



**HAL**  
open science

# Nanofils de semiconducteurs III-V épitaxiés sur Si(111) pour la photonique sur silicium

Amaury Mavel

► **To cite this version:**

Amaury Mavel. Nanofils de semiconducteurs III-V épitaxiés sur Si(111) pour la photonique sur silicium. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEI015 . tel-01920881

**HAL Id: tel-01920881**

**<https://theses.hal.science/tel-01920881>**

Submitted on 13 Nov 2018

**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.



# INSA

N° d'ordre NNT : 2017LYSEI015

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de  
l'INSA de Lyon

Ecole Doctorale N°34  
Matériaux de Lyon

Spécialité/discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 28/02/2017, par :  
**Amaury Mavel**

---

## Nanofils de semiconducteurs III-V épitaxiés sur Si(111) pour la photonique sur silicium

---

Devant le jury composé de :

Kheng, Kuntheak	Professeur à l'UJF de Grenoble	Examineur
Tchernycheva, Maria	Directrice de recherche à l'IEF	Rapporteuse
Salem, Bassem	Chargé de recherche au LTM	Rapporteur
Gendry, Michel	Directeur de recherche à l'INL	Directeur de thèse
Masenelli, Bruno	Professeur à l'INSA de Lyon	Directeur de thèse
Chauvin, Nicolas	Chargé de recherche à l'INL	Co-directeur de thèse
Pariarche, Gilles	Chargé de recherche au C2N	Invité



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1 Objectifs et état de l'art</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction	12
1.2 Emission efficace sur Si	12
1.2.1 Motivation	12
1.2.2 Intégration de sources III-V sur Si	13
1.2.3 Intérêt des nanofils d'InAs(P)/InP	16
1.3 Nanofils - Croissance et caractérisation	17
1.3.1 Croissance par VLS-EJM	17
1.3.1.1 L'EJM	17
1.3.1.2 L'EJM en mode VLS	19
1.3.1.3 Nucléation et structure cristalline	22
1.3.1.4 Croissance d'hétérostructures par VLS-EJM	24
1.3.2 Caractérisation optique	25
1.3.2.1 Spectroscopie PL	25
1.3.2.2 Diagramme de bandes	27
1.3.2.3 Cas des hétérostructures	28
1.4 Etat de l'art sur les émetteurs basés sur les NFs d'InAs/InP	30
1.4.1 Les NFs à puits quantique radial et disque quantique	30
1.4.2 Les NFs d'InP à bâtonnet quantique (BaQ) et à boîte quantique (BQ) d'InAs	33
1.5 Objectifs de la thèse	35
Bibliographie	37
<b>2 Nanofils d'InP sur Si(111)</b>	<b>43</b>
2.1 Introduction	44
2.2 Catalyseur Au-In pour l'obtention de NFs verticaux	44
2.2.1 Rappel sur la catalyse Au	44
2.2.2 Etude du catalyseur Au-In	46
2.2.2.1 Étude en fonction de la température de dépôt du catalyseur	46
a) $T_{cat} = 550^{\circ}\text{C}$	46
b) $T_{cat} = 500^{\circ}\text{C}$	48
2.2.2.2 Étude en fonction de la quantité d'indium déposé	51
a) Propriétés des gouttelettes	51
b) Croissance de NFs	52
2.2.3 Conclusion	53

2.3	Étude de la nucléation des NFs à partir de gouttelettes à cœur or-indium/coquille indium . . . . .	53
2.3.1	Mise en évidence d'un piédestal . . . . .	53
2.3.2	Propriétés structurales des piédestaux et des NFs d'InP . . . . .	59
2.3.3	Propriétés optiques des piédestaux et des NFs d'InP . . . . .	60
2.3.3.1	Photoluminescence à 14 K . . . . .	60
a)	Pour $t_G \leq 40$ s . . . . .	60
b)	Pour $40 \text{ s} < t_G \leq 100$ s . . . . .	60
c)	Pour $t_G = 200$ s . . . . .	62
d)	Pour $t_G = 600$ s . . . . .	62
2.3.3.2	PL résolue en temps . . . . .	63
2.4	Propriétés optiques des NFs d'InP catalysés Au-In . . . . .	65
2.5	Conclusion . . . . .	68
	Bibliographie . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Etude de NFs d'InP Wz sous pression hydrostatique</b>	<b>73</b>
3.1	Introduction . . . . .	74
3.2	Quand les propriétés physiques d'un NF sont-elles assimilables à celles du matériau massif ? . . . . .	75
3.2.1	Confinement quantique . . . . .	75
3.2.2	Propriétés mécaniques . . . . .	76
3.2.3	Influence d'un oxyde de surface . . . . .	77
3.3	Croissance radiale de NFs d'InP . . . . .	79
3.3.1	Procédure de croissance . . . . .	79
3.3.2	Photoluminescence des NFs d'InP en fonction des conditions de croissance radiale . . . . .	83
3.4	Caractérisation optique des NFs d'InP Wz sous pression . . . . .	87
3.4.1	Dispositif expérimental . . . . .	87
3.4.2	Détermination expérimentale des coefficients de pression . . . . .	88
3.4.3	Détermination théorique des coefficients de pression . . . . .	89
3.4.4	Détermination du potentiel effectif de déformation hydrostatique . . . . .	92
3.4.5	Mécanisme de perte d'intensité de PL . . . . .	93
3.5	A propos de l'InAs . . . . .	95
3.6	Conclusion . . . . .	96
	Bibliographie . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Boîtes quantiques d'InAs(P) dans des NFs d'InP</b>	<b>101</b>
4.1	Introduction . . . . .	102
4.2	Croissance de boîtes quantiques (BQs) et disques quantiques (DQs) d'InAs . . . . .	103
4.2.1	Procédure de croissance . . . . .	103
4.2.2	Cas des BQs de $H/D \sim 1$ . . . . .	104
4.2.3	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	107
4.3	Spectres d'émission des BQs et des DQs . . . . .	110
4.3.1	Cas des BQs ( $H/D \sim 1$ ) et effet de la température de croissance des BQs . . . . .	110
4.3.2	Cas des DQs ( $H/D \sim 0,1$ ) . . . . .	112
4.3.2.1	Spectres des DQs entre 0,8 et 1,2 eV . . . . .	112
4.3.2.2	Spectres des DQs entre 1,2 eV et 1,5 eV : autres origines . . . . .	116
4.4	Modélisation pour les énergies d'émission des BQs et DQs . . . . .	118

4.4.1	Contribution due à la contrainte . . . . .	118
4.4.1.1	Cas des BQs avec $H/D \sim 1$ . . . . .	118
4.4.1.2	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	119
4.4.2	Contribution due au confinement . . . . .	119
4.4.3	Dimension des BQs et DQs et énergie d'émission . . . . .	120
4.5	Etude en température . . . . .	122
4.6	Propriétés de polarisation . . . . .	124
4.6.1	Introduction . . . . .	124
4.6.2	Dispositif de mesure . . . . .	126
4.6.3	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	127
4.6.4	Cas des BQs avec $H/D \sim 1$ . . . . .	131
4.6.5	Influence de la source d'excitation . . . . .	131
4.6.6	Cas d'un PQ radial . . . . .	132
4.7	Étude sur des BQs d'InAsP . . . . .	133
4.7.1	Croissance des BQs d'InAsP . . . . .	134
4.7.2	Propriétés optiques des BQs d'InAsP . . . . .	134
4.8	Conclusion . . . . .	138
	Bibliographie . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Modification de l'émission d'un NF par ajout d'une coquille diélectrique</b>	<b>145</b>
5.1	Introduction . . . . .	146
5.2	Calculs préliminaires . . . . .	147
5.3	Croissance d'une coquille de a-Si . . . . .	149
5.4	Emission d'un NF individuel . . . . .	152
5.5	Influence du dépôt de a-Si sur les propriétés optiques des NFs-BQ . . . . .	154
5.5.1	PL à basse température et à température ambiante . . . . .	154
5.5.1.1	PL de l'InP . . . . .	154
5.5.1.2	PL de l'InAs . . . . .	156
5.5.2	PL résolue en polarisation . . . . .	158
5.6	Discussion des résultats de PL . . . . .	159
5.6.1	Impact d'un effet de membrane . . . . .	160
5.6.2	Modification de l'efficacité d'absorption . . . . .	163
5.6.3	Impact des phénomènes non radiatifs . . . . .	164
5.7	Conclusion . . . . .	168
	Bibliographie . . . . .	169
	<b>Conclusion générale</b>	<b>173</b>



# Introduction générale

La nécessité continuellement renouvelée d'améliorer les performances des outils informatiques, pour la recherche, l'industrie ou le public, a poussé la miniaturisation des composants jusque dans ses derniers retranchements, et la loi de Moore est de moins en moins respectée. Dans une approche *More than Moore*, la photonique sur silicium est une des voies les plus explorées pour relever le défi d'un traitement plus rapide de l'information avec des composants à base de puces optiques. Par ailleurs, l'investigation de systèmes aux dimensions nanométriques est devenue possible grâce au développement de techniques de gravure et de croissance toujours plus fines. L'épitaxie par jets moléculaires, qui permet de former des couches 2D de matériaux monocristallins en contrôlant l'épaisseur à la monocouche atomique près, est une de ces techniques de croissance. Cela a également fait émerger de nouveaux comportements et problématiques. Des soucis de coûts, de technologie, de consommation d'énergie et de fiabilité des composants se posent, que les recherches en nanoscience tentent de résoudre ou de contourner, en optimisant les techniques connues ou en changeant de paradigme.

La possibilité notamment de diriger la lumière par des guides d'ondes en silicium a permis d'introduire de nouveaux concepts et de construire de nouvelles architectures qui offrent une alternative pour le traitement de l'information à l'échelle de la puce. Les puces optiques sur silicium sont ainsi devenues très attractives, avec des processus rapides, des bandes passantes larges et des complications relatives à l'évacuation de la chaleur réduites.

Ainsi une partie de la recherche en nanotechnologies se concentre sur la réalisation de briques fondamentales de telles architectures, comme les résonateurs, les guides, les détecteurs et les émetteurs de lumière. Pour ces derniers, une attention importante est apportée aux semiconducteurs III-V en général et à leur utilisation sous forme de boîtes quantiques (BQs) et/ou de nanofils (NFs).

Les BQs et les NFs sont des nanostructures dites respectivement ponctuelles ou 0D, et unidimensionnelles ou 1D. Elles peuvent être réalisées par gravure ou croissance (autrement surnommées respectivement approches descendante ou montante), et sont l'objet d'abondantes études en raison du nombre important d'applications potentielles, notamment en ce qui concerne les NFs : pour l'électronique, ils peuvent permettre de créer de nouveaux types de transistors ou de capteurs, pour le photovoltaïque, la

grande surface spécifique d'une assemblée de NFs par rapport à une couche 2D est un atout important pour l'augmentation de l'absorption de la lumière. Enfin, la photonique peut également bénéficier des propriétés spécifiques de ces NFs par les nouvelles manières qu'ils permettent de manipuler les photons.

Si l'on vise de les utiliser dans le cadre de la photonique sur silicium pour réaliser un émetteur, associer les BQs et les NFs permet de localiser l'émission spectralement, grâce à la BQ (on parle souvent d'atome artificiel) et spatialement, grâce au NF. La possibilité de modeler la géométrie du dispositif permet de le faire également sur le profil d'émission. Enfin, les dimensions réduites de ces nanostructures permettent de relaxer élastiquement les contraintes, et ainsi de pouvoir intégrer monolithiquement des nanostructures III-V sur un substrat à fort désaccord de maille tel que le silicium.

Dans ce contexte, les NFs de la filière InAs/InP sont beaucoup étudiés pour ce qui est de l'application potentielle comme émetteur de lumière dans la gamme d'absorption minimum des fibres de silice qui sont présentes dans les puces optiques pour les connections intra ou interpuces. C'est avec cet objectif que de telles nanostructures ont été étudiées au cours de cette thèse afin d'en préciser voire améliorer leurs propriétés d'émission.

