ce décalage de 10 meV est relativement faible devant la largeur de l'émission des PQRs, nous pensons que le diamètre du coeur n'a finalement qu'une faible influence et que la plus grande contribution de l'élargissement observé provient de la variation de l'émission au sein d'un même nanofil (~100 meV comme démontré précédemment).
- L'émission des puits axiaux est elle aussi décalée vers les hautes énergies pour le coeur avec le diamètre de 150 nm, sans toutefois connaître une baisse de son intensité aussi importante.



**Figure 3.21** – Comparaison des spectres de photoluminescence de deux hétérostructures réalisées lors de la même croissance, sur des coeurs de diamètre différent (50 nm et 150 nm).

## Conclusion

Le développement de la croissance de puits quantiques en structure coeur-coquilles sur nanofils de ZnO s'est déroulé en plusieurs étapes :

Premièrement, la démonstration de la croissance radiale de ZnMgO à 500°C, température de croissance compatible pour une faible interdiffusion entre le ZnO et le MgO. Par rapport au procédé de croissance spontanée de nanofils de ZnO du chapitre 2, le protoxyde d'azote a été remplacé par l'oxygène et le rapport VI/II est passé de 500 à quelques milliers (4000 à 15000 suivant la composition de l'alliage ZnMgO). Les images TEM ont montré la formation d'une coquille avec d'une part la croissance radiale sur les facettes latérales du nanofil, et d'autre part une croissance axiale résiduelle à son sommet. La spectroscopie de cathodoluminescence a révélé une incorporation en magnésium inférieure dans la partie axiale de la croissance. De plus, la variation du rapport en précurseur Mg/Zn dans le réacteur durant la croissance a permis la croissance d'alliage ZnMgO dont la composition en Mg varie entre 0 et 30 %. Au delà, la spectroscopie de photoluminescence a révélé l'apparition de deux phases de compositions distinctes, que nous interprétons comme la démixtion de l'alliage.

Deuxièmement, la réalisation de multipluils quantiques a été possible en enchainant la croissance de coquilles de ZnMgO et de puits quantiques de ZnO. Les images TEM ont révélé trois puits quantiques radiaux ainsi que trois puits axiaux avec des interfaces clairement définies. Les spectres d'émission de photoluminescence de ces échantillons ont montré trois contributions. Celle du coeur en ZnO à 3.37 eV. A plus haute énergie, celle des puits quantiques radiaux. Enfin la contribution des puits axiaux dont l'énergie d'émission, influencé par le champ électrique

dans l'axe  $c$ , n' est visible en dessous de l'émission du bord de bande du ZnO que pour les fortes épaisseurs de puits ( $> 3$  nm).

Enfin, à partir de ces résultats, une étude sur les propriétés structurales et optiques de nanofils à 3 puits quantiques de composition de barrière différente a été entreprise. Celle-ci a révélé que les hétérostructures composées de barrières de composition  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$  présentaient de nombreuses dislocations, alors que celles composées de barrières  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  en étaient quasiment exemptes. Par ailleurs, une estimation de l'efficacité quantique interne des puits radiaux a été réalisée. Pour cela, les rapports d'intensité de photoluminescence entre 300 K et 5K ont été comparés. Ils montrent une forte corrélation de l'IQE avec la présence ou l'absence de dislocations, avec respectivement 0.2% et 54% pour ces deux échantillons.

## Croissance localisée des NFs de ZnO

### Sommaire

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Etat de l'art</b>   | <b>123</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Démarche</b>  | <b>125</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Effet de la polarité de la couche ZnO</b>                   | <b>128</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Croissance localisée de courte durée</b>                    | <b>129</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Rapport VI/II en croissance localisée</b>                   | <b>131</b> |
| 4.5.1      | Densité des motifs   | 131        |
| 4.5.2      | Effets de bords  | 132        |
| <b>4.6</b> | <b>Perspective : vers la LED à nanofils ZnO</b>                | <b>135</b> |
| 4.6.1      | Les hétérojonctions à base de nanofils de ZnO :                | 135        |
| 4.6.2      | Structure LED idéale à base de nanofils de ZnO (coeur ZnMgO)   | 135        |
| 4.6.3      | Croissance d'hétérostructures ZnO/ZnMgO sur nanofils organisés | 138        |

Depuis les années 2000, en particulier sous l'impulsion de groupes comme celui de Charles Lieber à Harvard, de nombreux dispositifs qui utilisent des nanofils ont été proposés. Les premiers dispositifs étaient souvent basés sur un nanofil unique et les dispositifs ainsi obtenus avaient souvent une portée limitée au domaine académique. Peu à peu, le traitement collectif des nanofils s'est amélioré et a conduit à des dispositifs basés sur une assemblée de nanofils. Ces nanofils, généralement obtenus par croissance spontanée sur un substrat, ne se présentent pas sous forme de réseau organisé. Tout porte à croire que pour la plupart des applications (optoélectronique, capteur, actuateur...), la possibilité d'obtenir des réseaux organisés et contrôlés de nanofils sera un élément clé des futurs dispositifs. Plus précisément, il convient de faire la distinction entre deux familles d'applications.

La première famille concerne les applications où l'orientation, la taille et la qualité cristalline n'est pas primordiale et où les surfaces mises en jeu sont souvent importantes. Ce peut être le cas de l'utilisation des nanofils de ZnO en tant qu'électrode transparente à forte surface

spécifique pour le photovoltaïque par exemple. Les méthodes de croissance à bas coût sur de grandes surfaces comme les croissances par voie chimique sont alors les plus compétitives.

La seconde famille concerne les applications à forte valeur ajoutée, nécessitant un contrôle fin des propriétés (d'émission ou d'absorption optique pour l'optoélectronique) ou pour les applications impliquant une intégration complexe des nanostructures. Pour obtenir des dispositifs reproductibles, et plus généralement pour envisager une exploitation des nanofils de ZnO, la maîtrise de la localisation de la croissance est essentielle. Elle permet de choisir la position des nanofils, et donc d'en contrôler la densité. Mais elle permet surtout de s'affranchir des aspects aléatoires de la croissance spontanée, et d'obtenir un parfait contrôle des dimensions des nanofils à grande échelle.

En dehors de ces aspects applicatifs, la croissance localisée permet de tester notre compréhension des mécanismes de croissance, comme par exemple l'étude des longueurs de diffusion, en jouant par exemple sur le pas entre les motifs. Elle simplifie aussi grandement la caractérisation des nanostructures en rendant les mesures macroscopiques représentatives d'une population de nanofils homogènes. Ce chapitre reprend les résultats obtenus durant la thèse, sur la localisation de la croissance de nanofils ZnO.

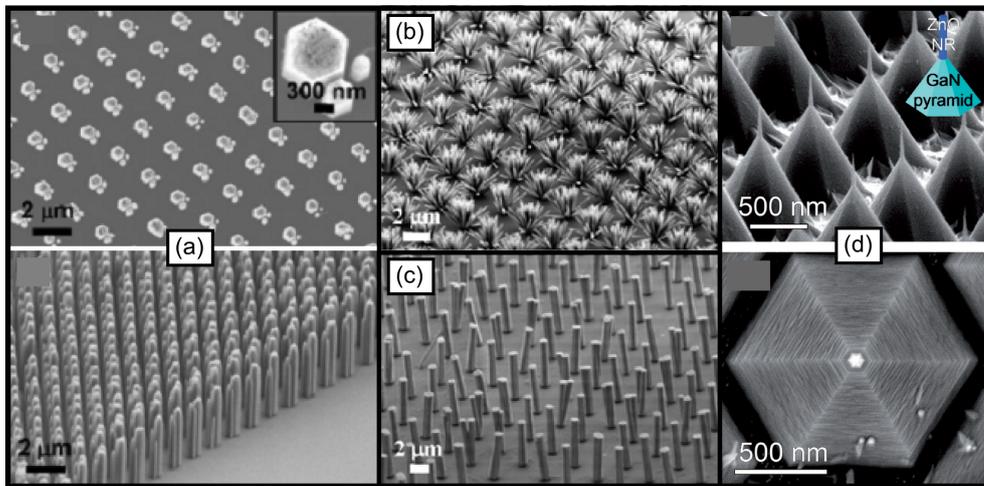
## 4.1 Etat de l'art

Les méthodes de croissance catalysée permettent d'obtenir relativement aisément des réseaux de nanofils organisés, en contrôlant la position initiale du catalyseur via des techniques de lithographie par exemple. Cette méthode fonctionne bien pour des nanofils semi-conducteurs comme l'InP ou le GaP [112], le Si [113] ou encore le GaAs [114]. Pour le ZnO, l'or a été utilisé comme catalyseur pour permettre la localisation de la croissance de champs de nanofils, de manière structurée [115] ou non [116].

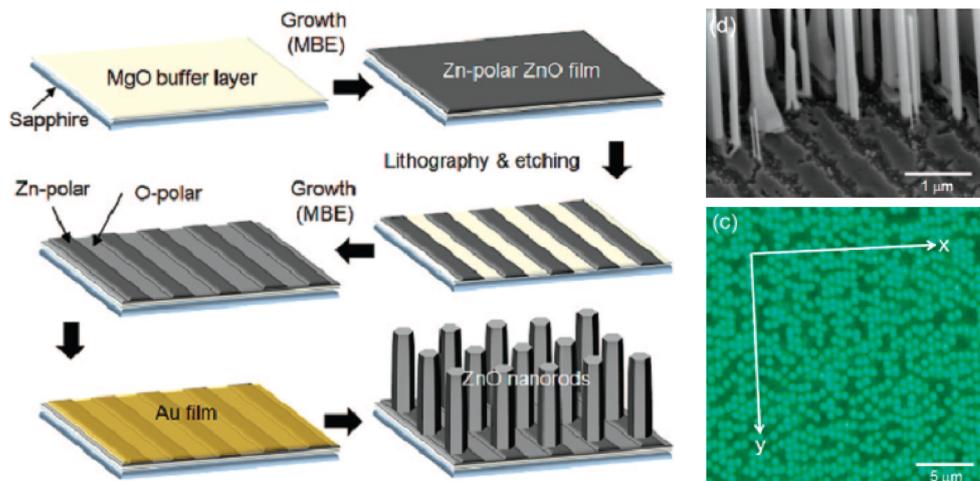
La réalisation de structures organisées de ZnO non catalysé est aussi possible, et permet de s'affranchir de la problématique du catalyseur, comme nous l'avons vu précédemment. Pour cela, nous devons prendre en compte le fait que la faisabilité d'une croissance par CVD dépend des espèces réactives mises en jeu mais aussi de critères physico-chimiques de la surface comme sa nature chimique, sa température ou sa réactivité, qui elle-même dépend des conditions de croissance. Donc, pour des conditions données, la croissance peut être effective sur une surface ou un matériau, alors qu'elle sera impossible sur un autre matériau, voir une autre surface cristalline du même matériau. Nous distinguerons ici deux approches.

- La première approche consiste à faire croître les nanofils sur des zones favorables à la croissance relativement aux zones environnantes. Un substrat utilisé pour la croissance des nanofils sur lequel est déposé un masque avec des ouvertures est alors généralement utilisé. Une équipe du Georgia Institute of Technology a publié [117] [118] la réalisation de réseaux de nanofils de ZnO organisés sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de germination polycristalline de ZnO. Un masque de PMMA structuré par lithographie électronique permet la localisation de la croissance qui s'effectue à basse température ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), par méthode hydrothermale. L'orientation imparfaite des nanofils, visible sur l'image (c) de la figure 4.1 est due à la polycristallinité et la mosaïcité de la couche de germination. Une démonstration de nanofils parfaitement orientés est aussi faite sur substrat GaN. Dans ce cas de figure, plusieurs nanofils sont présents dans chaque ouverture du masque, comme le montre l'image (a) figure 4.1. Ce procédé est limité aux croissances à basse température, du fait de l'utilisation d'un masque polymère, ce qui limite fortement la qualité du matériau obtenu.

Du côté de la croissance par MOCVD, on peut citer l'équipe coréenne de G.C. Yi qui a démontré la faisabilité de la croissance de nanofils de ZnO au sommet de pyramides de GaN (cf. image (d)) [119], elles-mêmes localisées et ordonnées. Cette voie, bien que donnant de bons résultats, ne permet pas l'obtention de forte densité de nanofils et reste très coûteuse étant donné les croissances successives de GaN et de ZnO, de surcroît non compatible dans un même réacteur.



**Figure 4.1** – (a) Croissance localisée de nanofils de ZnO sur substrat Gallium, avec masque PMMA. Plusieurs nanofils sont présents à chaque motif[117].  
 (b) et (c) Sur substrat silicium avec couche de germination de ZnO polycristalline, les nanofils présentent une désorientation plus ou moins prononcée[117].  
 (d) Localisation de la croissance des nanofils sur des pyramides de GaN par MOCVD[119].