Cette thèse s'inscrit à la suite de travaux réalisés au sein de l'INL sur l'optimisation de la croissance de NFs III-V et leur caractérisation optique.

Nous allons présenter dans un premier chapitre le contexte technologique qui motive un tel travail. Nous décrirons la technique employée pour la croissance des NFs, l'épitaxie par jets moléculaires en mode vapeur-liquide-solide, ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette croissance tels qu'ils sont compris actuellement. Nous présenterons ensuite les outils de caractérisation optique par spectroscopie de photoluminescence. Enfin, un rapide état de l'art est dressé sur le couple de matériaux InP/InAs en NF pour l'émission de lumière.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la nucléation d'ensembles de NFs verticaux d'InP en phase wurtzite (Wz) sur un substrat de silicium orienté (111), et catalysés par un alliage d'or et d'indium. Pour cela, le catalyseur est étudié en fonction des différents paramètres de sa formation, et son comportement complexe est étudié lors des premières étapes de croissance. Les propriétés optiques de ces NFs sont finalement présentées pour comparer la qualité de ces NFs par rapport à l'état de l'art.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination expérimentale de paramètres optomécaniques, tels que les potentiels de déformation, les coefficients élastiques, etc. . . , de la phase Wz de l'InP, pour les comparer aux valeurs déduites de travaux théoriques. La phase Wz n'étant accessible que par les NFs, cette étude est précédée par la justification de l'assimilation de NFs de diamètre suffisamment grand au matériau massif et par l'étude et l'exploitation de la croissance radiale pour la réalisation de ces NFs.

---

Le quatrième chapitre se focalise sur les boîtes quantiques (BQs) d'InAs(P) incluses dans des NFs d'InP verticaux. Nous détaillerons tout d'abord le processus de croissance pour des BQs d'InAs de différentes tailles. Puis nous étudierons leurs propriétés d'émission, comme la longueur d'onde ou la polarisation en fonction de la taille de la BQ et du diamètre du NF. Un dernier paragraphe sera consacré aux mêmes études en fonction de la composition de BQs d'InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>.

Le cinquième est dernier chapitre abordera la problématique du confinement diélectrique, qui diminue l'efficacité d'émission des NFs en raison de leur faible diamètre devant la longueur d'onde d'émission. Nous proposons une voie pour s'affranchir de ce verrou en augmentant le diamètre des NFs par un dépôt de silicium amorphe. Les caractéristiques de ce dépôt et son influence sur l'émission des NFs d'InAs/InP y seront présentées.



# Chapitre 1

## Objectifs et état de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>Emission efficace sur Si</b>	<b>12</b>
1.2.1	Motivation	12
1.2.2	Intégration de sources III-V sur Si	13
1.2.3	Intérêt des nanofils d'InAs(P)/InP	16
<b>1.3</b>	<b>Nanofils - Croissance et caractérisation</b>	<b>17</b>
1.3.1	Croissance par VLS-EJM	17
1.3.1.1	L'EJM	17
1.3.1.2	L'EJM en mode VLS	19
1.3.1.3	Nucléation et structure cristalline	22
1.3.1.4	Croissance d'hétérostructures par VLS-EJM	24
1.3.2	Caractérisation optique	25
1.3.2.1	Spectroscopie PL	25
1.3.2.2	Diagramme de bandes	27
1.3.2.3	Cas des hétérostructures	28
<b>1.4</b>	<b>Etat de l'art sur les émetteurs basés sur les NFs d'InAs/InP</b>	<b>30</b>
1.4.1	Les NFs à puits quantique radial et disque quantique	30
1.4.2	Les NFs d'InP à bâtonnet quantique (BaQ) et à boîte quantique (BQ) d'InAs	33
<b>1.5</b>	<b>Objectifs de la thèse</b>	<b>35</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>37</b>

---

## 1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord le contexte qui a motivé ce travail. Nous décrirons ensuite les techniques de croissance des nanofils (NFs) et de caractérisation optique qui ont été utilisées pour la réalisation de cette étude. Nous dresserons enfin un bref état de l'art des émetteurs à base de NFs d'InAs/InP puis nous présenterons les objectifs de cette thèse.

## 1.2 Emission efficace sur Si

### 1.2.1 Motivation

Les limites de plus en plus prégnantes de la microélectronique concernant la miniaturisation des composants associée à la loi de Moore ont fait émerger de nouvelles problématiques. La rentabilité de cette miniaturisation se fait de moins en moins sentir : les algorithmes de correction doivent prendre en compte les effets quantiques ou une proportion grandissante de transistors défectueux. De même, une partie de plus en plus importante de l'énergie allouée au fonctionnement est perdue en chaleur, ou tout simplement en courant de fuite, ce qui peut être dommageable aux composants, mais également défavorable dans un contexte d'économie d'énergie. Il est ainsi prédit que cette loi de Moore ne serait plus valide en 2020.

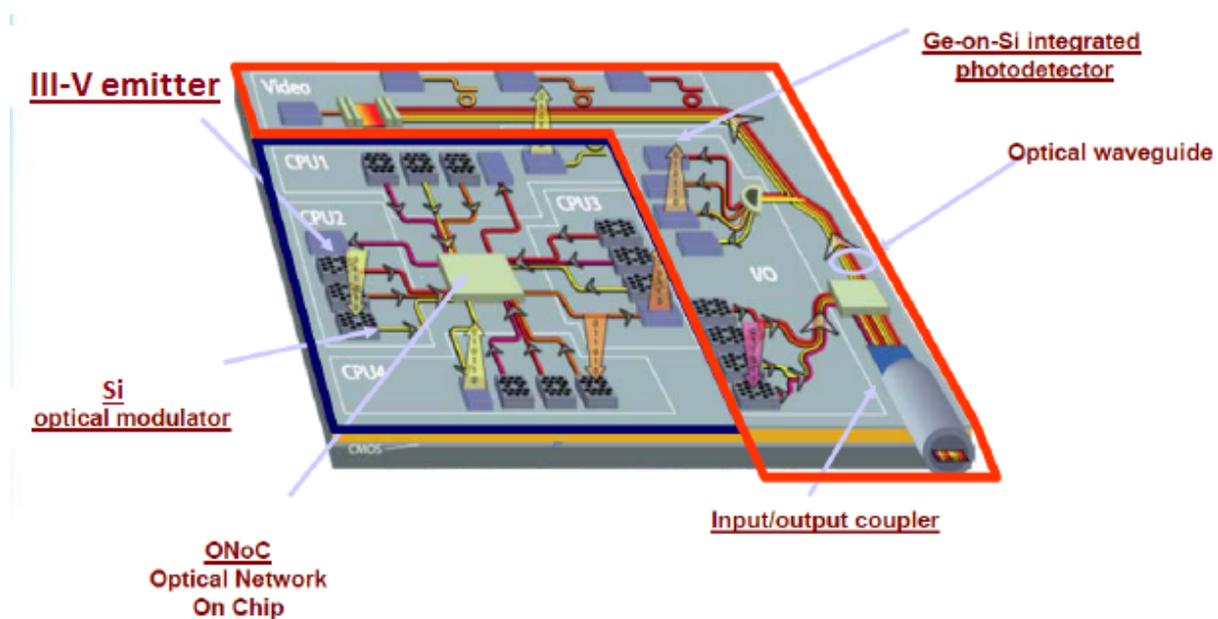


FIGURE 1.1 – Schéma d'une puce optique, d'après J. M. Fedeli *et al.* (CEA-Leti).

L'optoélectronique permet de considérer un nouveau paradigme de traitement et de transmission de l'information à l'échelle de la puce en utilisant les photons comme vecteur de cette information à la place des électrons : la photonique silicium. La lumière serait dirigée et traitée par des guides d'onde, des résonateurs, des modulateurs et des

détecteurs, tous ces composants élémentaires pouvant être élaborés à partir du silicium ou du germanium [1] (Figure 1.1).

Si la fabrication de la plupart de ces composants passifs d'une puce optique à partir de silicium est donc maintenant bien maîtrisée, il reste cependant l'exception notable de l'émetteur de la lumière. En effet, le silicium possède une bande interdite indirecte, ce qui fait de lui un émetteur de lumière très peu efficace. De nombreux travaux cherchent à pallier cette faiblesse, comme le résumant Iyer *et al.* [2] : la bande interdite peut être rendue directe par dopage du silicium [3], par alliage avec un autre semiconducteur [4], par repli des bandes de conduction et de valence avec la création d'un super-réseau [5], en utilisant le confinement quantique en réduisant la taille du système [6] ou de la possibilité de rendre le silicium poreux [7]. En parallèle, un effort important est aussi réalisé pour intégrer sur puce optique silicium des semiconducteurs de la famille III-V qui pour la plupart possèdent une bande interdite directe et sont donc des émetteurs de lumière potentiellement efficaces.

### 1.2.2 Intégration de sources III-V sur Si

L'utilisation de semiconducteurs III-V offre l'accès à une grande plage de longueurs d'onde (Figure 1.2a) par un choix important de matériaux, longueurs d'onde qui de plus peuvent être adaptées par des variations de composition d'alliages ternaires voire quaternaires. De façon plus générale, l'addition de confinement quantique, en adaptant la taille de la structure émettrice, ou de contraintes, en créant des hétérostructures avec des matériaux de paramètres de maille différents, est un levier supplémentaire pour la modification de leur longueur d'onde d'émission. Avec des matériaux piézo-électriques, il est même possible de réaliser les modifications lors de l'utilisation du dispositif en appliquant une contrainte à la structure émettrice qui va induire une différence de potentiel agissant sur la structure de bande du semiconducteur III-V : Ding *et al.*[8] présentent ainsi l'évolution de la longueur d'onde d'émission de boîtes quantiques (BQs) d'InGaAs directement liée l'évolution de la largeur de bande interdite avec la contrainte ; Du *et al.* [9] proposent même l'extinction à la demande de l'émission d'un réseau de nanopilliers d'(In)GaN grâce à l'inclinaison des bandes qui diminue le recouvrement des fonctions d'onde des porteurs.

La croissance de telles sources est donc maîtrisée, et leurs performances sont élevées. Cependant, leur intégration monolithique par croissance directe sur un substrat de silicium est fortement problématique : Le désaccord de maille qui existe entre le silicium et la plupart des semiconducteurs III-V (en particulier ceux des filières GaAs, InP et InSb) est très important, typiquement supérieur à 3% (Figure 1.2a). Ainsi, en dépassant une certaine épaisseur critique de couche 2D, la contrainte accumulée dans celle-ci va entraîner sa relaxation plastique et donc l'apparition d'un grand nombre de

dislocations (Figure 1.2b) dommageables à ses propriétés optoélectroniques.

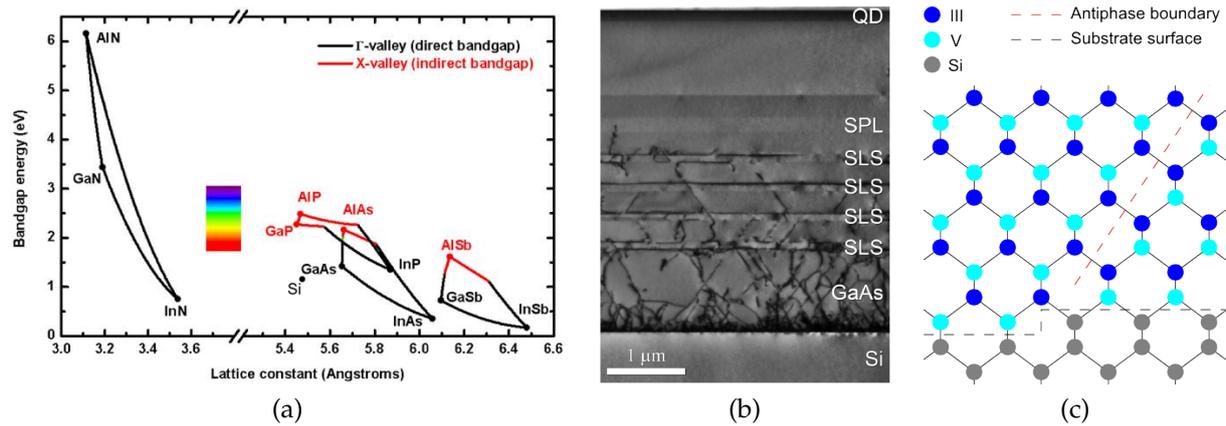


FIGURE 1.2 – a) Positionnement des différents semiconducteurs III-V par rapport au silicium en fonction de leur largeur de la bande interdite et de leur paramètre de maille cubique. b) Images TEM en coupe transverse montrant des dislocations montantes dans un empilement de couches 2D de GaAs épitaxiées sur un substrat de silicium [10]. c) Schématisation de l'apparition d'une paroi d'antiphase dans une couche III-V épitaxiée sur une surface de silicium.

Par ailleurs, la croissance sur une grande surface de silicium va inévitablement recouvrir une marche de la surface du substrat, ce qui va engendrer, pour des semiconducteurs polaires tels que les III-V, un décalage dans l'empilement des atomes III et V de part et d'autre de la marche donnant lieu à deux domaines dits d'antiphase, et donc à des parois d'antiphase (Figure 1.2c) qui sont autant de nouveaux défauts. L'insertion de super-réseaux contraints permet de réduire la densité de ces défauts [10] mais l'épaisseur de la structure atteint alors plusieurs  $\mu$ m (Figure 1.2b).

Pour éviter la formation de ces défauts, l'intégration des hétérostructures III-V émettrice à une architecture en silicium peut se faire de deux façons :

i) Le report hétérogène (ou "wafer bonding") qui consiste à reporter et lier physiquement ou chimiquement une hétérostructure, réalisée préalablement sur un autre substrat mieux adapté, sur le substrat de silicium. Cette méthode a déjà fait ses preuves [11, 12], mais rencontre des problèmes de dissipation de chaleur du fait d'un contact partiel, de limitation en terme de production de masse et d'un coût relativement élevé [12].

ii) À nouveau l'intégration monolithique, mais cette fois-ci non plus sous la forme de couches 2D mais de nanostructures 1D, comme des NFs.

En effet, les NFs, grâce à leur diamètre de taille nanométrique (de l'ordre de la dizaine à la centaine de nm), permettent d'accommoder la différence de maille avec un substrat dès lors que leur diamètre est un inférieur à une valeur critique [13], et de relaxer des contraintes par leur surface libre. Ils peuvent ainsi autoriser la croissance de semiconducteurs III-V désaccordés en maille sur un substrat de silicium et exempts

de dislocations. De plus, leur diamètre étant généralement assez faible, ils ont peu de chance de prendre appui sur une marche du substrat et donc de conduire à des parois d'antiphase. On peut ainsi obtenir des sources lumineuses efficaces [14], avec une épaisseur de dispositif moindre, intégrées directement sur silicium. Les méthodes de croissance de ces NFs par voie ascendante sont ainsi en plein développement.

L'élaboration des NFs peut en effet se faire par deux approches distinctes ou conjointes, dites descendante et ascendante [15]. L'approche descendante utilise des techniques de lithographie électronique et de gravure (chimique, ionique ou assistée par plasma). C'est cette approche qui a permis à Walavalkar *et al.* [16] d'obtenir le réseau de NFs de Si présenté Figure 1.3a. Cependant cette méthode peut nuire à la qualité de la surface des NFs ainsi fabriqués, mais surtout est incompatible avec une intégration monolithique d'un semiconducteur III-V, car elle nécessite au préalable de faire croître une épaisseur de couche III-V supérieure au seuil critique d'apparition des dislocations.

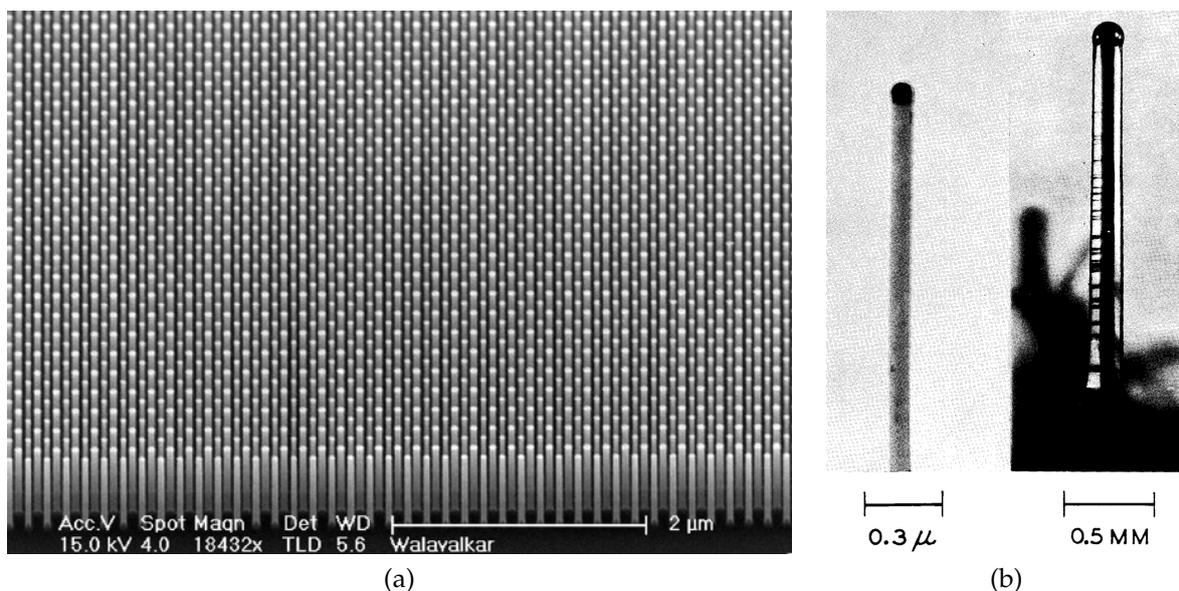


FIGURE 1.3 – a) Réseau de NFs de Si formés par approche descendante sur un substrat de silicium [16]. b) Nanofils et microfils de silicium obtenus par épitaxie en mode vapeur-liquide solide, catalysée par des gouttelettes d'or [17].

L'approche ascendante consiste à développer des techniques de croissance épitaxiale assistée par un catalyseur, tel que montré pour la première fois par Wagner et Ellis dans les années 1960 [17] (Figure 1.3b). On parle alors de croissance épitaxiale en mode VLS pour Vapeur-Liquide-Solide. C'est cette méthode adaptée à l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) qui a été utilisée au cours de ce travail et qui sera décrite ci-après.

### 1.2.3 Intérêt des nanofils d'InAs(P)/InP

Les sources étudiées au cours de cette thèse ont été des BQs d'InAs(P) insérées dans des NFs d'InP. Le choix de l'InAs(P) comme émetteur permet, grâce au contrôle du confinement quantique par la taille de la BQ, et éventuellement de sa composition, de balayer la bande d'émission des télécommunications ( $1,2\text{-}1,6 \mu\text{m}$ ), où le silicium absorbe peu [18] et présente un haut indice de réfraction [1], soit de bonnes propriétés de guide d'onde.

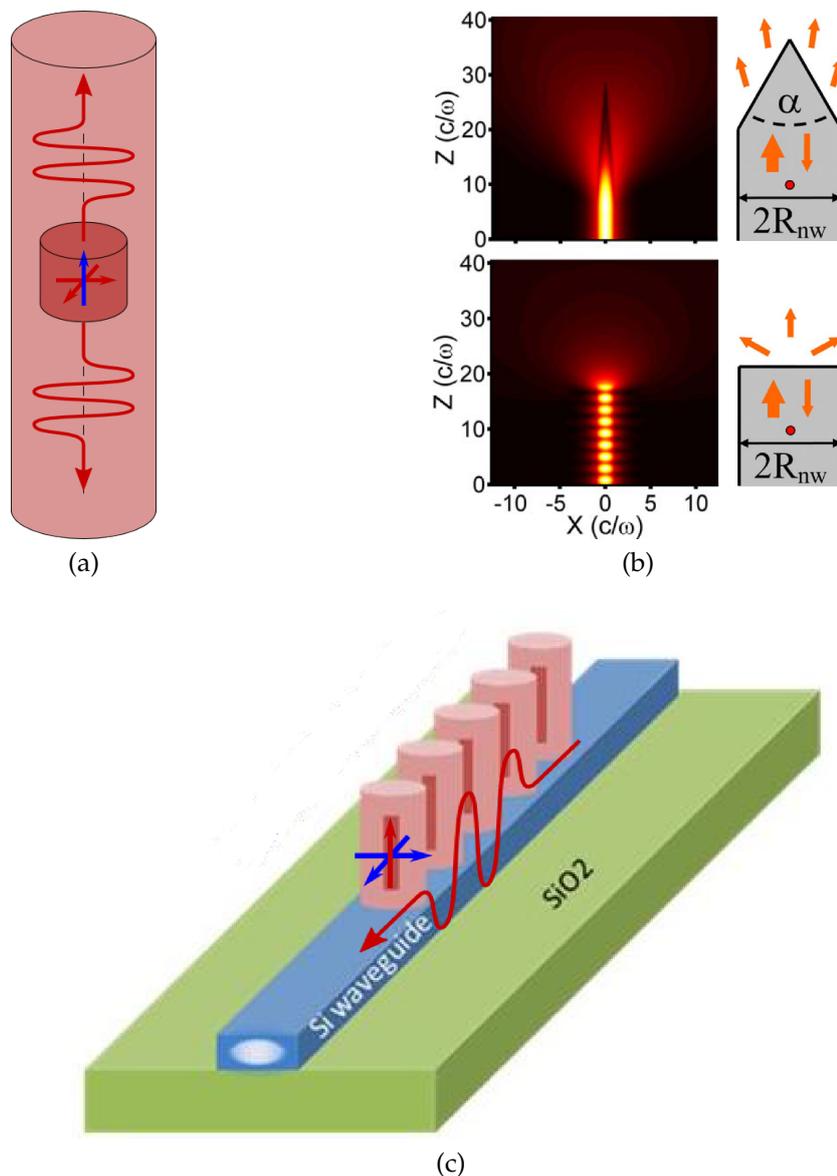


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de deux configurations photoniques différentes : a) émission guidée dans un NF unique et b) profil de champ électrique associée en fonction de la forme de son extrémité [19]. c) Couplage du mode optique d'un réseau linéaire de NFs avec celui d'un guide d'onde en Si, émission le long du guide d'onde [20, 21].

Par ailleurs, l'InP possède un taux de recombinaison de surface près de 20 fois plus faible que l'InAs [22]. Recouvrir la BQ d'InAs(P) par une coquille d'InP permet ainsi de passiver la surface BQ d'InAs et d'en améliorer l'émission.

Comme déjà mentionné, les NFs permettent l'intégration monolithique de semi-conducteurs III-V sur une puce de silicium de par la possibilité qu'ils offrent de relaxer des contraintes. Ils présentent par ailleurs un autre avantage pour la photonique : ils peuvent configurer sous différentes formes de structures photoniques, comme un NF unique ou une assemblée de NFs, que l'on pourra décliner en fonction de l'application visée et de la polarisation de la lumière la plus adaptée.