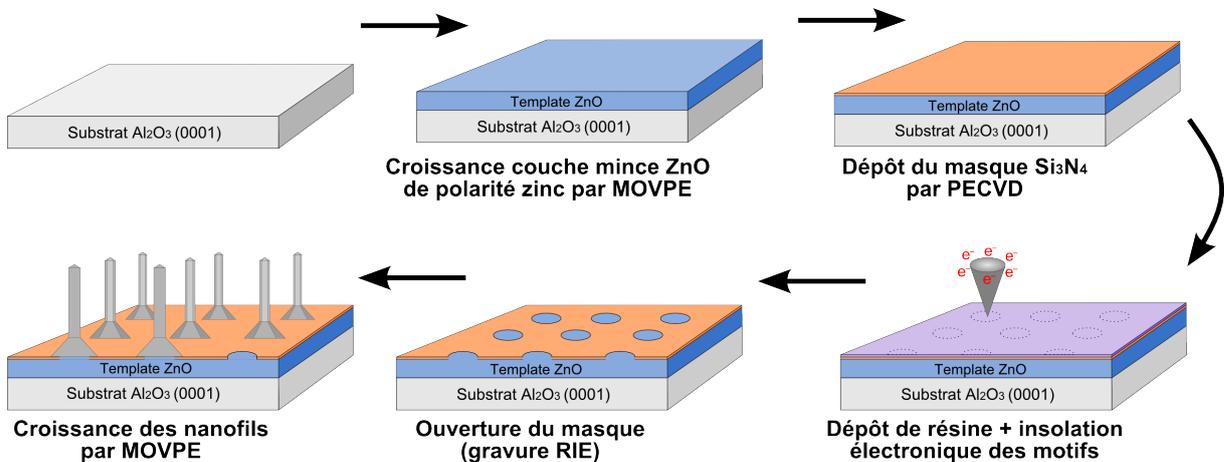


**Figure 4.2** – Description schématique du processus de localisation utilisé par Lee et al. pour la réalisation d'un template de ZnO de polarité périodiquement inversée, et la localisation de la croissance des nanofils ZnO sur les zones de polarité Zn. La position des nanofils est ordonnée suivant une dimension[120].

- La seconde approche exploite l'anisotropie de vitesse de croissance du ZnO, notamment entre la croissance suivant la direction [0001] et [000-1]. Lee et al. [120] de l'université de Tohoku, au Japon a présenté en 2008 une méthode basée sur la polarité du ZnO pour contrôler la position des nanofils suivant une dimension. En réalisant un substrat structuré formé de bandes alternées de ZnO de polarité Zn et de polarité O de 2  $\mu\text{m}$  de large, le groupe démontre la croissance par transport chimique en phase vapeur (CVT) à 900°C, de nanofils de ZnO localisés sur les surfaces de polarité Zn. Un contrôle de la croissance dans les deux dimensions de la surface de croissance n'a par contre pas été réalisé. De plus, cette méthode nécessite l'emploi d'un catalyseur Au, comme le montre l'avant dernière étape du schéma de la figure 4.2.

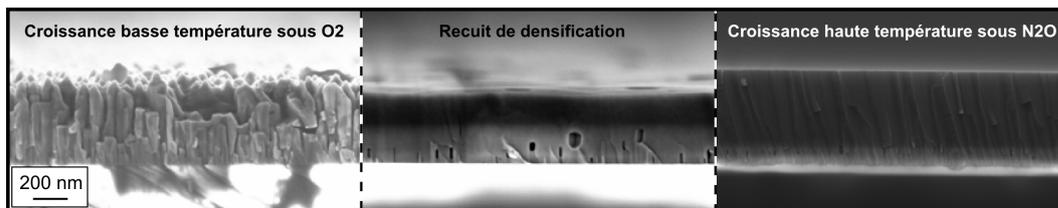
## 4.2 Démarche

La réalisation de réseaux de nanofils organisés doit permettre de faciliter leur intégration dans les dispositifs futurs. Il est important que la technique qui conduit à ce contrôle de la croissance soit peu coûteuse et conserve les bonnes propriétés optiques des nanostructures. Ce dernier point sous-entend que l'on doit conserver la possibilité d'effectuer la croissance des nanofils et de leur hétérostructure à haute température, sans risquer une contamination chimique. Nous proposons ici une méthode relativement simple qui utilise des outils et matériaux courants de la microélectronique. Celle-ci consiste à forcer spatialement la croissance des nanofils de ZnO en utilisant un substrat avec des zones de germination. Comme la croissance des nanofils se fait suivant la direction [0001], ces zones pourront être des plans basaux de ZnO de polarité +c de dimensions proches de celles du diamètre des nanofils. La réalisation d'un tel substrat a été réalisée par lithographie en collaboration avec Brigitte Martin et Jean Luc Thomassin (CEA). La figure 4.3 présente les différentes étapes de cette réalisation :



**Figure 4.3** – Schéma détaillant les étapes de la réalisation d'un substrat de croissance pour les réseaux de nanofils de ZnO organisés et élaborés par MOVPE. Cette méthode n'utilise qu'une seule étape de lithographie.

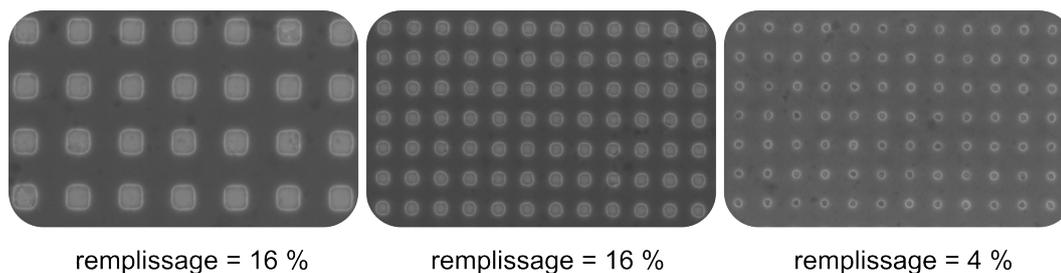
**1) Croissance de la couche mince de ZnO de polarité zinc :** A. Ribeaud a montré au cours de sa thèse [106] que la polarité de la couche de ZnO épitaxié est contrôlée par la température de croissance ainsi que par le précurseur utilisé. Afin d'obtenir une couche de polarité +c, la croissance doit débiter à basse température (520°C) sous oxygène et DiethylZinc. Comme nous l'avons vu dans les études sur les morphologies de croissance des nanostructures de ZnO, le rapport VI/II doit être élevé (1000) pour une bonne planéité de la couche. Pour améliorer la rugosité du dépôt ainsi que la qualité cristalline, un recuit de reconstruction de surface est effectué à haute température sous atmosphère oxydante, suivi d'une seconde étape de croissance à haute température cette fois-ci avec le  $N_2O$  comme précurseur. L'évolution de la morphologie de la couche mince est présentée à la figure 4.4. La rugosité de surface de la couche s'améliore avec l'augmentation de son épaisseur, c'est la raison pour laquelle une couche épaisse de 2 à 3  $\mu\text{m}$  a été épitaxiée pour nos essais. Bien que l'influence de cette épaisseur sur la croissance des nanofils n'ait pas été étudiée, nous pensons que celle-ci n'est pas critique.



**Figure 4.4** – Images MEB de la tranche d'une couche mince de ZnO à trois stades de la croissance. La croissance, qui est fortement colonnaire et rugueuse lors de la croissance à basse température se densifie et se lisse en surface après le recuit à haute température. (d'après A. Ribeaud)

**2) Dépôt d'un masque dur :** Une couche de 30 nm de  $Si_3N_4$  est déposée par PECVD afin de servir de masque à travers lequel des motifs seront ensuite gravés. Le nitrure de silicium a été retenu parmi d'autres matériaux tels que le TiN, l'AlTiN ou encore le  $ZrO_2$ , du fait du mauvais coefficient de collage des espèces réactives à sa surface lors des croissances en condition "nanofil". Il s'agit d'un matériau utilisé classiquement pour la croissance sélective de nanofils de GaN et il est de plus stable aux températures de nos croissances, ce qui permet de limiter la diffusion d'impuretés dans le ZnO. D'autres matériaux comme le  $SiO_2$  seraient, d'après nos essais, aussi susceptibles de convenir pour la réalisation d'un masque de croissance sélectif.

**3) Dépôt et insolation d'une résine de lithographie :** La lithographie électronique a été utilisée du fait de sa flexibilité dans le choix des motifs (taille et pas). Trois types de réseaux carrés de motifs ont été insolés : des carrés de 200 nm de côté avec un pas de 500 nm, des carrés de 100 nm de côté avec un pas de 300 nm et enfin des carrés de 50 nm de côté avec un pas de 300 nm, chacun sur une surface de 5 x 5 mm. La forme carrée du motif permet surtout une optimisation du temps d'insolation qui découle du déplacement du faisceau électronique



**Figure 4.5** – Image MEB des ouvertures dans le masque. Les motifs carrés sont ceux décrits dans le paragraphe sur l’insolation de la résine, dans l’ordre de gauche à droite. La proportion de surface dédiée à la croissance (ZnO) est indiqué sous chacun des motifs.

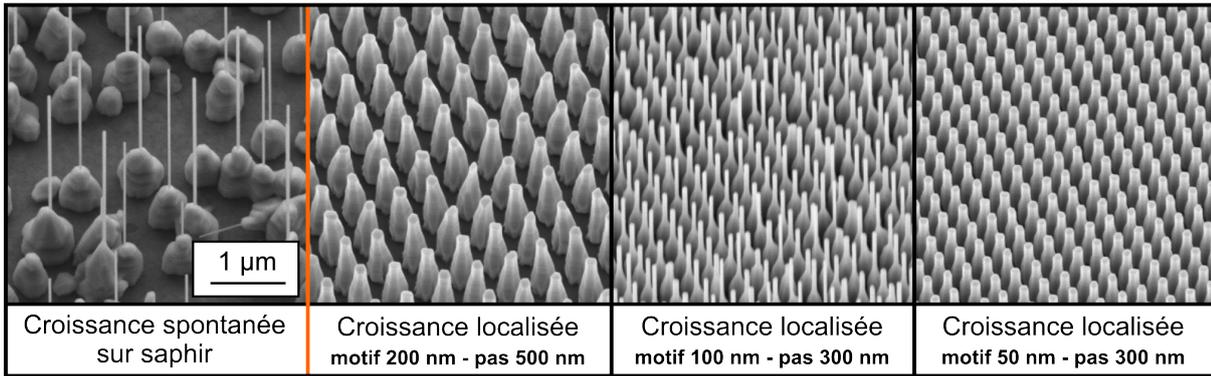
dans l’équipement de lithographie. Bien entendu, une fois le choix de ces paramètres fixé, il sera alors plus rapide et moins coûteux de travailler avec d’autres techniques comme le nano-moulage (nano-imprint).

**4) Ouverture du masque :** Après le développement de la résine, la gravure des ouvertures du masque a été effectuée par RIE dans un plasma de SF<sub>6</sub>. La résine est enfin enlevée. On observe sur la figure 4.5 un arrondissement de la forme des motifs les plus petits. Ceci s’explique par la participation à l’insolation des électrons rétrodiffusés depuis les couches de SiN et de ZnO jusque dans la couche de résine. Les images MEB à fort grossissement (non présentées ici) montrent un fond de gravure de bonne qualité, le procédé de gravure étant fortement sélectif.

#### 5) Croissance des nanofils de ZnO :

| substrat                        | Zn (μmol/min) | VI/II | T° (°C) | P° (mbar) | Tps (s)    |
|---------------------------------|---------------|-------|---------|-----------|------------|
| ZnO (0001) structuré sur saphir | 185           | 410   | 880     | 120       | <b>500</b> |

Afin d’observer l’influence des substrats avec une couche de ZnO et un masque de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la morphologie de la croissance des nanofils, nous avons utilisé les conditions de la croissance spontanée sur saphir (rappelées dans le tableau ci-dessus). Un morceau de saphir nu a aussi été introduit afin de servir de référence. Les images MEB des substrats après une croissance sont présentées sur la figure 4.6. La première chose à remarquer est l’excellent taux de remplissage des motifs pour les trois géométries. La régularité et l’homogénéité des croissances témoignent de la bonne réalisation des ouvertures dans le masque ainsi que de l’absence de dégradation de la surface des fonds de gravure. La morphologie des nanostructures en croissance localisée est différente de celle obtenue en croissance spontanée sur saphir et dépend fortement de la taille et du pas entre les motifs. Si on compare leur forme générale, on remarque que les îlots se trouvant à la base des nanofils en croissance spontanée n’existent plus en tant que tel sur les croissances localisées. A la place, un base plus large est présente mais semble en continuité avec le reste de la structure, formant un ensemble ”monolithique” dont la forme rappelle celle d’une bouteille de vin dont le diamètre évolue depuis le pied jusqu’au col. La partie haute des



**Figure 4.6** – Image MEB à 30° des croissances de ZnO sur substrat patterné avec différentes géométries de motifs. L’image de gauche sert de référence (croissance spontanée sur saphir).

nanostuctures présente un diamètre qui varie peu et constitue un nanofil, au sens où l’entend dans ce manuscrit. Ceci est visible particulièrement sur la croissance avec les motifs de 100 nm de diamètre, et sera clairement visible pour les croissances de plus longue durée présentées dans la suite.