Dans le premier cas, un NF d'InP unique peut se comporter comme un guide d'onde grâce à son fort indice optique et conduire la lumière issue de la BQ le long de son axe (Figure 1.4a). Il est alors montré que le dipôle émetteur (flèches rouges sur la Figure 1.4) devra être orienté perpendiculairement à l'axe du NF pour maximiser le couplage entre la BQ et le mode de guide [23]. Il est aussi possible de modifier les extrémités du NF pour coupler de manière adiabatique le mode de guide avec l'extérieur et rendre ainsi l'émission plus directive [19] (Figure 1.4b).

Dans le second cas, le mode optique de la lumière émise par un réseau linéaire de ces NFs peut être couplé ou partagé avec celui d'un guide d'onde en silicium permet de transférer la lumière dans celui-ci (Figure 1.4c). L'efficacité de ce couplage sera cette fois optimale pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe des NFs (soit le mode TE du guide d'onde) [20, 21]. Cela signifie que, pour cette géométrie, le dipôle doit être orienté parallèlement à l'axe des NFs.

## 1.3 Nanofils - Croissance et caractérisation

### 1.3.1 Croissance par VLS-EJM

Le mode VLS peut être adapté aux deux principales techniques de croissance que sont l'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM) ou l'EJM déjà évoquée. La croissance va donc être assistée par la présence sur le substrat d'une particule, le plus souvent liquide, d'un catalyseur (l'or par exemple) qui va la promouvoir sur une faible surface et donc conduire à une morphologie quasi unidimensionnelle. Ce catalyseur est déposé avant la croissance pour attirer les adatoms (cas de l'EJM) ou éventuellement décomposer les précurseurs (cas de l'EPVOM). Ici vont être décrits les outils et les mécanismes mis en jeu pour l'EJM en mode VLS (VLS-EJM).

#### 1.3.1.1 L'EJM

L'EJM est une technique de croissance à partir d'une phase vapeur mise en contact avec la surface d'un substrat.

Le réacteur d'EJM dans lequel s'effectue la croissance est placé sous ultra vide (UHV, pour ultra high vacuum), soit entre  $10^{-11}$  et  $10^{-9}$  Torr (1 torr = 1,33 mbar),

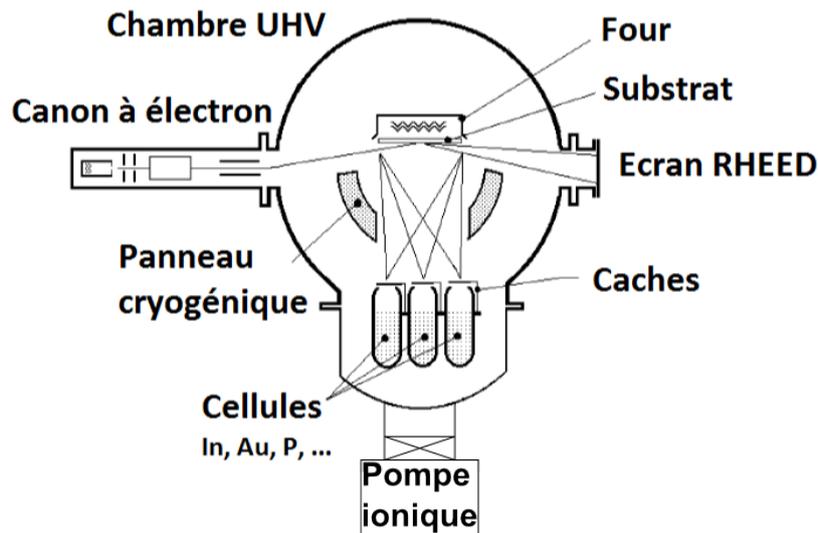


FIGURE 1.5 – Schéma de principe d'un réacteur d'EJM.

par pompage ionique et cryogénique, ce qui confère une très grande pureté aux matériaux, couches et structures épitaxiés. Les flux d'éléments qui interagissent sur le substrat proviennent de cellules d'évaporation (ou de sublimation). La géométrie du réacteur (distance cellule-substrat), couplée à la faible valeur des flux d'atomes générés (typiquement inférieure ou égale à une pression équivalente dans les flux de  $10^{-5}$  Torr), conduit à des flux se comportant comme des jets moléculaires (au sens de la mécanique des fluides) dirigés vers la surface (Figure 1.5). Cette phase vapeur, au contact de l'échantillon, va se condenser sous la forme d'adatoms qui vont diffuser à la surface pour, soit (Figure 1.6) :

- être désorbés et réintégrer la phase vapeur,
- se lier à la surface, soit sur une marche, soit avec d'autres adatoms et être incorporés à la phase solide.

La diffusion de surface est thermiquement activée par le chauffage du substrat qui est placé sur un four.

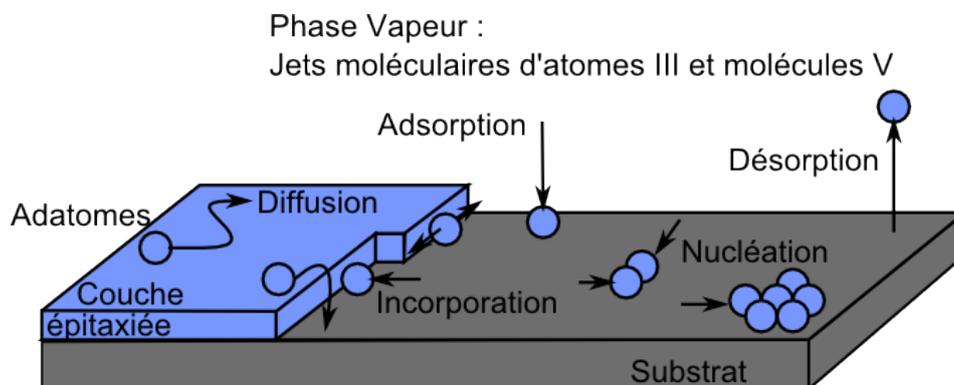


FIGURE 1.6 – Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale par EJM.

Pour l'épitaxie de semiconducteurs III-V, on respecte la règle des trois températures, à savoir une température de croissance (température du substrat) comprise entre la température d'évaporation de l'élément V et celle de l'élément III :  $T_{vap-V} < T_{croiss} <$

$T_{vap-III}$ . On s'assure ainsi de faire croître des matériaux III-V stœchiométriques ( $V/III = 1$ ). En effet, seuls les éléments V qui se lient sur la surface avec des éléments III ne vont pas désorber.

L'UHV permet également d'utiliser la technique de diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED), pour suivre en temps réel la structure cristallographique de la surface de la couche épitaxiée, où d'éventuelles nanostructures.

### 1.3.1.2 L'EJM en mode VLS

Pour promouvoir la croissance de NFs, il est possible d'utiliser un élément supplémentaire qui, en tant que catalyseur, va "fixer" les adatoms et les faire nucléer sur une surface réduite, conduisant à une structure unidimensionnelle. Le mode VLS a ainsi été évoqué en 1964 par Wagner et Ellis [17] pour expliquer la croissance par MOCVD de micropiliers de silicium à partir de gouttes d'or déposées sur un substrat de silicium. Le précurseur se décompose à la surface de la goutte d'or, y pénètre et précipite à sa base une fois une certaine concentration atteinte (on parle alors de sursaturation) pour conduire à la croissance du micropilier. L'or a donc joué le rôle de catalyseur pour la croissance de ces micropiliers.

Plus tard, ce mode a été plus amplement développé, en particulier pour l'EJM et la croissance de NFs III-V. L'EJM en mode VLS a été décrit théoriquement plus particulièrement par V. Dubrovskii *et al.* [24, 25, 26, 27] pour des NFs de semiconducteurs III-V catalysés par des gouttelettes d'or, tel que schématisé sur la Figure 1.7.

Il en ressort que la croissance VLS-EJM des NFs est principalement régie par la diffusion de surface des adatoms sur le substrat (en particulier pour l'élément III) vers les gouttelettes de catalyseur. Les autres mécanismes à prendre ensuite sont leur incorporation à la phase liquide de ce catalyseur jusqu'à sa sursaturation, et leur incorporation à la phase solide sous cette gouttelette (le substrat puis la surface du NF). Cinq phases coexistent donc au cours de la croissance VLS-EJM qui sont caractérisées par le potentiel chimique des atomes III et V ou des paires III-V dans ces différentes phases :

- le potentiel  $\mu_V$  des atomes en phase vapeur V,
- le potentiel  $\mu_A$  des adatoms A,
- le potentiel  $\mu_S$  des atomes ayant nucléé en phase solide, sur la surface du substrat S ou de la couche de mouillage,
- le potentiel  $\mu_L$  des atomes incorporés dans la gouttelette liquide L du catalyseur,
- le potentiel  $\mu_{NF}$  des atomes ayant nucléé en phase solide à la surface du NF.

Ce sont les différences de potentiels chimiques entre ces différentes phases qui vont conditionner les mécanismes induisant la croissance du NF que sont : 1 - la diffusion des adatoms vers la gouttelette liquide du catalyseur permettant de l'alimenter, 2 - la sursaturation en atomes III et V ou en paires III-V de la gouttelette, et 3 - la nucléation

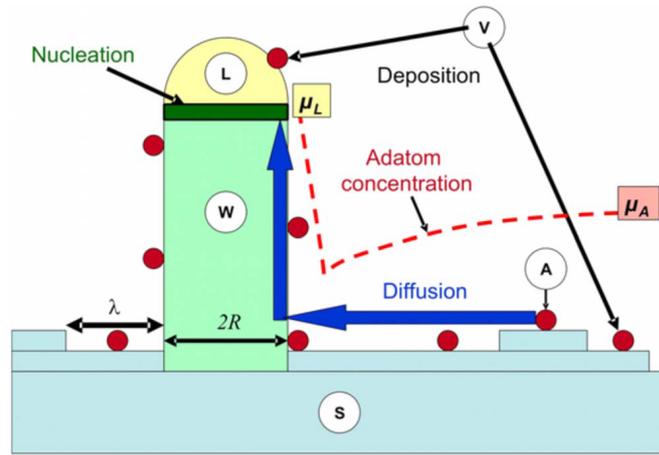


FIGURE 1.7 – Illustration des différentes phases en présence et des différents mécanismes mis en jeu dans la croissance VLS-EJM [24, 25, 26, 27].

à la surface du NF. Selon V. Dubrovskii *et al.*, la croissance EJM en mode VLS peut être formalisée de la façon suivante pour la diffusion des adatoms et la sursaturation de la gouttelette [24, 25, 26, 27] :

D'une manière générale, la force motrice à la croissance épitaxiale (sans catalyseur) repose sur la différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{VS}$  positive entre la phase V et le substrat S, et qui peut s'exprimer comme :

$$\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S = k_B T \ln \frac{V}{V_0^S} \quad (1.1)$$

avec :

- $k_B$  la constante de Boltzmann
- $T$  la température du substrat en K,
- $V$  la vitesse de dépôt en nm/s,
- $V_0^S$  la vitesse de dépôt à l'équilibre à une température donnée à laquelle elle est égale à la vitesse de désorption. Elle est représentative de la pression de vapeur à l'équilibre.

Le potentiel chimique des adatoms,  $\mu_A^\infty$  (dit loin des NFs, en référence au mode VLS quand les NFs seront présents à la surface) est aussi plus faible que  $\mu_V$  en raison de leur "nucléation" à la surface du substrat. Pour la différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{AS}^\infty$  entre les adatoms, toujours dit loin des NFs, et le substrat, celle-ci peut s'exprimer comme :

$$\Delta\mu_{AS}^\infty = \mu_A^\infty - \mu_S = \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (1.2)$$

avec  $\lambda_0$  la longueur de diffusion des adatoms dans les conditions d'équilibre thermodynamique entre le substrat nu et la phase vapeur, et  $\lambda$  la longueur de diffusion effective dans les conditions de croissance. Dans le cas du mode VLS, la croissance des NFs induite par la diffusion impose que le potentiel chimique des adatoms  $\mu_A^\infty$

soit supérieur au potentiel chimique dans la gouttelette liquide  $\mu_L$ , soit  $\Delta\mu_{AL}^\infty > 0$ . Le potentiel chimique dans la gouttelette  $\mu_L$ , modifié par l'effet Gibbs-Thomson (GT) qui rend compte de l'augmentation de l'énergie de surface d'une gouttelette liquide lorsque son rayon diminue, s'exprime selon :

$$\mu_L = \mu_L^\infty + \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L} \quad (1.3)$$

où  $R_L$  est le rayon de la gouttelette, avec  $R_L = \frac{R}{\sin\beta}$ ,  $R$  étant le rayon du NF et  $\beta$  l'angle de contact de la gouttelette au sommet du NF,  $\mu_L^\infty$  est le potentiel chimique de la phase liquide (quand  $R_L \rightarrow \infty$ ),  $\gamma_{LV}$  est l'énergie de surface liquide-vapeur de la gouttelette, et  $\Omega_L$  le volume élémentaire d'une paire III-V en phase liquide.

Ainsi, en prenant en compte les équations 1.2 et 1.3, la condition pour avoir une croissance induite par la diffusion peut alors être prédite en comparant la différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{LS}^\infty = \mu_L^\infty - \mu_S$ , entre la phase liquide, quand  $R_L \rightarrow \infty$ , et la phase solide, qui rend compte de la sursaturation du liquide, avec la différence des potentiels chimiques  $\Delta\mu_{VS}$ , selon l'inégalité :

$$\Delta\mu_{LS}^\infty < \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln \frac{\lambda_0}{\lambda} - \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L} \quad (1.4)$$

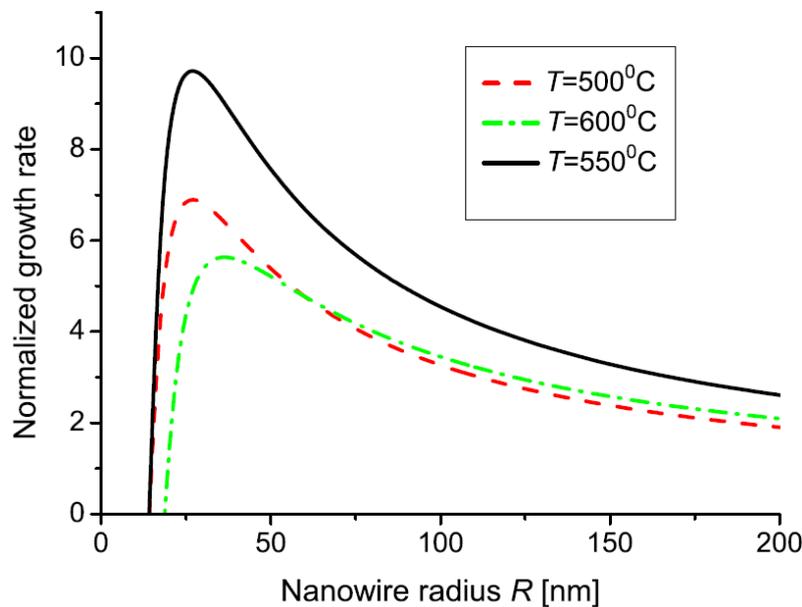


FIGURE 1.8 – Simulation de la vitesse de croissance axiale en fonction du diamètre du NF, pour le GaAs et trois températures de croissance différentes [27].

Cette inégalité montre la limite supérieure de la sursaturation du liquide  $\Delta\mu_{LS}^\infty$  pour que le flux d'adatoms soit dirigé vers la gouttelette. Cette inégalité qui peut se mettre sous la forme :

$$\Delta\mu_{LS}^\infty + \frac{2\Omega_L\gamma_{LV}}{R_L} < \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (1.5)$$

montre que l'inégalité évidente  $\Delta\mu_{LS}^\infty < \Delta\mu_{VS}$ , nécessaire pour avoir une croissance

en mode VLS, doit cependant être corrigée d'un terme lié à la "nucléation" de surface des adatoms (qui abaisse  $\Delta\mu_{VS}^\infty$ ) et d'un terme lié à la courbure de la gouttelette (qui augmente  $\Delta\mu_{LS}^\infty$ ).

Ce modèle permet notamment de tirer plusieurs tendances générales comme par exemple la dépendance de la vitesse de croissance axiale des NFs par VLS-EJM en fonction de leur rayon (Figure 1.8). Cette courbe qui passe par un maximum est ainsi le reflet de la compétition entre une vitesse limitée par l'effet Gibbs-Thomson (pour les faibles rayons) et une vitesse limitée par la diffusion de surface (pour les grands rayons).

### 1.3.1.3 Nucléation et structure cristalline

Pour les NFs d'InP et les autres semiconducteurs III-V, deux structures cristallographiques principales sont rencontrées : la phase cubique Zinc Blende (ZB) et la phase hexagonale Wurtzite (Wz) (Figure 1.9).

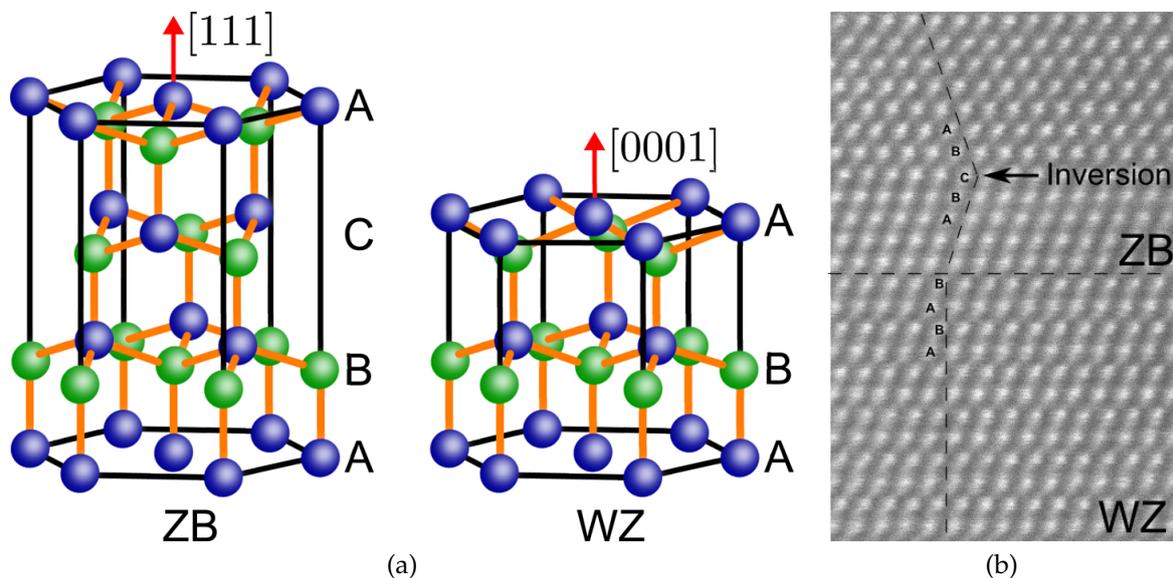


FIGURE 1.9 – a) Schéma des configurations cristallographiques des phases ZB et Wz. b) Image TEM d'un NF d'InP où est visible un segment Wz et un segment ZB présentant un plan de macle.

Ces deux phases sont obtenues à partir de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés. La Figure 1.9a montre que selon la direction [111] (ou [0001]), on peut les distinguer en les considérant comme deux séquences différentes d'empilement de plans compacts de sphères : ABCA pour la phase ZB et ABAB pour la phase Wz (Figure 1.9b).

L'apparition de l'une ou l'autre phase a été modifiée par F. Glas *et al.* [28] pour le cas de NFs catalysés avec de l'or. Il est ainsi montré que la nature de la phase est déterminée par la position, à l'interface liquide-NF, du germe à l'origine de la croissance d'une monocouche (MC) de NF : un germe positionné au centre de l'interface liquide-NF conduira toujours à un empilement ZB, alors qu'un germe positionné à la ligne triple (où se rejoignent les trois phases) pourra conduire à un empilement Wz.

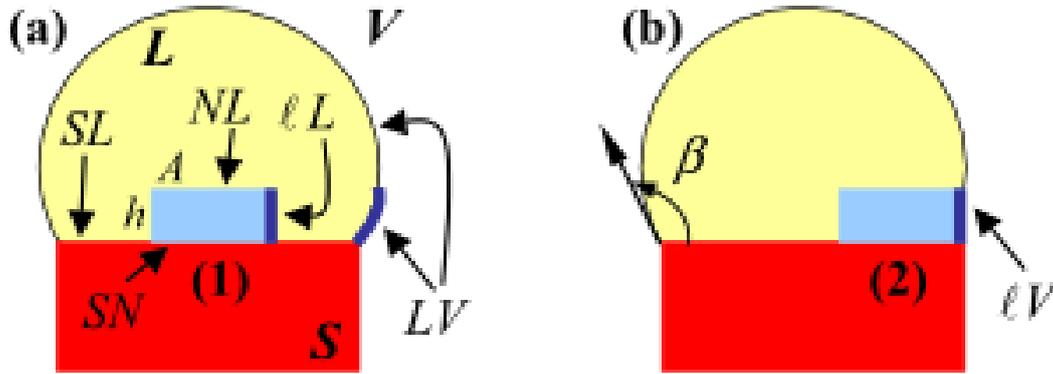


FIGURE 1.10 – Illustration des grandeurs mises en jeu dans le modèle de F. Glas [28].

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

Il a été considéré que les facettes latérales de périmètre  $P$  et la surface supérieure d'aire  $A$  du germe sont entièrement recouvertes par la phase liquide. Ainsi, la nucléation de celui-ci, de hauteur  $h$  (hauteur d'une monocouche III-V) (voir Figure 1.10), nécessite de fournir un travail minimum représenté par la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe :

$$\Delta G = -Ah\Delta\mu_{LS} + Ph\gamma_{IL} + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \quad (1.6)$$

avec  $\gamma_{IL}$ ,  $\gamma_{IL}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SN}$  les énergies par unité de surface, respectivement des interfaces germe (surface latérale)-liquide, germe (surface supérieure)-liquide, solide-liquide et solide-germe.

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

Le modèle compare ensuite l'enthalpie libre de formation d'un germe pour deux positions différentes dans la gouttelette : i) au centre de l'interface liquide-NF (Figure 1.10.a), qui conduirait donc à un empilement ZB (ABCA), et ii) à la ligne triple en bord de gouttelette (Figure 1.10.b) dont il est démontré que l'empilement Wz (ABAB) serait alors plus favorable.

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

$$\Delta G(\alpha) = -Ah\Delta\mu_{LS} + Ph[(1 - \alpha)\gamma_{IL} + \alpha(\gamma_{IV} - \tau\gamma_{LV})] + A\gamma_{SN} \quad (1.7)$$

Avec  $\gamma_{IV}$  et  $\gamma_{LV}$ , respectivement les énergies par unité de surface des interfaces germe (surface latérale)-vapeur et liquide-vapeur.

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

$$\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) = \alpha Ph[\gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \tau\gamma_{LV}] \quad (1.8)$$

Le facteur  $\tau$  est estimé en considérant un germe axisymétrique, ce qui conduit à  $\tau = \sin\beta$ . La nucléation du germe aura donc lieu à la ligne triple si l'inégalité suivante est satisfaite :

$$\Delta\gamma = \gamma_{IV} - \gamma_{IL} - \gamma_{LV}\sin\beta < 0 \quad (1.9)$$

En admettant que  $\gamma_{IV} \approx \gamma_{IL}$  et que l'angle de contact  $\beta$ , estimé par des observations par MET, est compris entre  $90^\circ \leq \beta \leq 125^\circ$ , et donc que  $\sin\beta \geq 0,82$ , l'inégalité précédente est donc satisfaite dans le cas du catalyseur or. Cela indique ainsi que la nucléation à la ligne triple sera toujours favorable par rapport à la nucléation hors de cette ligne triple et conduira donc à privilégier la nucléation d'un germe Wz.