La croissance localisée présentée ici permet donc un contrôle et une augmentation de la densité des nanostructures. On pouvait aussi attendre un certain contrôle du diamètre des nanofils. Les résultats montrent que la taille (diamètre) des motifs et celle des nanostructures sont peu corrélées. En effet, le diamètre de la base des nanostructures est supérieur à celui des motifs, d’autant plus que celui ci est petit (d’un facteur 4 pour le motif de 50 nm). Le diamètre au sommet des nanostructures ne semble pas uniquement lié à celui des motifs, comme le montre les valeurs relevées dans le tableau ci dessous.

| géométrie des motifs  | diamètre de la base | diamètre au sommet |
|-----------------------|---------------------|--------------------|
| sans motifs           | 600 nm              | 40 - 60 nm         |
| 200 nm ; pas = 500 nm | 300 nm              | 160 nm             |
| 100 nm ; pas = 300 nm | 200 nm              | 60 nm              |
| 50 nm ; pas = 300 nm  | 200 nm              | 100 nm             |

### 4.3 Effet de la polarité de la couche ZnO

Lors des croissances spontanées sur une couche buffer de ZnO ou sur les substrats de ZnO, nous avons vu que seules les surfaces (000-1) permettaient d’obtenir la croissance de nanofils, par la germination de grains avec une inversion de polarité. Dans le cas de la croissance localisée avec substrat structuré, nous imposons la position de ces sites de croissance préférentielle (ouvertures dans le masque), que nous entourons par un matériau peu favorable à la croissance. Ces sites de croissance sont de polarité zinc [0001] puisque les nanofils poussent suivant cette

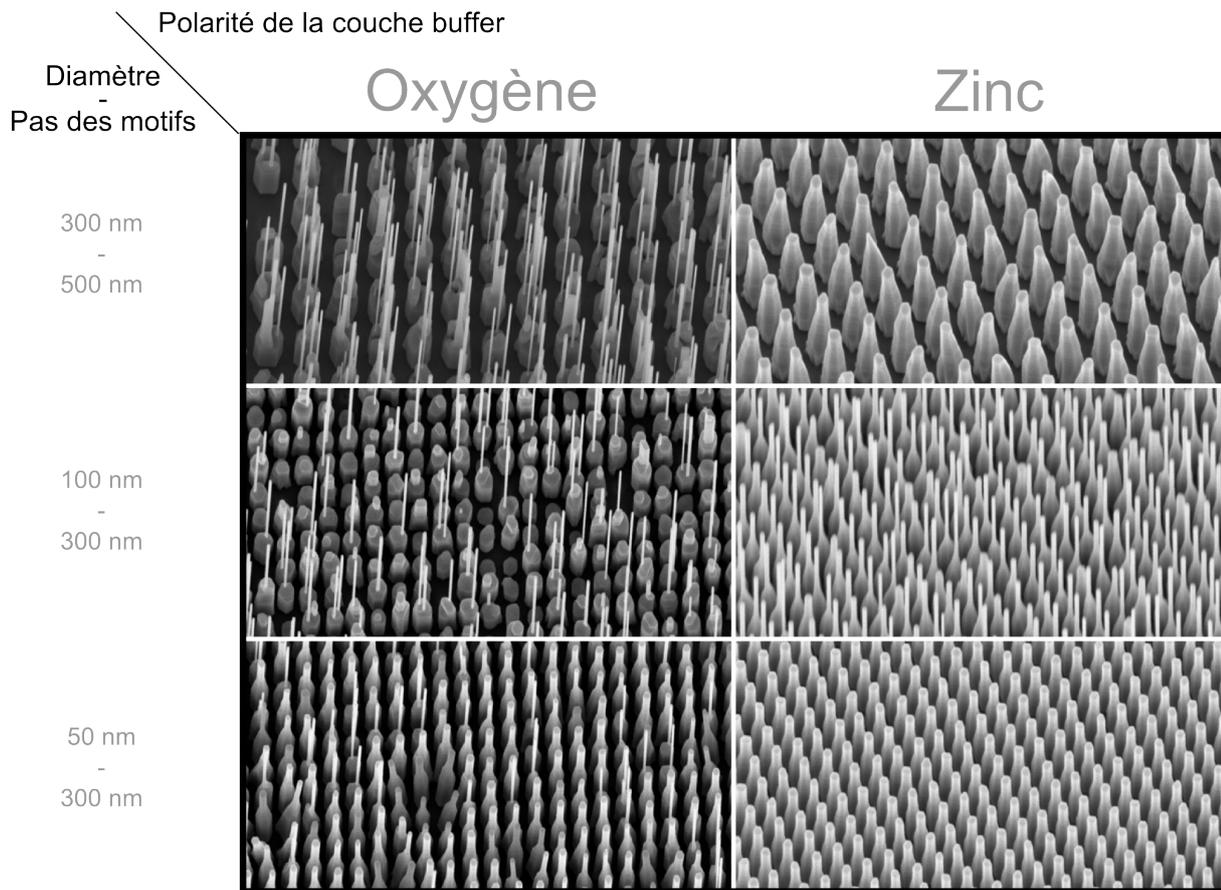
direction. Afin de tester certaines hypothèses émises sur les mécanismes de la croissance spontanée, nous avons réalisé la croissance localisée en remplaçant la couche mince de polarité zinc par une couche de polarité oxygène. Les images MEB des croissances sur chacune des polarités et pour les trois types de motifs sont présentées à la figure 4.7.

Elles montrent que les croissances sur la polarité oxygène est aussi sélective (pas ou peu de croissance parasite sur le masque), mais sont moins homogènes que celles réalisées sur le ZnO de polarité zinc. On observe dans les motifs de 100 nm des îlots (à priori de polarité oxygène) avec parfois un nanofil (à priori de polarité zinc), ce qui correspond aux observations des croissances spontanée sur saphir. La faible germination de nanofils peut être expliquée de la manière suivante : les sites de germination présents à la surface de la couche de ZnO doivent déboucher au niveau d'une ouverture du masque pour que la croissance d'un nanofil soit possible. Pour des tailles d'ouvertures supérieures, la probabilité de trouver un site de germination est plus important, comme le montre la croissance dans les motifs de 200 nm. L'interprétation de la croissance dans les ouvertures de 50 nm est plus délicate, puisqu'on observe deux morphologies de type « nanofil ». Certains nanofils (fins et long) sont identiques à ceux observés pour les diamètres de motifs de 100 et 300 nm, mais en plus faible nombre, ce qui reste cohérent avec l'explication proposée. Pour les autres (de plus gros diamètre, et moins longs), nous pensons qu'il s'agit en réalité d'un îlot de polarité oxygène, monolithique, c'est à dire sans inversion de polarité. Si cette hypothèse s'avère exacte, il faut alors comprendre en quoi les faibles ouvertures de masque permettent d'obtenir de telles morphologies.

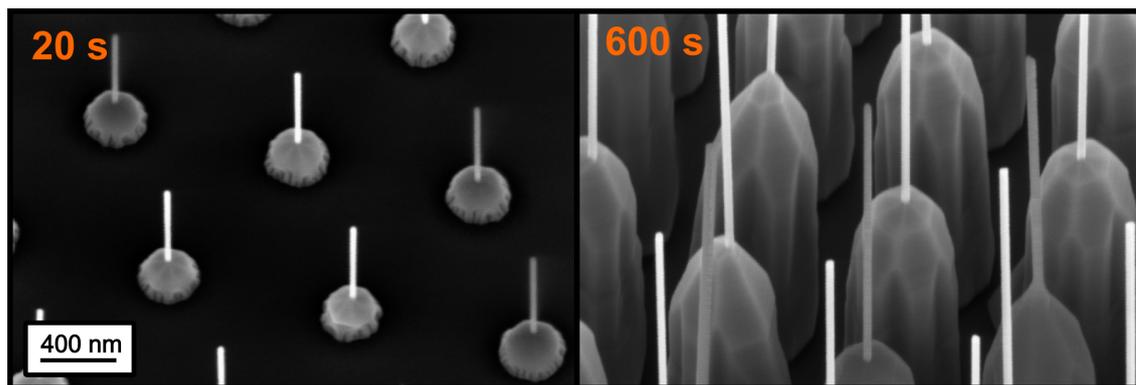
Les études TEM nécessaires à la détermination de la polarité des îlots et des nanofils de chacune de ces croissances n'ont pas pu être menées faute de temps. Bien que des hypothèses puissent être faites à partir des observations MEB, des observations précises des interfaces couche buffer/îlot, masque/îlot et îlot/nanofil sont nécessaires afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes menant à l'inversion de la polarité et la croissance des nanofils de ZnO.

#### 4.4 Croissance localisée de courte durée

Nous avons cherché à voir comment la germination des nanostructures se faisait sur les substrats structurées. La formation d'une marche entre le masque et la surface du ZnO peut en effet être un site favorable à la germination. Une croissance de 20 secondes a pour cela été effectuée, puis observée au MEB. A titre de comparaison, une croissance de 600 s effectuée dans les mêmes conditions est aussi présentée figure 4.8. Les images montrent qu'après 20s, la croissance est déjà trop avancée pour conclure quoi que ce soit sur le site de germination. Cependant, il est intéressant de constater que pour ces conditions de croissance et cette géométrie de masque, les nanofils sont déjà largement formés et que l'îlot s'étend déjà au delà du diamètre



**Figure 4.7** – Images MEB à 30° permettant de comparer la morphologie des croissances sélectives sur couche buffer de polarité oxygène et zinc, en fonction de la géométrie des ouvertures dans le masque de  $Si_3N_4$ .



**Figure 4.8** – Images MEB à 30° de croissances de nanofils sur substrat structuré avec un pas de motif de 800 nm en réseau hexagonal, et d’un diamètre de 80 nm.

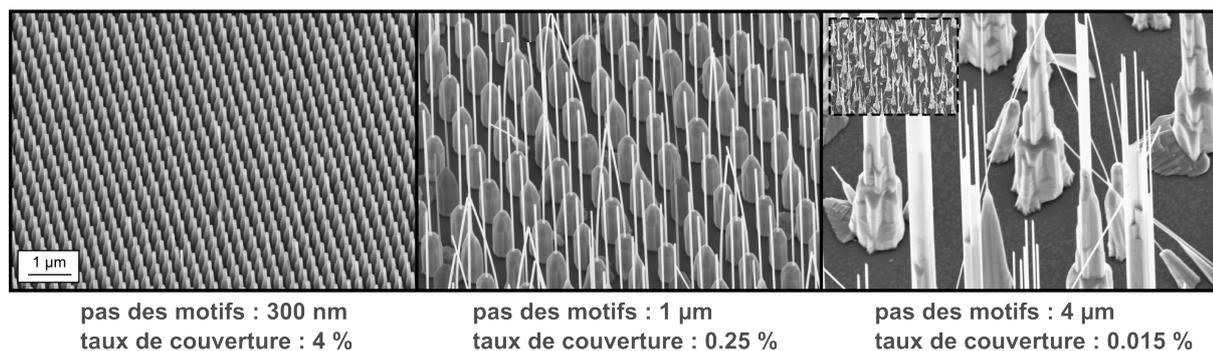
des motifs. Le diamètre des nanofils est d’environ 40 nm après 20 s, ce qui peut signifier que le fond de gravure du masque n’est pas parfait, et que le diamètre réel des ouvertures est différent de celui observé sur les images MEB après l’étape de gravure RIE. Si ce n’est pas le cas, il faut alors comprendre pourquoi la croissance n’est pas initiée sur toute la surface du motif.

| substrat  | Zn ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) | VI/II | T° (°C) | P° (mbar) | Tps (s)          |
|---|-----------------------------------|-------|---------|-----------|------------------|
| ZnO (0001) sur saphir<br>réseau hexagonal<br>pas = 800 nm, $\varnothing$ = 80<br>nm | 185                               | 500   | 880     | 120       | <b>20 et 600</b> |

## 4.5 Rapport VI/II en croissance localisée

### 4.5.1 Densité des motifs

Nous avons vu au chapitre 2 que les pré-réactions modifiaient la quantité de précurseur zinc à la surface de croissance. La croissance localisée provoque, elle aussi, une modification du rapport VI/II effectif. La température et les conditions de croissance étant proches de celles de la croissance spontanée, la cinétique de croissance est toujours limitée par l’approvisionnement en réactif limitant, c’est à dire le précurseur zinc. Or, en fixant la densité de sites de croissance, on fixe aussi la quantité de zinc disponible par site. Si la densité de nanostructures est plus importante qu’en croissance spontanée, la quantité de zinc disponible sera supérieure et le rapport VI/II effectif inférieur. C’est ce qui est observé à la figure 4.6, où le facteur de forme des nanofils est sensiblement plus faible en croissance localisée qu’en croissance spontanée. Afin d’écartier tout autres effets liés à la comparaison croissance spontanée / croissance localisée, nous avons comparé des croissances sur substrats structurés où seule la densité des motifs varie (taux de couverture des motifs de 4%, 0.25% et 0.015%). Les images sont présentées à la figure



**Figure 4.9** – Images MEB à 30° montrant l’influence du pas des motifs sur la morphologie des nanostructures. Les trois échantillons présentent les même taille de motifs et ont été fait avec les même paramètres de croissance. L’augmentation de la densité des motifs entraîne une baisse du facteur de forme des nanostructures.