Il est ensuite montré que pour poursuivre cet empilement Wz, il est nécessaire d'avoir une sursaturation en paires III-V dans la gouttelette qui soit supérieure à une sursaturation critique  $\Delta\mu^*$ . C'est ainsi qu'a donc été expliquée la structure Wz des NFs III-V catalysés or, dès lors que les conditions de croissance ( $T_c$  et rapport  $P_V/P_{III}$ ) assureraient une sursaturation suffisante en paires III-V dans les gouttelettes d'or.

Ceci est valable pour un catalyseur d'or mais est susceptible d'être modifié pour un catalyseur d'une autre nature, par exemple ayant une énergie de surface  $\gamma_{LV}$  inférieure comme celle du gallium ou de l'indium qui sont utilisés pour la croissance autocatalysée des NFs de GaAs et d'InP.

#### 1.3.1.4 Croissance d'hétérostructures par VLS-EJM

Avec le mode VLS, il est aussi possible de faire croître des hétérostructures le long du NF, alors dites axiales (Figure 1.11a) de la même manière que pour une couche 2D en agissant sur les flux des éléments III et V par l'intermédiaire des caches associés à chaque cellule ou du cache général. C'est de cette manière que nous pourrions créer les BQs d'InAs(P) au sein des NFs d'InP et faire varier la taille de celles-ci.

Il est aussi possible, en jouant sur les paramètres de croissance, comme par exemple en diminuant la température de croissance, de réduire la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes des NFs et ainsi de diminuer la probabilité d'atteindre le catalyseur. Ils vont alors nucléer sur ces facettes donner lieu à un autre régime de croissance dit de croissance radiale. Il est ainsi possible de faire croître des hétérostructures radiales conduisant à des NFs dits à structure cœur-coquille (Figure 1.11b).

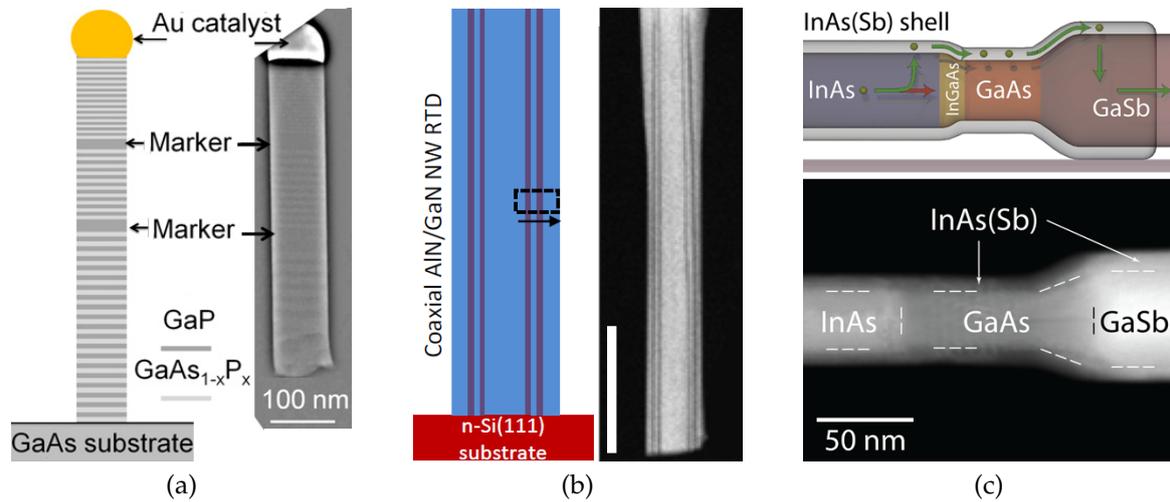


FIGURE 1.11 – Hétérostructure a) axiale dans un NF de GaP/GaAsP [29], b) radiale dans un NF de AIN/GaN [30] et c) mixte avec un cœur InAs/GaAs/GaSb et une coque de InAsSb [31].

Il est possible de conjuguer les deux types de régime de croissance pour conduire à des hétérostructures aussi bien axiales que radiales dans un même NF (Figure 1.11c).

## 1.3.2 Caractérisation optique

### 1.3.2.1 Spectroscopie PL

L'étude optique des échantillons obtenus au cours de cette thèse a été réalisée par spectroscopie de photoluminescence (PL), une technique puissante de caractérisation des semiconducteurs. Le principe de la PL (figure 1.12) est d'exciter les porteurs par pompage optique, avec une énergie  $h\nu_1$  supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau (excitation hors résonance). Les électrons (trous) se dés excitent ensuite de manière non radiative par interaction avec le réseau, d'autres porteurs ou des phonons, jusqu'au bas (haut) de la bande de conduction (valence) puis se recombinent cette fois-ci radiativement avec les trous (électrons) pour émettre un photon d'énergie  $h\nu_2 < h\nu_1$  qui va être mesuré et qui va permettre de caractériser le semiconducteur.

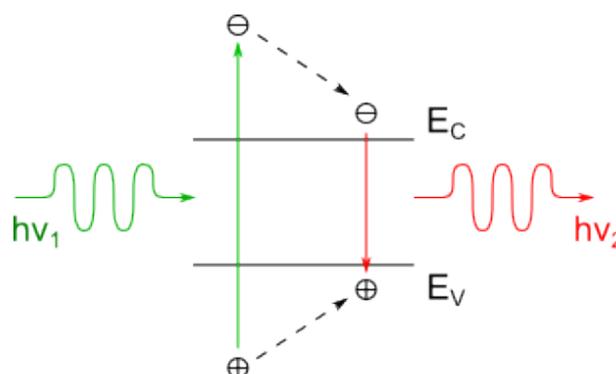


FIGURE 1.12 – Schéma de principe de la photoluminescence

Une étude spectroscopique des énergies d'émission peut donc nous renseigner sur la nature du matériau, voire même, de façon indirecte, sur sa structure cristallographique, comme cela va être décrit plus loin. D'autres utilisations du dispositif de spectroscopie de PL permettent l'accès à d'autres informations. Il est possible par exemple : i) d'étudier des objets isolés de taille micro- voire nano-métrique en utilisant une installation de micro-photoluminescence ( $\mu$ PL) grâce à l'ajout d'un objectif de microscope qui réduit la zone d'excitation d' $1 \text{ mm}^2$  à  $1 \mu\text{m}^2$ , ii) de remonter au temps (ou durée) de vie des porteurs grâce à la photoluminescence résolue en temps (PLRT) où l'excitation est pulsée et l'évolution de l'émission est relevée au cours du temps entre deux pulsations.

Le dispositif de PL utilisé (Figure 1.13) se compose : i) de la source excitatrice, un laser continu émettant à 532 nm, ii) d'un jeu de filtres de puissance qui vont permettre d'étudier la dépendance de l'émission en fonction de la puissance d'excitation, soit de la densité de porteurs, iii) d'un cryostat, dans lequel est placé l'échantillon, refroidi à l'hélium et qui, combiné à un chauffage, donne accès à un intervalle de température d'étude allant de 10 à 300 K. iv) D'un monochromateur et de deux capteurs, une barrette Si pour les longueurs d'onde d'émission comprises entre 600 et 1000 nm et une barrette d'InGaAs (IGA) pour celles comprises entre 800 et 1600 nm.

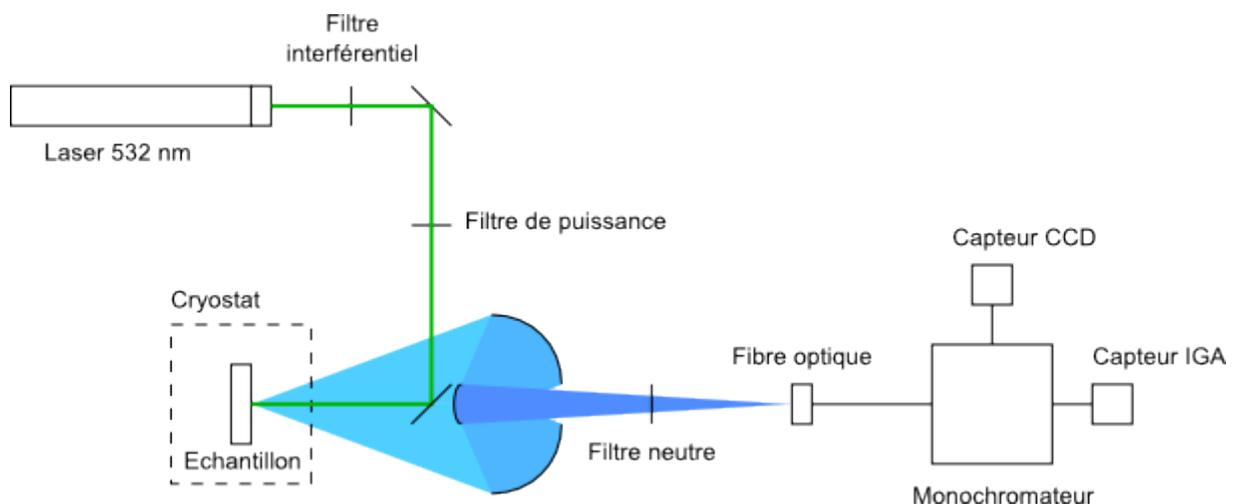


FIGURE 1.13 – Dispositif de spectroscopie de PL utilisé pour la caractérisation optique

Les mesures de déclin de photoluminescence sont réalisées en excitant l'échantillon à l'aide d'un laser pulsé émettant à 515 nm (taux de répétition de 50 MHz, durée du pulse  $\approx 200$  ps). Le signal est ensuite focalisé dans un monochromateur couplé à une caméra à balayage de fente.

Pour le dispositif de  $\mu$ PL (Figure 1.14), un objectif de microscope est utilisé pour focaliser le laser sur une surface de quelques microns de diamètre. La luminescence est collectée par le même objectif et analysée par un monochromateur couplé à une barrette d'InGaAs. Un système lampe + caméra (proche IR ou visible) est aussi installé pour imager la zone et observer la luminescence des NFs.

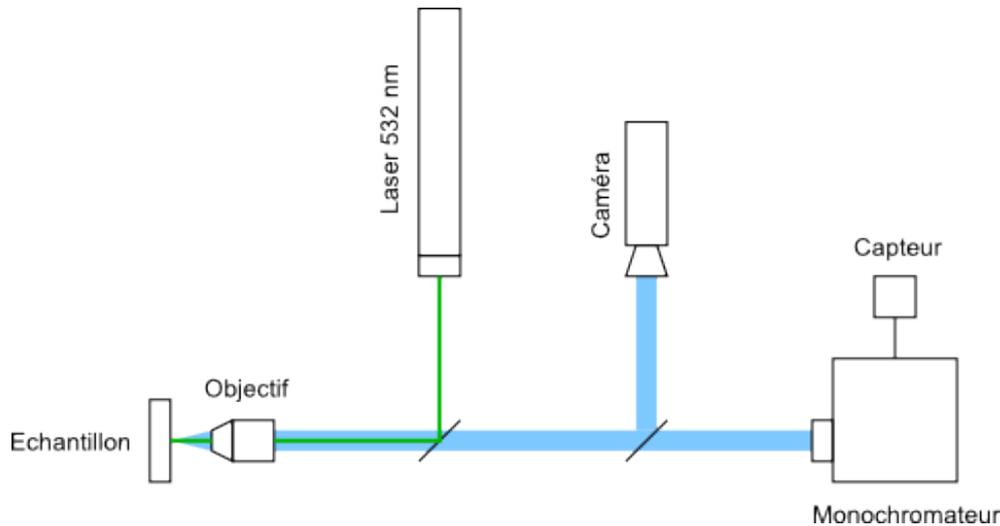


FIGURE 1.14 – Dispositif de spectroscopie de  $\mu$ PL utilisé pour la caractérisation optique.