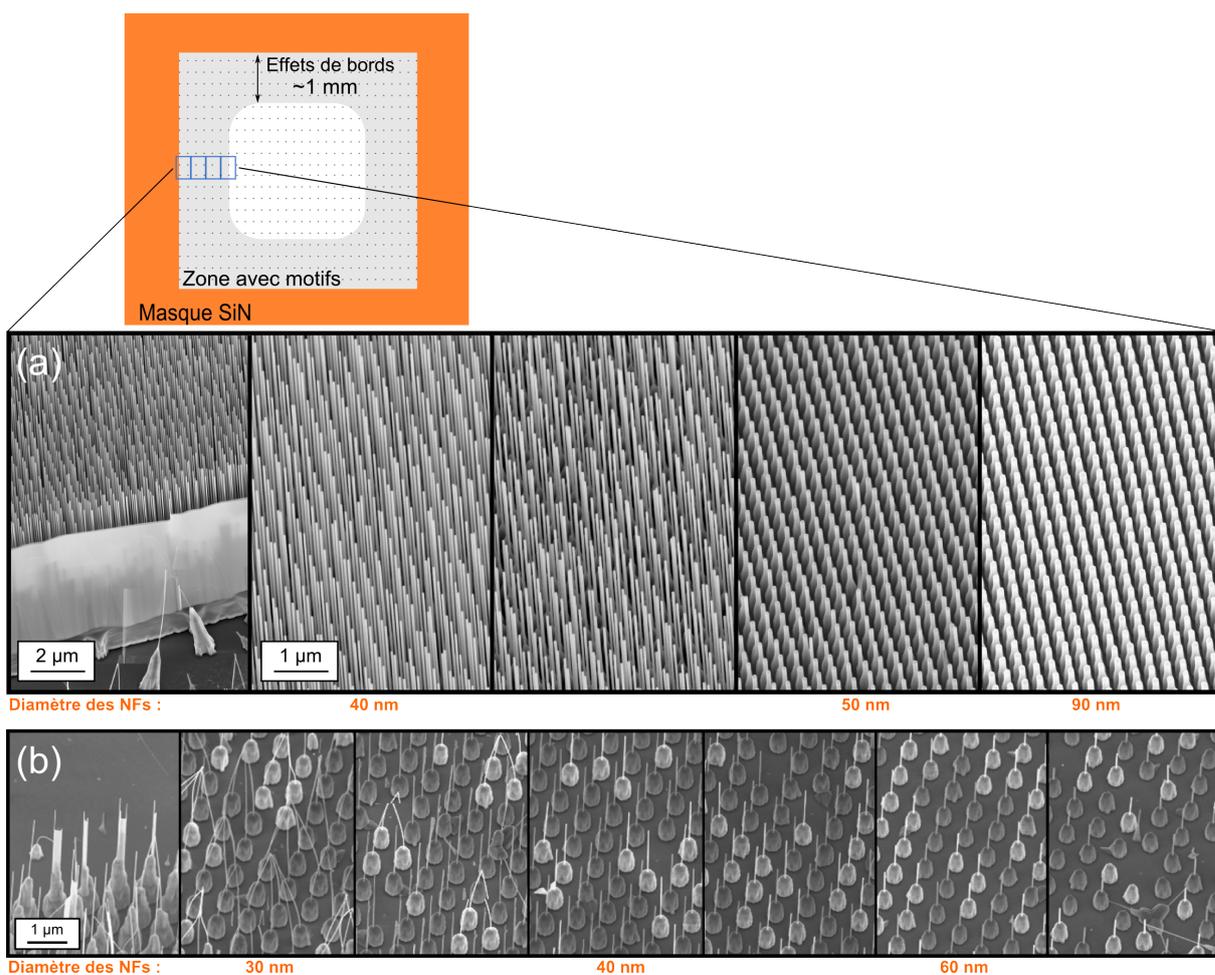
4.9. Nous observons que la diminution du taux de couverture des motifs entraîne le même effet morphologique qu’une diminution du rapport VI/II effectif.

#### 4.5.2 Effets de bords

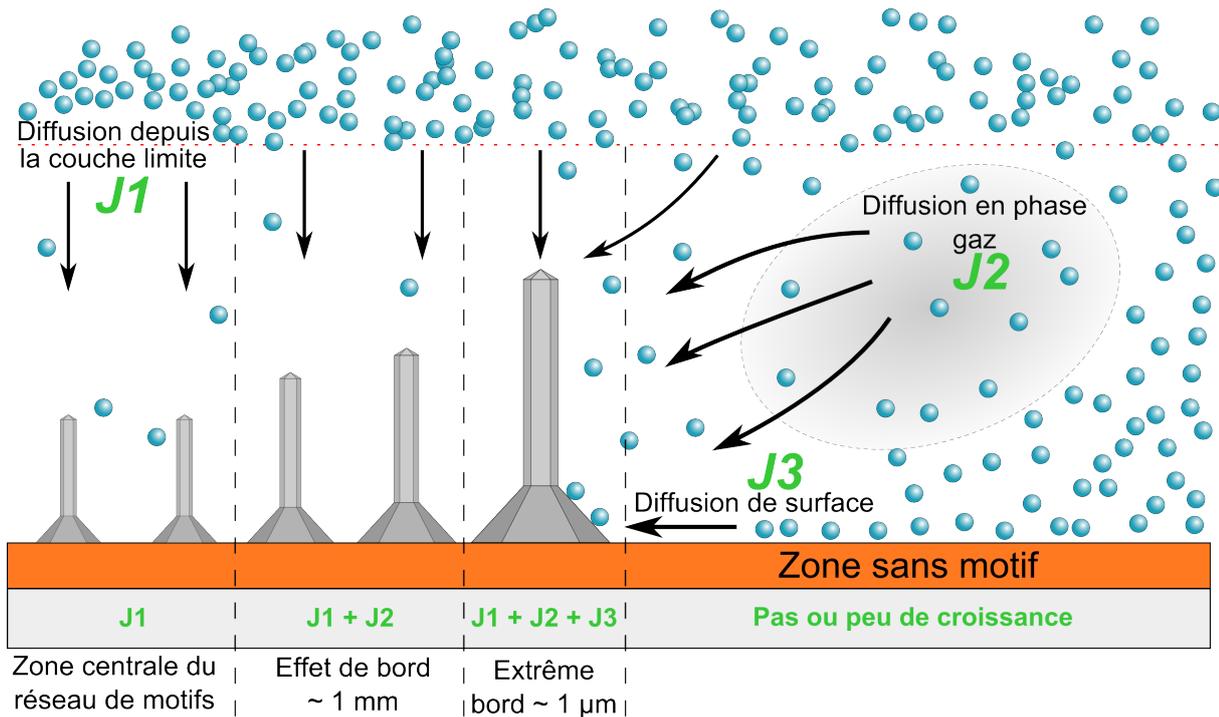
Nous avons aussi observé une modification de la morphologie des nanostructures à proximité des bords des zones où les motifs sont réalisés. La figure 4.10 présente des observations effectuées sur une croissance organisée sur un substrat dont les motifs carrés de 60 nm x 60 nm sont disposés suivant un réseau carré dont le pas est de 300 nm (a), et des motifs carrés de 80 nm x 80 nm disposés suivant un réseau hexagonal<sup>1</sup> d’un pas de 1 μm (b). Cet effet se traduit par une augmentation du facteur de forme des nanofils au fur et à mesure que l’on se rapproche du bord d’une zone de motif. Un effet similaire a déjà été observé, notamment par M.T. Borgström et al. [121] sur des champs de nanofils catalysés. L’effet est sensible jusqu’à une distance d’environ 1 mm du bord. Enfin, la dernière rangée extérieure de nanostructures présente un effet encore plus marqué. La formation d’un « nanomur » a régulièrement été observé à cet endroit (cf. figure 4.10 (a)), et reste pour nous un mystère.

D’une manière qualitative, les effets observés sur le bord des zones structurées sont dus à la faible consommation de précurseur zinc au dessus des zones sans motif. La concentration en zinc dans la couche limite au dessus de cette zone est donc proche de la concentration dans le reste du réacteur. La diffusion de ces molécules dans la couche limite vers les zones à faible concentration, c’est à dire vers les zones de croissance structurée, entraîne une augmentation locale du flux de précurseur zinc. Comme précédemment, la diminution du rapport VI/II effectif qui en découle permet la formation de nanofils de ZnO avec un facteur de forme plus important. Le schéma présenté en figure 4.11 permet de mieux comprendre le phénomène :

1. un réseau hexagonale permet d’avoir un écartement plus régulier entre chaque motif (6 premiers voisins équidistants contre 4 pour les réseaux carrés).



**Figure 4.10** – Images MEB à 30° de différentes zones de croissances localisées. En allant vers la droite, on s'éloigne du bord de la zone de motifs. Le facteur de forme des nanofils diminue, traduisant une augmentation du rapport VI/II effectif soit une diminution de l'apport en zinc.



**Figure 4.11** – Schéma expliquant la diminution du rapport VI/II effectif en bord de zone patternée. Les sphères bleues représentent le précurseurs zinc.

- Dans la partie homogène de la croissance localisée, c'est à dire au centre des motifs, on considère un flux  $J1$  de précurseur zinc qui diffuse depuis la couche limite du fait du gradient provoqué par l'incorporation des atomes participant à la croissance des nanostructures.
- Dans une zone de 1 mm située en bord de motifs, en plus du flux  $J1$ , un autre flux de précurseur  $J2$  provient de la diffusion depuis la couche limite située dans la zone « hors motifs ».
- Enfin, dans une zone de 1  $\mu\text{m}$  environ, situé à l'extrême bord de la zone structurée, le flux de précurseurs zinc est composé de  $J1$  plus  $J2$ , plus un troisième flux qui provient de la diffusion en surface des adatoms sur le masque de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hors de la zone structurée.

Ces effets de bords sont pénalisants pour la réalisation de dispositifs, car ils entraînent une dispersion des dimensions des nanofils, et rendent complexe leur intégration (contacts, ...). Afin de solutionner ce problème, il convient que la zone de motifs recouvre entièrement le substrat de croissance. Nous avons en effet observé que pour une zone de motif clivé en son milieu avant la croissance, les nanostructures du bord clivé présentaient la même morphologie que la partie centrale.

## 4.6 Perspective : vers la LED à nanofils ZnO

Au cours de ces quatre chapitres, nous avons abordé différents axes de recherche autour de la croissance des nanofils de ZnO : maîtrise et compréhension de la croissance spontanée, croissance de coquilles de ZnMgO et de puits quantiques de ZnO, croissance localisée. Ces différentes thématiques peuvent être considérées comme des briques technologiques pour la réalisation de dispositifs électroluminescents à base de nanofils de ZnO. En guise d'ouverture et aux vues des précédents résultats, nous proposons ici de discuter d'un design de LED UV optimisé pour l'éclairage à bas coût. Nous parlerons entre autre de la compatibilité entre les différentes briques technologiques, du dopage p, puis nous présenterons les points sur lesquels les efforts doivent être concentrés.

### 4.6.1 Les hétérojonctions à base de nanofils de ZnO :

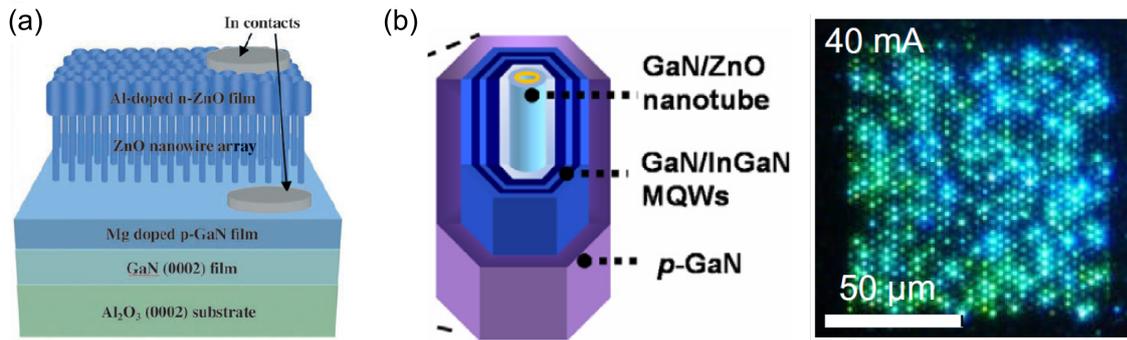
Dans la partie introductive de cette thèse, nous avons présenté le dopage p comme étant le principal verrou à l'utilisation du ZnO dans des dispositifs optoélectroniques. La publication récente de résultats encourageants provenant de différents groupes de recherche, y compris au LETI, nous permet d'espérer voir très prochainement une démonstration fiable ainsi qu'une compréhension physique du dopage de type p dans le ZnO. En attendant, la valorisation de nanostructures telles nous les avons présentées jusqu'ici peut se faire en contournant le problème de dopage p par la réalisation d'hétérojonctions avec d'autres matériaux "donneurs de trous". Parmi ces matériaux, le GaN de type p a été largement employé du fait de ces caractéristiques (largeur de bande interdite et structure cristalline notamment), proches de celles du ZnO :

- soit en se servant des nanofils ZnO comme substrat et zone de type n [122] ;
- soit afin d'améliorer l'extraction d'une LED planaire [123][124] ;

Des matériaux organiques, compatibles avec une technologie à bas coût, ont aussi été intensément étudiés. Notamment, certains composants organiques ordonnés et donneurs de trous comme les oligothiophene ont été utilisés pour la réalisation d'hétérojonctions p-n hybrides [125].

### 4.6.2 Structure LED idéale à base de nanofils de ZnO (coeur ZnMgO)

La structure idéale d'un LED dépend de l'application visée où plus précisément, de la longueur d'onde d'émission et de la densité de puissance optique souhaitées. Nous parlons ici de deux applications où la LED ZnO paraît pertinente par rapport aux technologies actuelles, à base de nitrure :



**Figure 4.12** – (a) Exemple de structure de LED à base d'hétérojonction GaN-p 2D / ZnO-n NFs. [122] (b) Utilisation de nanotube de ZnO comme support pour la croissance d'hétérostructures GaN/InGaN. [126]

### L'éclairage général et le remplacement des ampoules à incandescence ou fluocompactes :

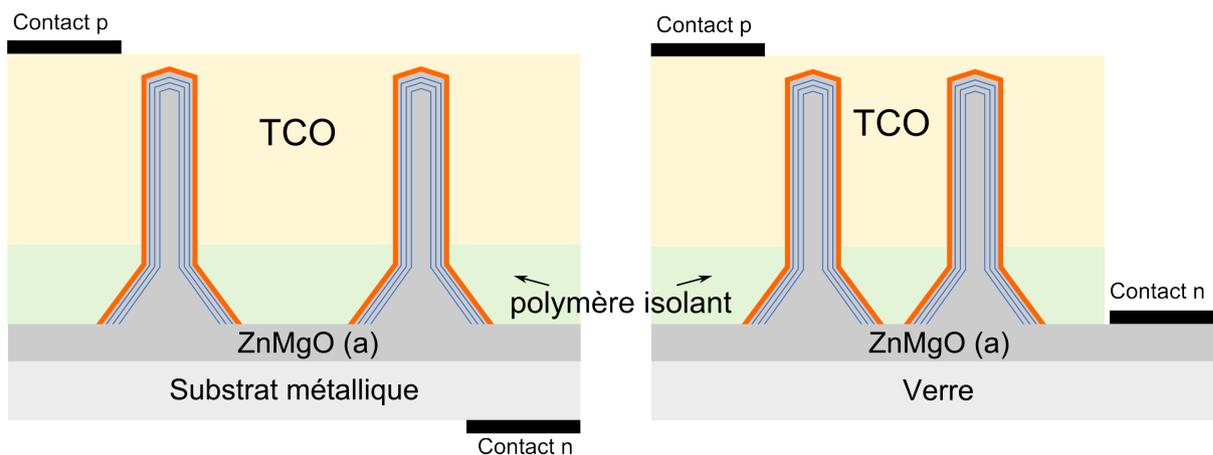
Le marché des LEDs blanches à haute brillance, c'est à dire à haute densité de flux lumineux, est largement dominé par les composés nitrures, qui parviennent à s'affranchir des effets liés à la forte densité de dislocations grâce à des mécanismes de localisation des excitons. Il sera difficile pour les LEDs à base de nanofils de ZnO de s'implanter sur ce marché, étant donné l'avance prise par les nitrures en terme de volume de production et donc de coût de fabrication. Beaucoup de spécialistes s'accordent à dire que l'une des options prometteuses pour s'installer sur le marché de l'éclairage consiste en la réalisation de dispositifs de grande surface d'émission et de plus faible densité de flux lumineux.<sup>2</sup> La capacité de croissance sous forme de nanofils de haute qualité cristalline et sur un grand nombre de substrat est un avantage potentiel important du ZnO face aux autres matériaux. On peut retenir notamment la croissance sur des feuilles métalliques texturées, qui permet de conserver le contact en face arrière (substrat conducteur) ou bien la croissance sur des plaques de verre de grande dimension pour obtenir des luminaires translucide.

Dans le cas de la croissance sur substrats métalliques conducteurs, la prise de contact de type n pourra se faire face arrière du substrat comme proposé sur la figure 4.13. Cette particularité est très appréciable puisqu'elle permet d'éviter les étapes technologiques de report sur un autre substrat ou de gravure pour aller chercher un contact sur la couche continue de ZnMgO de type n. On peut aussi espérer que le substrat puisse jouer le rôle de réflecteur pour les photons qui auraient été émis vers le bas de la structure.

Le schéma proposé pour la croissance sur substrat de verre est presque identique, excepté l'obligation de réaliser la prise de contact de type n sur le ZnMgO. Ce choix permet cependant de réaliser des dispositifs d'éclairage semi-transparents.

Des procédés autres que la MOVPE (et moins coûteux) pourrait être avantageusement employés, comme les méthodes par voies chimiques, qui ont montré de bon résultats en croissance de nanofils ZnO [117]. Dans tous les cas de figure, si la croissance spontanée a été retenue

2. Cette voie imposera alors de repenser la traditionnelle ampoule que l'on visse sur le luminaire en des systèmes plus intégrés.



**Figure 4.13** – Schéma d'une structure de LED à puits quantiques de ZnMgO pour l'éclairage à bas coût.

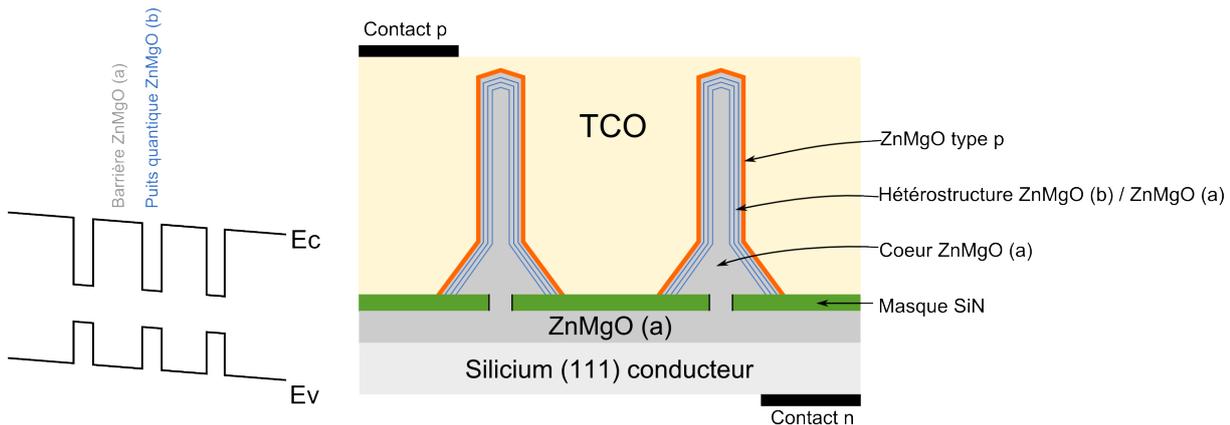
pour économiser le coût de réalisation du masque structuré, il sera obligatoire de prévoir un système pour l'isolation électrique entre l'oxyde conducteur transparent et la couche continue de ZnMgO afin d'éviter de mettre la diode en court-circuit.

**La production d'ultraviolets pour le traitement de l'eau :** Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le critère principal dans les dispositifs optiques de stérilisation de l'eau est l'émission d'un rayonnement de haute énergie, dans la gamme des UV-C. Les LEDs UV à base de nitrure (puits quantiques de GaN ou d'AlGaIn) présentent actuellement de très faibles efficacités du fait d'une grande densité de défauts<sup>3</sup>, et des difficultés de dopage qui entraînent une faible injection de porteurs. Par ailleurs, nous avons montré que la croissance de coquilles de ZnMgO de bande interdite proche de 4.2 eV était possible. Un fort confinement quantique dans des puits quantiques peu épais de ZnMgO permettrait donc d'atteindre des énergies proches de celles requise pour le traitement de l'eau.

Afin de diminuer le désaccord de paramètre de maille et par conséquent la densité de défauts, l'hétérostructure devrait être réalisée sur un coeur de ZnMgO de composition idéalement égale ou supérieure à celle des barrières, et non pas sur ZnO comme nous l'avons fait durant cette thèse. Nos essais de croissance spontanée de nanofils de ZnMgO sur saphir n'ont pas été concluants. Ceci étant, des réalisations existent dans la littérature : la croissance catalysée de nanofils  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  sur silicium par évaporation thermique a été démontré par Wang et al.[127], et Yang et al. [128] montrent la croissance de couches minces et de nanofils ZnMgO par MOVPE sur substrat de saphir. Nous pensons de plus que la stratégie développée pour la croissance organisée de nanofils de ZnO est susceptible de fonctionner pour le ZnMgO.

La figure 4.14 présente une structure pouvant servir de référence pour développer les croisances futures. Elle prévoit l'épitaxie d'une couche mince de ZnMgO sur substrat de silicium

3. Le GaN et l'AlGaIn ne présentent pas les mêmes capacités que l'InGaIn à confiner les porteurs dans les puits quantiques par des phénomènes de fluctuation de composition. La densité de défauts dans ces structures est donc importante pour les performances des dispositifs UV.

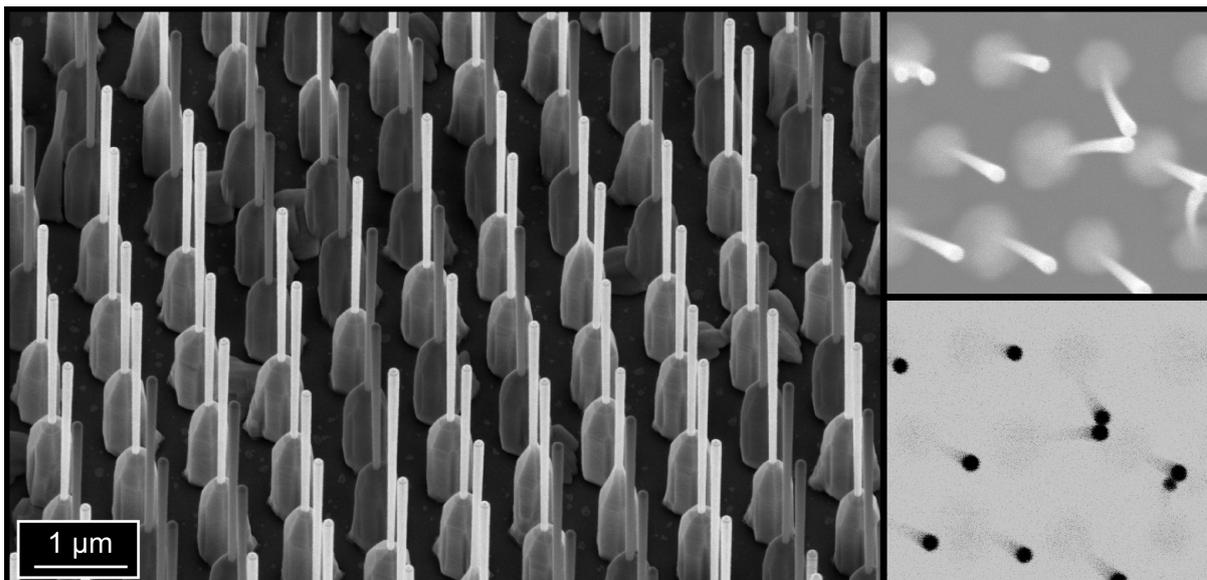


**Figure 4.14** – Diagramme de bandes et schéma d'une structure LED à puits quantiques de ZnMgO pour l'émission dans l'UV-C.

dont l'orientation cristalline et la polarité seront adaptées à la croissance de nanofils ([0001] si la polarité des nanofils de ZnMgO est identique à celle des nanofils de ZnO). Puis la croissance localisée de nanofils de ZnMgO, dont la difficulté sera de maintenir une forte vitesse de croissance selon l'axe [0001] étant donné le caractère surfactant du Mg dans la croissance du ZnO. La croissance d'une hétérostructure composée de barrières ZnMgO de composition (a) et de puits quantiques de ZnMgO de composition (b) avec  $(a) > (b)$  s'écarte peu de ce qui a été réalisé dans cette thèse. Enfin la croissance de la dernière coquille de ZnMgO, de type p, où on pourra utiliser l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  en tant que précurseur de l'azote. Les dernières études de Lautenschlaeger et al. en croissance MOVPE [13], ou bien les croissances par MBE sous  $\text{NH}_3$  de Nakahara et al. [11] semblent en effet montrer que l'obtention d'accepteurs serait facilitée dans le ZnMgO.

### 4.6.3 Croissance d'hétérostructures ZnO/ZnMgO sur nanofils organisés

Un premier assemblage de briques technologiques a pu être effectué en fin de thèse. Il concerne la croissance d'une hétérostructure à puits quantiques ZnMgO/ZnO coeur-coquilles sur un réseau de nanofils de ZnO réalisé en croissance localisée. La croissance a été réalisée en une seule fois, sans sortir l'échantillon du réacteur. L'image MEB de la figure 4.15 permet d'apprécier l'homogénéité dimensionnelle des structures. Ces structures devront être caractérisées de manière approfondie, à la fois structurellement mais aussi optiquement, afin de quantifier les gains de l'homogénéité notamment sur la dispersion de l'émission des puits quantiques de ZnO.



**Figure 4.15** – A gauche : image MEB d'un champ de nanofils ZnO à puits quantiques organisés par croissance localisée. A droite : image de cathodoluminescence des puits axiaux à 3.41 eV.