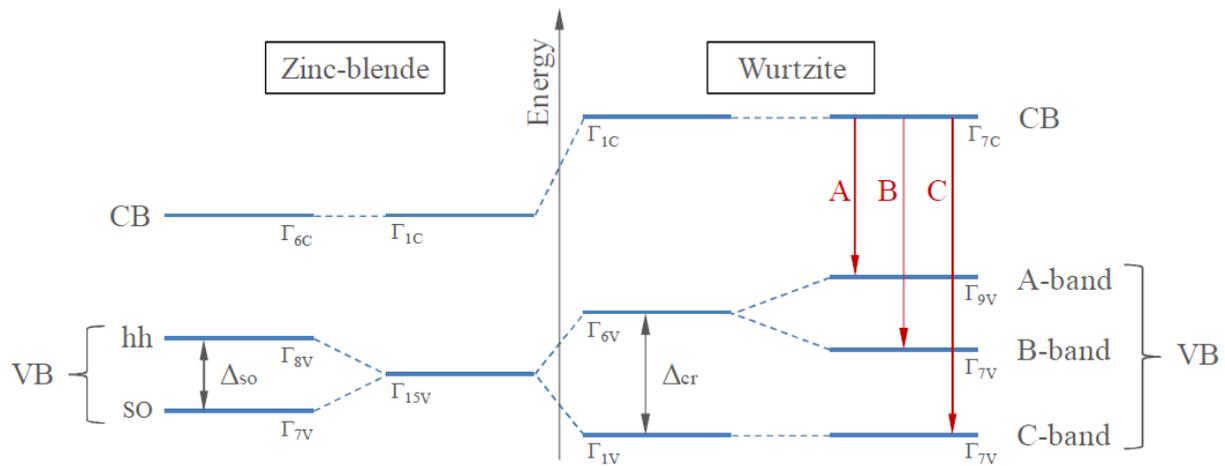
### 1.3.2.2 Diagramme de bandes

Comme cela a été mentionné précédemment, les semiconducteurs III-V peuvent croître selon deux structures cristallographiques différentes, les structures (ou phases) ZB et Wz, qui présentent des propriétés optiques et de transport différentes. Les deux phases possèdent, pour la plupart des semiconducteurs III-V binaires usuels, une bande interdite directe au point  $\Gamma$ . En ce qui concerne la phase ZB (Figure 1.15), les bandes de valence se décomposent en une bande dite de trous lourds (HH) et une bande de trous légers (LH) dégénérées au point  $\gamma$ , ainsi qu'une bande dite de split-off (SO) décalée en énergie des bandes précédentes d'une énergie de couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$ . Dans le cas de la phase Wz, l'abaissement de symétrie de la structure entraîne une levée de dégénérescence des bandes de valence par l'interaction avec le champ cristallin  $\Delta_{CR}$ . L'interaction spin-orbite lève ensuite la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie. On obtient ainsi trois bandes de valence non dégénérées appelées bandes A, B et C qui sont considérées comme équivalentes aux bandes HH, LH et SO de la phase ZB.

L'autre aspect important pour la caractérisation optique de ces semiconducteurs est la différence de largeur de bande interdite entre les deux phases. Le Tableau 1.1 récapitule les valeurs de bandes interdites communément rencontrées dans la littérature pour les deux phases des semiconducteurs, InP et InAs, étudiés dans cette thèse.

	ZB (eV)	Wz - A (eV)	Wz - B (eV)
InP	1,42 [32, 33]	1,49 [33, 34]	1,53 [34] - 1,54 [35]
InAs	0,42 [36]	0,46 [37, 38] - 0,47 [39]	

TABEAU 1.1 – Largeurs de bande interdite à 0 K de l'InP et l'InAs en phase ZB et Wz (Wz-A). Pour l'InP, les valeurs de la bande B de la phase Wz sont aussi reportées.

FIGURE 1.15 – Diagramme de bande au point  $\Gamma$  des phases ZB et Wz.

Outre l'énergie d'émission et le nombre de transitions possibles, la polarisation de l'émission issue des différentes transitions (ZB, Wz-A ou Wz-B, ...) ne suit pas les mêmes règles. En effet la symétrie de la structure cristalline peut influencer plusieurs propriétés optiques comme la fonction diélectrique ou le coefficient d'absorption. Les symétries des bandes de valence et de conduction de la phase Wz va influencer sur les règles de sélection des transitions. Ces règles sont obtenues en calculant les forces d'oscillateur pour les différentes transitions (A, B et C) et pour les différentes orientations spatiales [40]. Ces calculs montrent que la transition A est nécessairement polarisée perpendiculairement à l'axe  $c$  de la phase Wz, *i.e.* l'axe de croissance des NFs. En ce qui concerne les transitions B et C, des forces d'oscillateur non nulles existent à la fois dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  et suivant l'axe  $c$ . Elles ne sont toutefois pas égales en intensité : leurs valeurs sont liées aux valeurs de  $\Delta_{CR}$  et  $\Delta_{SO}$  et vont donc dépendre du matériau considéré.

Il faut cependant souligner que d'autres effets sont susceptibles de modifier les états de polarisation autorisés : hétérostructure avec confinement quantique, champs de déformation, confinement diélectrique ...

### 1.3.2.3 Cas des hétérostructures

Lorsqu'une hétérojonction est créée, une discontinuité se forme au niveau des bandes de conduction et de valence qui va représenter une barrière de potentiel pour les porteurs. Suivant les couples de matériaux, les différentes possibilités de décalage, d'une part dans la bande de valence et d'autre part dans bande de conduction, vont orienter le transfert des porteurs vers un côté ou l'autre de la jonction. On constate notamment deux alignements possibles, schématisés Figure 1.16.

Dans le premier cas, la bande interdite d'un des matériaux est incluse dans celle de l'autre, et les trous comme les électrons vont relaxer vers la zone de plus petite

bande interdite. C'est une transition dite de type I. Cet alignement est recherché par exemple pour la formation de puits quantique et pour la passivation de matériaux dont la surface présente un taux important de recombinaisons non radiatives des porteurs [41, 42].

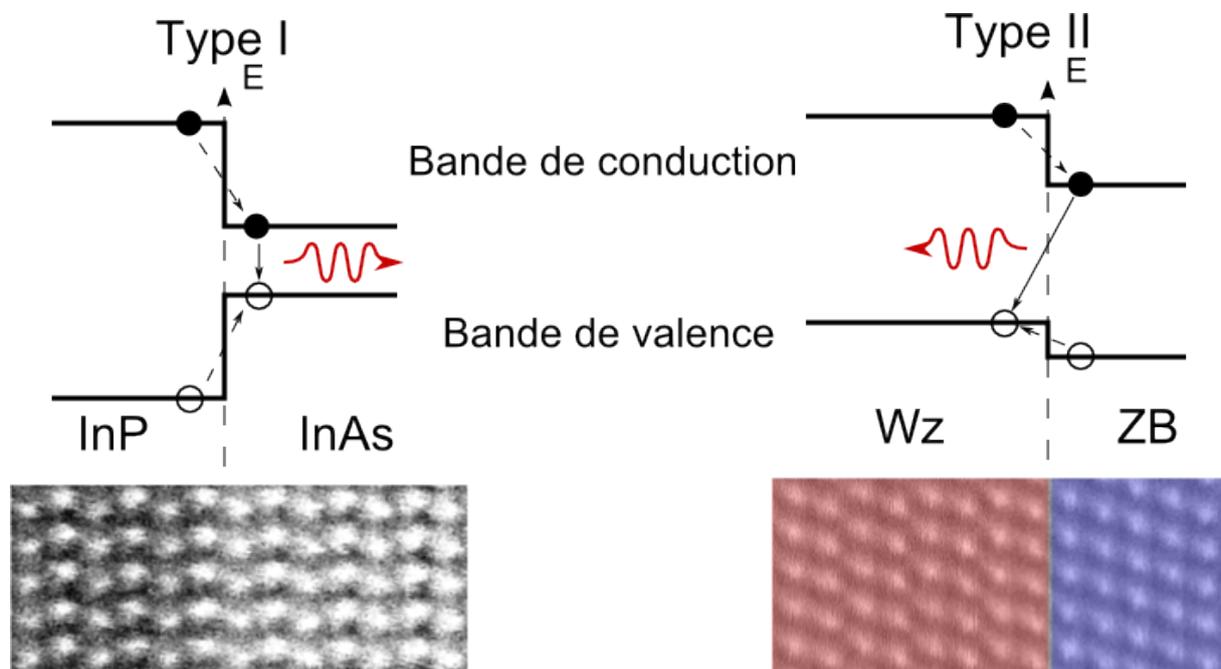


FIGURE 1.16 – Schéma des alignements de bande dans le cas d'hétérojonction de type I et II.

Dans le deuxième cas, les semiconducteurs forment une hétérojonction de type II qui a pour conséquence de séparer les porteurs : les trous vont être localisés dans le semiconducteur de bande de valence de plus haute énergie et les électrons dans celui de bande de conduction de plus basse énergie. La transition se fera donc à travers l'hétérojonction. C'est le cas, par exemple, de l'hétérojonction constituée des deux phases cristallographiques ZB et Wz de l'InP [43] rencontrées dans les NFs obtenus en mode VLS.

Cela va avoir diverses conséquences : à l'hétérojonction, les recombinaisons entre porteurs vont se faire avec une énergie inférieure à la largeur de bande interdite de chaque phase (en l'absence de confinement important) (Figure 1.17a), ce qui va ajouter une contribution dans les spectres de PL. Le champ électrique généré par la séparation des charges va engendrer une courbure de bande au niveau de l'hétérojonction. Ainsi l'énergie d'émission va être modifiée en fonction de la force du champ qui est liée à la concentration de porteurs, elle même reliée à la puissance d'excitation. Une étude en fonction de la puissance d'excitation montrant un décalage de l'énergie d'émission d'un pic de PL avec celle-ci permettra ainsi de démontrer le caractère de type II de la transition associée.