## Conclusion

La mise au point et la fabrication de substrats composés de l'empilement [masque structuré / ZnO / Saphir] a permis la localisation de la croissance des nanofils de ZnO. Les ouvertures pratiquées dans le masque en  $Si_3N_4$  montrent une bonne sélectivité de la croissance. L'étude du rôle de la polarité de la couche mince de ZnO sur la germination des nanofils a montré que pour obtenir une croissance homogène d'un nanofil par motif, une surface de polarité +c était nécessaire. En parallèle, l'influence de la taille et du pas du masque sur les croissances a été étudiée. L'espace entre chaque motifs doit être inférieur à 1  $\mu\text{m}$  du fait de croissances parasites devenant significatives pour les valeurs de pas supérieurs. Le diamètre des motifs, si il ne permet pas de contrôler directement la taille des nanofils, en modifie fortement leur morphologie. L'ensemble pas des motifs, diamètre des motifs et conditions de croissance doit donc être étudié simultanément en fonction de la densité et des dimensions de nanofils recherchées. Il convient aussi de prêter attention aux modifications locales des conditions de croissance sur la périphérie des zones structurées. La structuration de l'ensemble de la surface du substrat doit permettre d'éviter ces effets.

Enfin, la croissance de mutlipuits quantiques en structure coeur coquilles telles que présentée au chapitre 3 est démontrée sur nanofils organisées. Les structures bénéficient de l'homogénéité dimensionnelle des nanofils localisés. Par ailleurs, une étude de spectroscopie optique devra préciser le gain obtenu sur les largeurs d'émission des assemblées de puits quantiques radiaux.



# Conclusion

Les travaux de recherche et de développement présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de ressourcement Carnot mené au CEA-LETI. L'objectif était de mettre en place des technologies originales permettant de contourner les verrous actuels des LEDs à base de GaN. Ce travail présente les résultats obtenus sur la croissance des nanofils de ZnO et des hétérostructures ZnO/ZnMgO par MOVPE, qui fût l'une des voies retenues.

Il s'agit avant tout d'un travail exploratoire de plusieurs briques technologiques visant à faire avancer le développement des LEDs à base de nanofils de ZnO.

**Brique n° 1 - La croissance spontanée de nanofils de ZnO :** Nous avons débuté par l'étude de la croissance spontanée de nanofils de ZnO sur saphir (0001). Après avoir sélectionné le DEZn et le N<sub>2</sub>O comme précurseurs du zinc et de l'oxygène, les conditions de croissance ont été optimisées afin d'obtenir des nanofils homogènes et alignés perpendiculairement au substrat. Une partie importante de ce travail a été consacrée à la détermination des mécanismes de germination et de croissance des nanofils de ZnO. Les observations MEB et MET ont permis de distinguer trois sous-structures dans la morphologie de croissance. Premièrement, une couche de mouillage de polarité oxygène est formée par coalescence granulaire à la surface du saphir. Deuxièmement des îlots, qui sont des croissances 3D de polarité oxygène dont la morphologie dépend fortement des conditions de croissance. Enfin, des nanofils sont présents sur certains îlots, et ont la particularité d'être de polarité zinc. Ces nanofils sont des nanocristaux quasi 1D, c'est à dire qu'ils présentent un facteur de forme important entre leurs facettes polaires (minoritaires) et non polaires (majoritaires). Des croissances sur ZnO (0001) et (000-1) ont révélé l'importance de la polarité dans les mécanismes de formation des nanofils. Pour des conditions de croissance identiques, des nanofils poussent sur le ZnO (000-1) alors que la croissance sur (0001) se fait sous forme de couche bidimensionnelle.

La germination des nanofils a été observée soit à proximité de l'interface avec le substrat de saphir, soit au sommet des îlots. Des observations de croissances de différentes durées montrent que dans ce dernier cas, le joint d'inversion de domaine doit être capable de se déplacer au fur

et a mesure de la croissance pour rester au sommet des îlots. C'est en tout cas le mécanisme qui est proposé.

Une étude systématique de la morphologie des croissances en fonction des paramètres de croissance a été réalisée. Elle a permis de dégager les paramètres les plus influents dans notre configuration, que sont la température du substrat et le rapport VI/II des précurseurs introduits dans le réacteur. Une cartographie de la morphologie des nanostructures dans l'espace "rapport VI/II-température" a été dressée. On y distingue quatre zones, du plus petit rapport VI/II au plus grand :

- une absence de croissance,
- la croissance de nanostructures avec nanofils désorientés,
- la croissance de nanostructures avec nanofils orientés,
- la croissance de grains 3D tendant de plus en plus à la coalescence.

Des croissances de très courtes durées ont de plus permis de montrer que ces morphologies apparaissaient dès les premiers instants. La vitesse de croissance suivant l'axe c et suivant les plans non polaires est ensuite relativement constante. La forte anisotropie de croissance est expliquée par les écarts importants entre les énergies des différentes surfaces du cristal.

Une étude structurale des croissances a été menée. Le résultat de la diffraction de rayons X nous indique que le ZnO pousse majoritairement suivant la relation d'épitaxie ZnO[10-10] // saphir[11-20], où les mailles cristallines du saphir et du ZnO, orientées suivant l'axe c, présentent une rotation dans le plan de 30°. Les nanofils de ZnO ne présentent pas de défauts structuraux. Des mécanismes d'élimination des dislocations par courbure sur les surfaces libres dans les pyramides et à l'interface avec la couche de mouillage ont été mis en évidence.

Des mesures de photoluminescence effectuées sur des nanofils dispersés montrent une émission excitonique intense ainsi que l'absence de bande de défauts. Ces résultats sont en lien avec les bonnes propriétés structurales du matériau.

**Brique n° 2 - La croissance d'hétérostructures radiales :** Le développement de recettes spécifiques à la croissance radiale du ZnO et du ZnMgO a été la première étape à la réalisation de ces hétérostructures. Cette mise au point est passée par l'adoption de l' $O_2$  comme précurseur de l'oxygène ainsi que la baisse de la température de croissance à 500°C afin de limiter la diffusion des espèces dans les hétérostructures. Nous avons ensuite démontré la possibilité de moduler la composition en Mg jusqu'à un alliage  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$  dans des structures coeur-coquille simples, dont l'énergie d'émission de photoluminescence atteint 4.1 eV. Les images STEM de ces structures montrent que la croissance de la coquille est à la fois axiale et radiale, avec un rapport de vitesse de croissance  $V_{ax/rad}$  égal à 2. L'imagerie de catholuminescence a

permis de mettre en évidence une plus faible concentration en Mg du ZnMgO dans la partie axiale.

La maîtrise de la croissance radiale du ZnMgO a permis la réalisation d'hétérostructures à puits quantiques coeur-coquilles. Les images STEM confirment la présence de puits quantiques radiaux et axiaux avec des interfaces clairement définies. Les spectres d'émission de photoluminescence de ces échantillons peuvent se décomposer en trois contributions. Celle du coeur en ZnO à 3.37 eV. A plus haute énergie, celle des puits quantiques radiaux. Enfin la contribution des puits axiaux dont l'énergie d'émission, influencée par le champ électrique dans l'axe c, n'est visible en dessous de l'émission du bord de bande du ZnO que pour les fortes épaisseurs de puits (> 3 nm).

A partir de ces résultats, une étude sur les propriétés structurales et optiques de nanofils à 3 puits quantiques, de composition de barrière différente, a été entreprise. Celle ci a révélé qu'en optimisant la composition de magnésium, la relaxation plastique par des dislocations peut être évitée et le rendement quantique interne de la structure amélioré.

**Brique n° 3 - La croissance localisée de nanofils :** Dans cette dernière partie, la mise au point et la fabrication de substrats ZnO(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) structurés à l'aide d'un masque de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a permis la localisation de la croissance des nanofils de ZnO. Les ouvertures pratiquées dans le masque montrent une bonne sélectivité de la croissance. L'étude du rôle de la polarité de la couche mince de ZnO sur la germination des nanofils a montré que pour obtenir une croissance homogène d'un nanofil par motif, une surface de polarité +c était nécessaire. En parallèle, l'influence de la taille et du pas du masque sur les croissances a été étudiée. L'espace entre chaque motif doit être inférieur à 1µm du fait de croissances parasites devenant significatives pour les valeurs de pas supérieures. Le diamètre des motifs, s'il ne permet pas de contrôler directement la taille des nanofils, en modifie fortement leur morphologie. Le pas des motifs, leur diamètre et conditions de croissance doivent donc être pris en compte simultanément afin d'obtenir la densité et les dimensions de nanofils recherchées.

Il était ensuite intéressant de combiner ces briques technologiques afin d'en étudier la compatibilité. Une première étape dans cette voie a été la croissance d'une hétérostructure à puits quantique coeur-coquilles sur un réseau de nanofils organisés par croissance localisée.

Pour conclure, différentes structures de LED simples ont été proposées. Elles devraient permettre la réalisation de démonstrateurs émettant dans l'UV, sous injection électrique. Soit en développant un procédé de dopage in-situ pour réaliser la coquille de ZnMgO de type p, ce qui permettrait de rester dans une technologie 100% MOVPE. Soit en arrêtant la croissance après l'hétérostructure, et en réalisant une hétérojonction à base de matériaux semi-conducteurs

accepteurs, ou bien hybride à l'aide de matériaux organiques susceptibles de jouer le rôle de réservoir de trous.

Le travail présenté ici couvre un vaste domaine de la croissance des nanostructures à base de ZnO. Par conséquent, les études menées manquent souvent d'approfondissement et ne doivent être vu que comme un travail préliminaire qui pourrait servir à guider des études complémentaires sur la compréhension des phénomènes physiques, pluriels et complexes des croissances. Je pense par exemple à l'origine de la germination des nanofils, qui reste floue, notamment vis à vis de la formation des inversions de polarité dans le matériau. Je pense aussi à la croissance localisée qui semble fonctionner parfaitement pour les nanofils de ZnO, mais qui n'a pas livré tous ses secrets. Enfin, une partie importante du développement du matériau n'a pas été traitée ici. Il s'agit du dopage in situ de type p. La complexité de la caractérisation des nanofils me conduit à penser qu'il serait plus judicieux d'effectuer cette étude sur des couches minces. Cependant, la très bonne qualité cristalline ainsi que la faible présence d'impuretés chimiques que l'on peut attendre dans ces nanocristaux leurs confèrent un avantage certain.

*« Le premier déterminant de notre avenir énergétique n'est pas technique, mais culturel, et, sachant que nous avons passé depuis longtemps le seuil de l'indispensable à la survie, notre avenir énergétique au-delà de 10 ou 20 ans n'est gouverné par aucune fatalité, aucune morale, mais juste les conséquences de nos choix de modes de vie, notre "choix de société". »*

JM Jancovici

**CONFIDENTIEL CEA**



# Bibliographie

- [1] C. Klingshirn. ZnO : material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6) :782–803, April 2007.
- [2] U Ozgur, YI Alivov, C Liu, A Teke, MA Reshchikov, S Dogan, V Avrutin, SJ Cho, and H Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 98(4), August 2005.
- [3] Haozhe Liu, John S. Tse, and Ho-kwang Mao. Stability of rocksalt phase of zinc oxide under strong compression : Synchrotron x-ray diffraction experiments and first-principles calculation studies. *Journal of Applied Physics*, 100(9) :093509, 2006.
- [4] Toshihiro Kogure and Yoshio Bando. Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surfaces by electron beam irradiation. *Journal of Electron Microscopy*, 47(2) :135 –141, January 1998.
- [5] Sung-Kyu Kim, Se-Young Jeong, and Chae-Ryong Cho. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO/Si substrate by annealing. *Applied Physics Letters*, 82(4) :562, 2003.
- [6] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumng, W. R. L. Lambrecht, and K. F. Brennan. High field electron transport properties of bulk ZnO. *Journal of Applied Physics*, 86(12) :6864, 1999.
- [7] D Look. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105(6) :399–401, February 1998.
- [8] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, 241(2) :231–260, February 2004.

- [9] A. Maldonado, M. dela L. Olvera, R. Asomoza, and S. Tirado-Guerra. Highly conductive and transparent in-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray using  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 12(11) :623–627, 2001.
- [10] C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei. Origin of p-type doping difficulty in ZnO : the impurity perspective. *Physical Review B*, 66(7) :073202, 2002.
- [11] K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohmoto, and M. Kawasaki. Nitrogen doped MgZnO/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates. *Applied Physics Letters*, 97 :013501, 2010.
- [12] M. C. Tarun, M. Zafar Iqbal, and M. D. McCluskey. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO. *AIP Advances*, 1 :022105, 2011.
- [13] S. Lautenschlaeger, M. Hofmann, S. Eisermann, G. Haas, M. Pinnisch, A. Laufer, and B. K Meyer. A model for acceptor doping in ZnO based on nitrogen pair formation. *physica status solidi (b)*, 248(5) :1217–1221, May 2011.
- [14] B. Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. von Wenckstern, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Bendorff, and M. Grundmann. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition. *Nanotechnology*, 18(45) :455707, 2007.
- [15] Sheng Chu, Guoping Wang, Weihang Zhou, Yuqing Lin, Leonid Chernyak, Jianze Zhao, Jieying Kong, Lin Li, Jingjian Ren, and Jianlin Liu. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat Nano*, 6(8) :506–510, 2011.
- [16] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer. Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO. *Optical Materials*, 23(1-2) :33–37, July.
- [17] Jan-Peter Richters, Tobias Voss, Lars Wischmeier, Ilja Ruckmann, and Jurgen Gutowski. Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 92(1) :011103, 2008.
- [18] Zhong Lin Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6) :26–33, June 2004.
- [19] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gosele, and T. Y. Tan. Silicon nanowhiskers grown on <111>Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 84(24) :4968–4970, June 2004.

- [20] Werner Seifert, Magnus Borgstrom, Knut Deppert, Kimberly A. Dick, Jonas Johansson, Magnus W. Larsson, Thomas Martensson, Niklas Skold, C. Patrik T. Svensson, Brent A. Wacaser, L. Reine Wallenberg, and Lars Samuelson. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 272(1-4) :211–220, December 2004.
- [21] Man Suk Song, Jae Hun Jung, Yong Kim, Y Wang, J Zou, H J Joyce, Q Gao, H H Tan, and C Jagadish. Vertically standing ge nanowires on GaAs(110) substrates. *Nanotechnology*, 19(12) :125602, March 2008.
- [22] T. Dedova, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva, and I. Oja Acik. A novel deposition method to grow ZnO nanorods : Spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6) :444–450, July.
- [23] Joon-Yub Kim, Jin Woo Cho, and Sung Hyun Kim. The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. *Materials Letters*, 65(8) :1161–1164, April 2011.
- [24] M. Rajabi, R.S. Dariani, and A. Iraj Zad. Comparative study of ZnO nanostructures grown on silicon (1 0 0) and oxidized porous silicon substrates with and without au catalyst by chemical vapor transport and condensation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(11) :4295–4299, March 2011.
- [25] M Willander, O Nur, Q X Zhao, L L Yang, M Lorenz, B Q Cao, J Zuniga Perez, C Czeka, G Zimmermann, M Grundmann, A Bakin, A Behrends, M Al-Suleiman, A El-Shaer, A Che Mofor, B Postels, A Waag, N Boukos, A Travlos, H S Kwack, J Guinard, and D Le Si Dang. Zinc oxide nanorod based photonic devices : recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, 20(33) :332001, August 2009.
- [26] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and Gyu-Chul Yi. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, 80(22) :4232–4234, June 2002.
- [27] Gerald B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy : Theory and Practice*. Academic Press, December 1998.
- [28] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 243(866) :299–358, June 1951.
- [29] C.X. Wang and G.W. Yang. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 49(6) :157–202, July 2005.

- [30] Marian A. Herman, Wolfgang Richter, and Helmut Sitter. *Epitaxy : physical principles and technical implementation*. Springer, 2004.
- [31] Rointan Framroze Bunshah. *Handbook of deposition technologies for films and coatings : science, technology, and applications*. William Andrew, 1994.
- [32] J. D. Ye, S. L. Gu, W. Liu, S. M. Zhu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, X. W. Sun, G. Q. Lo, and D. L. Kwong. Competitive adsorption and two-site occupation effects in metal-organic chemical vapor deposition of ZnO. *Applied Physics Letters*, 90(17) :174107–3, April 2007.
- [33] Donald Smith. *Thin-Film Deposition : Principles and Practice*. McGraw-Hill Professional, 1 edition, March 1995.
- [34] Shizuo Fujita, Yasuhiro Uemoto, Soichiro Araki, Masayuki Imaizumi, Yoshikazu Takeda, and Akio Sasaki. Organometallic Vapor-Phase epitaxy of GaAs using triethylarsenic as arsenic source. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(Part 1, No. 7) :1151–1155, July 1988.
- [35] R.A. Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press, 1961.
- [36] Jiangnan Dai, Hongbo Su, Li Wang, Yong Pu, Wenqing Fang, and Fengyi Jiang. Properties of ZnO films grown on (0 0 0 1) sapphire substrate using H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>O as precursors by atmospheric pressure MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 290(2) :426–430, May 2006.
- [37] Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunming Zhu, Songmin Liu, Wei Liu, Xin Zhou, Liqun Hu, Rong Zhang, Yi Shi, and Youdou Zheng. Comparative study of diethylzinc and dimethylzinc for the growth of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 274(3-4) :489–494, February 2005.
- [38] K Maejima, H Kawabata, and S Fujita. Quantum chemical study on interactions of diethylzinc with nitrous oxide and water for ZnO growth by metal-organic vapor phase epitaxy. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS BRIEF*, 46(12) :7885–7887, December 2007.
- [39] J.G. Liu, S.L. Gu, S.M. Zhu, K. Tang, X.D. Liu, H. Chen, and Y.D. Zheng. The influences of O/Zn ratio and growth temperature on carbon impurity incorporation in ZnO grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 312(19) :2710–2717, September 2010.
- [40] K Maejima and S Fujita. Chemical vapor reactions of ZnO growth by metal-organic vapor phase epitaxy. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 293(2) :305–310, August 2006.

- [41] Freek Kapteijn, Jose Rodriguez-Mirasol, and Jacob A. Moulijn. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B : Environmental*, 9(1-4) :25–64, September 1996.
- [42] Miyoung Kim, Young Joon Hong, Jinkyong Yoo, Gyu-Chul Yi, Gyeong-Su Park, Ki-jeong Kong, and Hyunju Chang. Surface morphology and growth mechanism of catalyst-free ZnO and  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  nanorods. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(5) :197–199, 2008.
- [43] Guillaume Perillat-Merceroz. *Mecanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures a nanofils de ZnO pour les LEDs*. PhD thesis, These - Universite de Grenoble, 2011.
- [44] <http://www.paperblog.fr/3639623/les-fractales-dans-la-nature/>.
- [45] Henneghien Anne-Line. *Etude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application a des dispositifs électroluminescents*. PhD thesis, These de l' Université de grenoble, 2010.
- [46] Kyoung-Kook Kim, Sam-dong Lee, Hyunsoo Kim, Jae-Chul Park, Sung-Nam Lee, Youngsoo Park, Seong-Ju Park, and Sang-Woo Kim. Enhanced light extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays grown using aqueous solution. *Applied Physics Letters*, 94 :071118, 2009.
- [47] E. Fred Schubert. *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, June 2003.
- [48] William K. Liu, G. Mackay Salley, and Daniel R. Gamelin. Spectroscopy of photovoltaic and photoconductive nanocrystalline  $\text{Co}^{2+}$ -Doped ZnO electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(30) :14486–14495, 2005.
- [49] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel. Electrodeposited nanocomposite n-p heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized photovoltaics. *Advanced Materials*, 12(17) :1263–1267, September 2000.
- [50] R. Vogel, P. Hoyer, and H. Weller. Quantum-Sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles as sensitizers for various nanoporous Wide-Bandgap semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(12) :3183–3188, March 1994.
- [51] Jia Grace Lu. Electrically controlled nanowire-based chemical sensors. *SPIE Newsroom*, 2006.
- [52] M Law, LE Greene, JC Johnson, R Saykally, and PD Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *NATURE MATERIALS*, 4(6) :455–459, June 2005.

- [53] <http://www.lighting.philips.com>. <http://www.lighting.philips.com>.
- [54] <http://www.techfresh.net/solar-powered-led-flashlight/>. <http://www.cesi-safewater.com>.
- [55] [www.osram.com](http://www.osram.com). [www.osram.com](http://www.osram.com).
- [56] <http://technabob.com/blog/2007/12/16/barcelonas-agbar-tower-covered-with-led-lighting/>. <http://technabob.com/blog/2007/12/16/barcelonas-agbar-tower-covered-with-led-lighting/>.
- [57] <http://5000k.wordpress.com/2010/02/03/>. <http://5000k.wordpress.com/2010/02/03/>.
- [58] [www.cotemaison.fr](http://www.cotemaison.fr). [www.cotemaison.fr](http://www.cotemaison.fr).
- [59] Wei Lu and Charles M. Lieber. Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(21) :R387–R406, 2006.
- [60] Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Wei-Zhuo Zhong, and Zhi-Wen Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 203(1-2) :186–196, May 1999.
- [61] H Tampo, P Fons, A Yamada, KK Kim, H Shibata, K Matsubara, S Niki, H Yoshikawa, and H Kanie. Determination of crystallographic polarity of ZnO layers. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 87(14), October 2005.
- [62] AN MARIANO and RE HANNEMAN. CRYSTALLOGRAPHIC POLARITY OF ZNO CRYSTALS. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 34(2) :384–&, 1963.
- [63] T. Ohnishi, A. Ohtomo, M. Kawasaki, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma. Determination of surface polarity of c-axis oriented ZnO films by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 72(7) :824, 1998.
- [64] F. Vigue, P. Vennegues, S. Vezian, M. Laugt, and J.-P. Faurie. Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 79(2) :194–196, July 2001.
- [65] Yefan Chen, Hang-Ju Ko, Soon-Ku Hong, Takafumi Yao, and Yusaburo Segawa. Morphology evolution of ZnO(0001) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 80(8) :1358, 2002.
- [66] Soon-Ku Hong, Takashi Hanada, Yefan Chen, Hang-Ju Ko, Takafumi Yao, Daisuke Imai, Kiyooki Araki, and Makoto Shinohara. Control of polarity of heteroepitaxial ZnO films by interface engineering. *Applied Surface Science*, 190(1-4) :491–497, May 2002.

- [67] BP Zhang, L Manh, K Wakatsuki, K Tamura, T Ohnishi, M Lippma, N Usami, M Kawasaki, H Koinuma, and Y Segawa. In-plane orientation and polarity of ZnO epitaxial films on as-polished sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) substrates grown by metal organic chemical vapor deposition. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS*, 42(3B) :L264–L266, March 2003.
- [68] Zhang B-P, Manh L-H, Wakatsuki K, Ohnishi T, Lippmaa M, Usami N, Kawasaki M, and Segawa Y. Epitaxial growth and polarity of ZnO films on sapphire (0001) substrates by Low-Pressure metal organic chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 42(4B) :2291–2295, 2003.
- [69] John E. Northrup, Jorg Neugebauer, and L. T. Romano. Inversion domain and stacking mismatch boundaries in GaN. *Physical Review Letters*, 77(1) :103, July 1996. Copyright (C) 2008 The American Physical Society ; Please report any problems to prola@aps.org.
- [70] D. Kohl, M. Henzler, and G. Heiland. Low temperature sublimation processes from clean cleaved polar surfaces of zinc oxide crystals during first heating. *Surface Science*, 41(2) :403–411, February 1974.
- [71] J. S. Park, T. Goto, S. K. Hong, S. H. Lee, J. W. Lee, T. Minegishi, S. H. Park, J. H. Chang, D. C. Oh, J. Y. Lee, and T. Yao. Structural and optical investigations of periodically polarity inverted ZnO heterostructures on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 94(14) :141904–3, April 2009.
- [72] Y. Wang, X. L. Du, Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. T. Yuan, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang. Cubic nitridation layers on sapphire substrate and their role in polarity selection of ZnO films. *Applied Physics Letters*, 87(5) :051901–3, 2005.
- [73] J.S. Park, J.H. Chang, T. Minegishi, H.J. Lee, S.H. Park, I.H. Im, T. Hanada, S.K. Hong, M.W. Cho, and T. Yao. Growth of Polarity-Controlled ZnO films on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Electronic Materials*, April 2008.
- [74] Markus R. Wagner, Til P. Bartel, Ronny Kirste, Axel Hoffmann, Joachim Sann, Stefan Lautenschlager, Bruno K. Meyer, and C. Kisielowski. Influence of substrate surface polarity on homoepitaxial growth of ZnO layers by chemical vapor deposition. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(3) :035307–7, January 2009.
- [75] Hiroyuki Kato, Kazuhiro Miyamoto, Michihiro Sano, and Takafumi Yao. Polarity control of ZnO on sapphire by varying the MgO buffer layer thickness. *Applied Physics Letters*, 84(22) :4562, 2004.

- [76] H IWANAGA, N SHIBATA, O NITTONO, and M KASUGA. CRYSTAL-GROWTH IN c DIRECTION AND CRYSTALLOGRAPHIC POLARITY IN ZNO CRYSTALS. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 45(1) :228–232, 1978.
- [77] J. Jasinski, D. Zhang, J. Parra, V. Katkanant, and V. J. Leppert. Application of channeling-enhanced electron energy-loss spectroscopy for polarity determination in ZnO nanopillars. *Applied Physics Letters*, 92(9) :093104–3, March 2008.
- [78] Z. L. Wang, X. Y. Kong, and J. M. Zuo. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces. *Physical Review Letters*, 91(18) :185502, October 2003.
- [79] G Perillat-Merceroz, P H Jouneau, G Feuillet, R Thierry, M Rosina, and P Ferret. MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods. *Journal of Physics : Conference Series*, 209 :012034, February 2010.
- [80] C. R. Gorla, W. E. Mayo, S. Liang, and Y. Lu. Structure and interface-controlled growth kinetics of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formed at the (11-2 0) ZnO/(01-12) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. *Journal of Applied Physics*, 87(8) :3736–3743, April 2000.
- [81] Yan-Mei Yu and Bang-Gui Liu. Contrasting morphologies of o-rich ZnO epitaxy on zn- and o-polar thin film surfaces : Phase-field model. *Physical Review B*, 77(19) :195327, May 2008.
- [82] Debabrata Pradhan and Kam Tong Leung. Controlled growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electro-deposition. *Langmuir*, 24(17) :9707–9716, 2008.
- [83] Tosja Zywietz, Jorg Neugebauer, and Matthias Scheffler. Adatom diffusion at GaN (0001) and (000-1) surfaces. *Applied Physics Letters*, 73(4) :487, 1998.
- [84] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Homoepitaxial growth of GaN under ga-stable and n-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 82(11) :5472, 1997.
- [85] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Applied Physics Letters*, 48(5) :353, 1986.
- [86] BQ Cao, J Zuniga-Perez, N Boukos, C Czekalla, H Hilmer, J Lenzner, A Travlos, M Lorenz, and M Grundmann. Homogeneous core/shell ZnO/ZnMgO quantum well heterostructures on vertical ZnO nanowires. *NANOTECHNOLOGY*, 20(30), July 2009.

- [87] Na Sung-Ho and Park Chul-Hong. First-Principles study of the surface energy and atom cohesion of wurtzite ZnO and ZnS - implications for nanostructure formation. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(12) :498, January 2010.
- [88] M Shiojiri and C Kaito. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique. *Journal of Crystal Growth*, 52 :173–177, April 1981.
- [89] C. Ronning, N. G. Shang, I. Gerhards, H. Hofsass, and M. Seibt. Nucleation mechanism of the seed of tetrapod ZnO nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 98(3) :034307–5, 2005.
- [90] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, and Y. Segawa. Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 449(1-2) :12–19, February 2004.
- [91] I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Mastumoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki. In-plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically flat sapphire. *Surface Science*, 443(1-2) :L1043–L1048, December 1999.
- [92] C. Liu, S. H. Chang, T. W. Noh, M. Abouzaid, P. Ruterana, H. H. Lee, D.-W. Kim, and J.-S. Chung. Initial growth behavior and resulting microstructural properties of heteroepitaxial ZnO thin films on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 90(1) :011906–3, January 2007.
- [93] Sakai, Sunakawa, Kimura, and Usui. Dislocation propagation in GaN films formed by epitaxial lateral overgrowth. *Journal of Electron Microscopy*, 49(2) :323–330, 2000. PMID : 11108055.
- [94] Shih-Chun Ling, Chu-Li Chao, Jun-Rong Chen, Po-Chun Liu, Tsung-Shine Ko, Tien-Chang Lu, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Shun-Jen Cheng, and Jenq-Dar Tsay. Nanorod epitaxial lateral overgrowth of a-plane GaN with low dislocation density. *Applied Physics Letters*, 94 :251912, 2009.
- [95] S. Takeuchi, K. Suzuki, K. Maeda, and H. Iwanaga. Stacking-fault energy of II-VI compounds. *Philosophical Magazine A*, 50 :171–178, February 1985.
- [96] Yanfa Yan, G. M. Dalpian, M. M. Al-Jassim, and Su-Huai Wei. Energetics and electronic structure of stacking faults in ZnO. *Physical Review B*, 70(19) :193206, November 2004.
- [97] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Absolute deformation potentials and band alignment of wurtzite ZnO, MgO, and CdO. *Physical Review B*, 75(12) :121201, March 2007.

- [98] S. Raychaudhuri and E. T. Yu. Critical dimensions in coherently strained coaxial nano-wire heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 99(11) :114308, 2006.
- [99] Jun Young Bae, Jinkyong Yoo, and Gyu-Chul Yi. Fabrication and photoluminescent characteristics of ZnO<sub>0.2</sub> Zn<sub>0.8</sub> o coaxial nanorod single quantum well structures. *Applied Physics Letters*, 89(17) :173114, 2006.
- [100] M. Lange, C. P. Dietrich, J. Zuniga-Perez, H. von Wenckstern, M. Lorenz, and M. Grundmann. MgZnO ZnO quantum well nanowire heterostructures with large confinement energies. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(3) :03A104, 2011.
- [101] E.R. Segnit and A.E. Holland. 48-412, 1965.
- [102] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa. MgZnO as a II VI widegap semiconductor alloy. *Applied Physics Letters*, 72(19) :2466, 1998.
- [103] A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Thermal stability of supersaturated Mg<sub>[x]</sub>Zn<sub>[1 - x]</sub>O alloy films and Mg<sub>[x]</sub>Zn<sub>[1 - x]</sub>O/ZnO heterointerfaces. *Applied Physics Letters*, 75(26) :4088–4090, December 1999.
- [104] Kazuto Koike, Kenji Hama, Ippei Nakashima, Gen-you Takada, Ken-ichi Ogata, Shigehiko Sasa, Masataka Inoue, and Mitsuaki Yano. Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (1 1 1)-oriented si substrate toward UV-detector applications. *Journal of Crystal Growth*, 278(1-4) :288–292, May 2005.
- [105] I. Takeuchi, W. Yang, K.-S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, R. D. Vispute, and L. A. Bendersky. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in MgZnO composition spreads. *Journal of Applied Physics*, 94(11) :7336, 2003.
- [106] Alexandre Ribeaud. *Croissance par Depot Chimique en phase Vapeur de Films Minces de ZnO et de MgZnO*. PhD thesis, Thèse - Université de Grenoble, 2011.
- [107] JM Chauveau, B Vinter, M Laugt, M Teisseire, P Vennegues, C Deparis, J Zuniga-Perez, and C Morhain. Growth and characterization of Non-Polar (Zn,Mg)O/ZnO quantum wells and multiple quantum wells. *JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY*, 53(5) :2934–2938, November 2008.
- [108] J.-M. Chauveau, M. Laugt, P. Vennegues, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain, and B. Vinter. Non-polar a plane ZnMgO ZnO quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*, 23(3) :035005, 2008.

- [109] P. Misra, T.K. Sharma, and L.M. Kukreja. Temperature dependent photoluminescence from ZnO/MgZnO multiple quantum wells grown by pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6) :212–217, July.
- [110] Young-II Kim, Katharine Page, and Ram Seshadri. Synchrotron x-ray study of polycrystalline wurtzite ZnMgO evolution of crystal structure and polarization. *Applied Physics Letters*, 90(10) :101904, 2007.
- [111] Jinkyong Yoo, Gyu-Chul Yi, and Le Si Dang. Probing exciton diffusion in semiconductors using Semiconductor-Nanorod quantum structures. *Small*, 4(4) :467–470, April 2008.
- [112] Aurélie Pierret, Mónica Hocevar, Silke L Diedenhofen, Rienk E Algra, E Vlieg, Eugene C Timmering, Marc A Verschuuren, George W G Immink, Marcel A Verheijen, and Erik P A M Bakkers. Generic nano-imprint process for fabrication of nanowire arrays. *Nanotechnology*, 21(6) :065305, February 2010.
- [113] Volker Schmidt, Joerg V Wittemann, Stephan Senz, and Ulrich Gosele. Silicon nanowires : A review on aspects of their growth and their electrical properties. *Advanced Materials*, 21(25 26) :2681 2702, July 2009.
- [114] S Plissard, G Larrieu, X Wallart, and P Caroff. High yield of self-catalyzed GaAs nanowire arrays grown on silicon via gallium droplet positioning. *Nanotechnology*, 22(27) :275602, July 2011.
- [115] Margit Zacharias, Kittitat Subannajui, Andreas Menzel, and Yang Yang. ZnO nanowire arrays pattern generation, growth and applications. *physica status solidi (b)*, 247(10) :2305–2314, October 2010.
- [116] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiyang Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, and Peidong Yang. Room-Temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523) :1897–1899, June 2001.
- [117] S Xu, Y Wei, M Kirkham, J Liu, W Mai, D Davidovic, RL Snyder, and ZL Wang. Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 130(45) :14958–+, November 2008.
- [118] Su Zhang, Yue Shen, Hao Fang, Sheng Xu, Jinhui Song, and Zhong Lin Wang. Growth and replication of ordered ZnO nanowire arrays on general flexible substrates. *Journal of Materials Chemistry*, 20(47) :10606, 2010.

- [119] YJ Hong, SJ An, HS Jung, CH Lee, and GC Yi. Position-controlled selective growth of ZnO nanorods on si substrates using facet-controlled GaN micropatterns. *ADVANCED MATERIALS*, 19(24) :4416–+, December 2007.
- [120] Sang Hyun Lee, Tsutomu Minegishi, Jin Sub Park, Seung Hwan Park, Jun-Seok Ha, Hyo-Jong Lee, Hyun-Jae Lee, Sungmo Ahn, Jaehoon Kim, Heonsu Jeon, and Takafumi Yao. Ordered arrays of ZnO nanorods grown on periodically Polarity-Inverted surfaces. *Nano Letters*, 8(8) :2419–2422, August 2008.
- [121] Magnus T. Borgstrom, George Immink, Bas Ketelaars, Rienk Algra, and BakkersErik P.A.M. Synergetic nanowire growth. *Nat Nano*, 2(9) :541–544, 2007.
- [122] Min-Chang Jeong, Byeong-Yun Oh, Moon-Ho Ham, Sang-Won Lee, and Jae-Min Myoung. ZnO-nanowire-inserted GaN/ZnO heterojunction light-emitting diodes. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 3(4) :568–572, April 2007. PMID : 17294493.
- [123] Sung Jin An, Jee Hae Chae, Gyu-Chul Yi, and Gil H. Park. Enhanced light output of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, 92(12) :121108–3, March 2008.
- [124] J. Zhong, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, C. K. Choi, J. J. Song, D. M. Mackie, and H. Shen. Integrated ZnO nanotips on GaN light emitting diodes for enhanced emission efficiency. *Applied Physics Letters*, 90(20) :203515–3, May 2007.
- [125] Cyril Martini, Guillaume Poize, Daniel Ferry, Daiki Kanehira, Noriyuki Yoshimoto, Jorg Ackermann, and Frederic Fages. Oligothiophene self-assembly on the surface of ZnO nanorods : toward coaxial p-n hybrid heterojunctions. *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry*, 10(14) :2465–2470, 2009.
- [126] Young Joon Hong, Jong-Myeong Jeon, Miyoung Kim, Seong-Ran Jeon, Kyung Ho Park, and Gyu-Chul Yi. Structural and optical characteristics of GaN/ZnO coaxial nanotube heterostructure arrays for light-emitting device applications. *New Journal of Physics*, 11(12) :125021, December 2009.
- [127] G.Z. Wang, Y. Wang, M.Y. Yau, C.Y. To, C.J. Deng, and Dickon H.L. Ng. Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 59(29-30) :3870–3875, December 2005.
- [128] A.L. Yang, H.Y. Wei, X.L. Liu, H.P. Song, G.L. Zheng, Y. Guo, C.M. Jiao, S.Y. Yang, Q.S. Zhu, and Z.G. Wang. Synthesis and characterization of well-aligned Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nanorods and film by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 311(2) :278–281, January 2009.

## Résumé

Ce travail porte sur la croissance par MOVPE et l'étude de structures à base de nanofils de ZnO, semi-conducteur à large bande interdite directe (3,37 eV) qui possède un fort potentiel pour les applications optoélectroniques. Des observations systématiques par MEB et TEM de nanofils de ZnO crûs sur saphir, sous différentes conditions, renseignent sur la formation de ces nanostructures et notamment sur l'importance de la polarité du matériau. Les observations structurales par TEM révèlent l'absence de défaut étendu dans les nanofils. Dans un second temps, la croissance de structures à puits quantiques coeur-coquilles ZnO/ZnMgO est étudiée. L'imagerie de cathodoluminescence révèle l'émission de puits quantiques axiaux (avec effet stark confiné) et radiaux. L'optimisation de la composition en Mg des barrières ZnMgO permet d'éviter la relaxation plastique dans les nanofils et montre une amélioration très significative de la tenue en température de l'émission de photoluminescence des puits quantiques radiaux. Le rendement quantique interne des meilleures structures est estimé à 54%. Enfin, la localisation de la croissance sur substrats structurés est démontrée. La morphologie ainsi que le taux de remplissage des nanofils sont comparés en fonction de la polarité de la couche de germination utilisé, de la taille et de l'espacement des ouvertures pratiquées dans le masque. L'ensemble de ces briques technologiques ouvre la voie à la réalisation de LEDs à base de nanofils ZnO.

---

## Abstract

This work deals with the MOVPE growth and the study of ZnO based structures, which is a direct and large gap semiconductor (3.37 eV) with a high potential for optoelectronics applications. Systematic SEM and TEM observations of ZnO nanowires on sapphire grown under various conditions help us to understand growth mechanism, and more particularly the role of the polarity in formation of nanowires. Structural TEM observations reveal the lack of dislocations or stacking fault in nanowires. In a second hand, the growth of ZnO/ZnMgO core-shell structure with quantum wells is studied. Cathodoluminescence mapping exhibit both radial and axial quantum wells emission with quantum confinement and quantum confined stark effect, respectively. Mg composition is optimized to avoid plastic relaxation in nanowires structure, which allow us to obtain internal quantum efficiency as high as 54%. Finally, the selective area growth is demonstrated on patterned substrates. Morphology and efficiency of ZnO nanowires growth is compare as a function of seed layer polarity and size of holes in the mask. These technological steps open the way to ZnO nanowires based LEDs devices.