En pratique, on retrouve la plupart du temps un empilement de segments ZB et Wz de taille aléatoire, et notamment de taille suffisamment petite pour introduire du

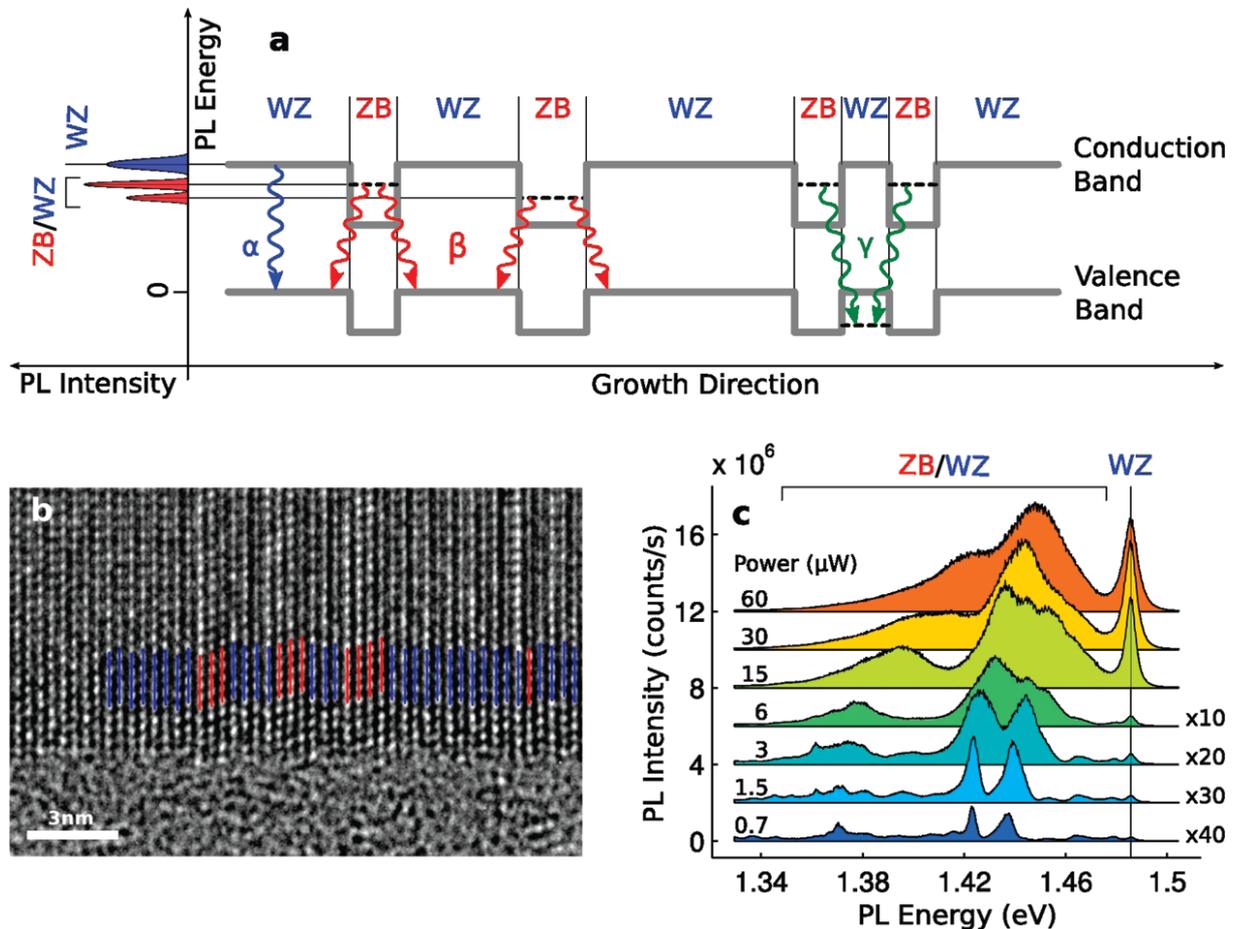


FIGURE 1.17 – a) Schématisation d'empilements de segments étroits alternativement ZB (en rouge) et Wz (en bleu) tels qu'observés en TEM en b) sur des NFs d'InP. c) Spectres de PL obtenus en fonction de la puissance d'excitation [44].

confinement quantique. Cela se traduit par l'observation d'un pic très large dû à de nombreuses contributions (Figure 1.17.c).

Enfin, la séparation des porteurs, par une diminution du recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, donne lieu à une diminution du taux de recombinaisons radiatives, ce qui est dommageable pour une émission efficace.

## 1.4 Etat de l'art sur les émetteurs basés sur les NFs d'InAs/InP

### 1.4.1 Les NFs à puits quantique radial et disque quantique

Depuis le début du développement des techniques de croissance épitaxiale, les recherches menées sur les puits quantiques de semiconducteur ont été très nombreuses. La possibilité de les intégrer sur des substrats à fort désaccord de maille à l'aide de la technologie NF a donc été immédiatement exploitée. La grande surface spécifique des puits quantiques radiaux (PQRs) réalisés dans des NFs, associé à une faible empreinte sur le substrat, conduit à une grande luminosité par unité de surface qui a aussi généré

un attrait important pour ces nanostructures.

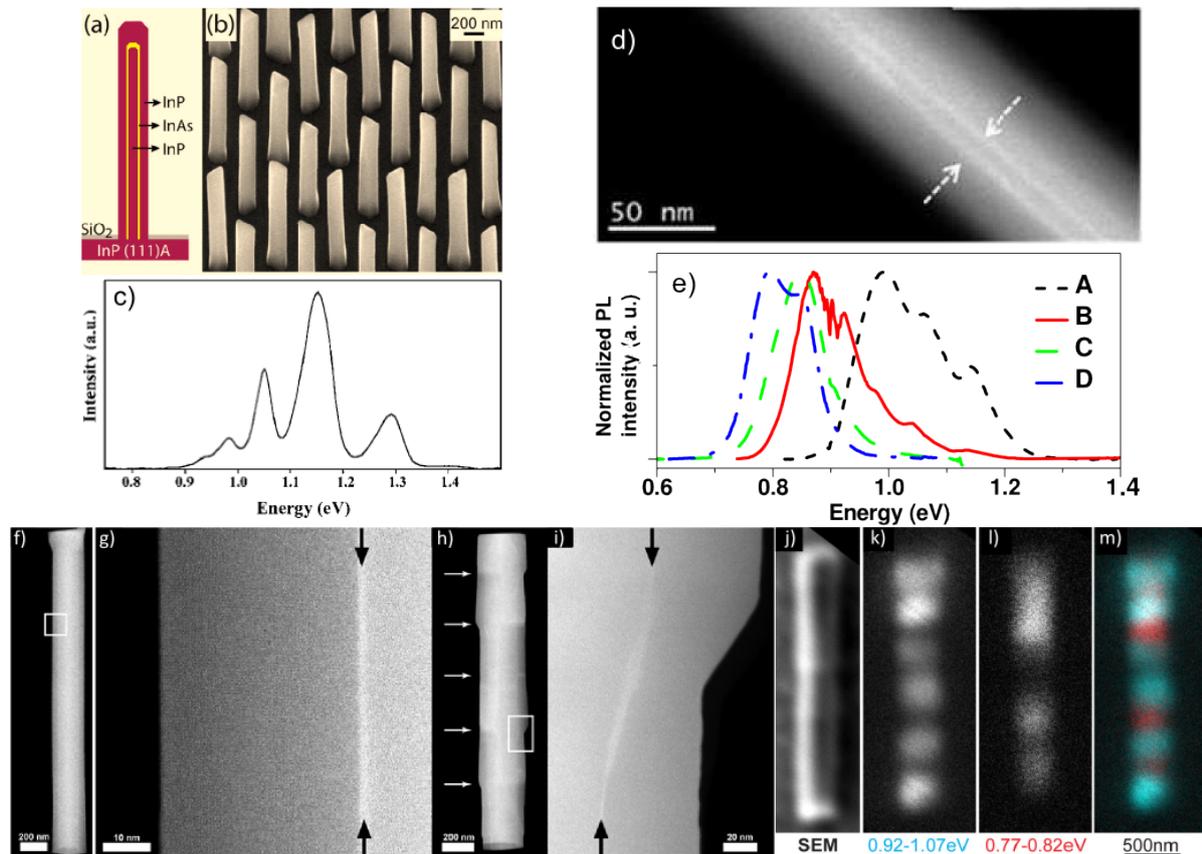


FIGURE 1.18 – a) Schéma d'un NF présentant un PQR InP/InAs/InP, b) image MEB du réseau de NFs-PQR réalisé [45], c) spectre de PL correspondant. d) Image TEM d'un NF d'InP comportant un PQR d'InAs [46], e) spectre de PL correspondant. f) à i) Images TEM de NFs-PQR InP/InAs/InP purement Wz ou comportant des segments ZB. k) à m) Images de cathodoluminescence du NF montré en j).

Les NFs comportant un puits quantique radial (NFs-PQR) peuvent être produits grâce au mode de croissance radial, en formant une structure cœur-multicoquilles, dont l'alignement des bandes permet de confiner les porteurs dans une coquille interne de quelques MCs du semiconducteur à petite bande interdite. Mohan *et al.* [45] réalisent ainsi des réseaux de NFs-PQR InP/InAs/InP (Figure 1.18a et b), et parviennent à résoudre la PL de PQRs de différentes épaisseurs dues aux fluctuations statistiques au sein du même ensemble de NFs (Figure 1.18c). De même, Hadj Alouane *et al.* [46] étudient les propriétés de macro puits de  $\mu$ PL de PQRs d'InAs parasites formés pendant la croissance d'une BQ (Figure 1.18d et e). Lindgren *et al.* [47] étudient les propriétés de PL celles de PQRs d'InAs crûs sur des NFs d'InP pure Wz, mais aussi sur des NFs d'InP Wz comportant des segments ZB introduits délibérément (Figure 1.18f à i). Ceux-ci ne présentent pas la même épaisseur, et il est donc possible d'obtenir de façon contrôlée deux sources de longueurs d'onde d'émission différentes au sein du même NF (Figure 1.18j à m).

Toutes ces études présentent l'évolution de l'énergie d'émission avec l'épaisseur des PQRs d'InAs, ce qui permet d'avoir un aperçu de l'accordabilité de telles sources

avec cette épaisseur.

Par ailleurs, Hadj Alouane *et al.* [46], de même que Masumoto *et al.* [48], étudient les propriétés de polarisation de l'émission de tels NFs. Les résultats sont contradictoires mais peuvent être interprétés par le confinement diélectrique. Cet effet, issu de la différence des indices optiques entre les NFs et le milieu environnant, est responsable de l'inhibition de certains modes d'émission des dipôles inclus dans les NFs si le diamètre des NFs est faible devant la longueur d'onde d'émission. Les NFs de Masumoto *et al.* possèdent un diamètre deux fois supérieur à ceux de Hadj Alouane, ce qui peut désinhiber l'émission polarisée perpendiculairement à l'axe des NFs attendue pour la phase Wz (Figure 1.19b), là où elle resterait majoritairement parallèle pour les NFs de Hadj Alouane *et al.* (Figure 1.19a).

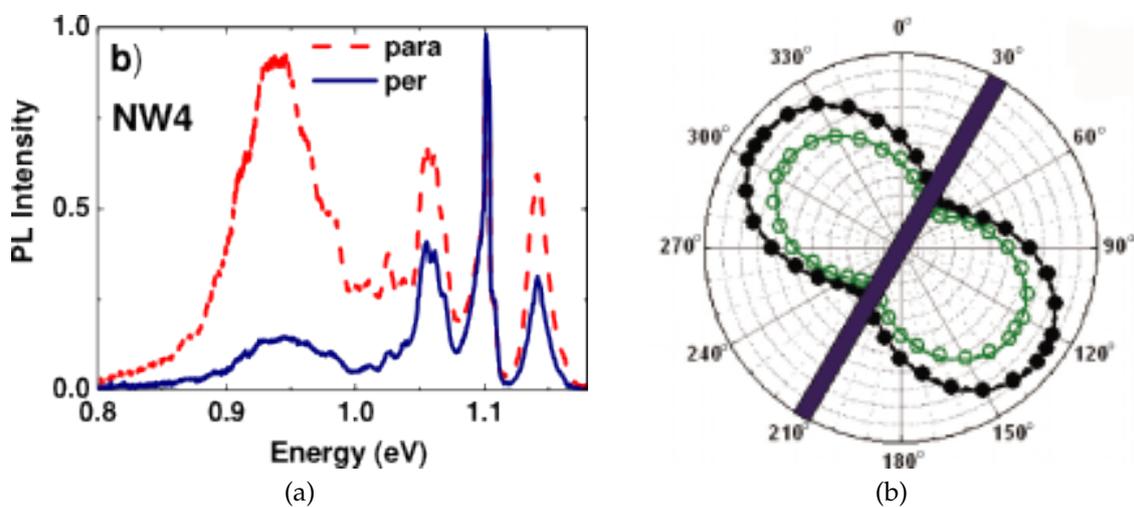


FIGURE 1.19 – a) Spectre de PL résolue en polarisation de NFs-PQR d'InAs/InP [46]. b) Intensité de PL de ces NFs-PQR en fonction de l'angle du polariseur par rapport à l'axe des NFs.

On peut également former des structures semblables à des PQRs avec des hétérostructures axiales, si le diamètre des NFs est suffisamment grand pour que le confinement radial soit négligeable. On parle alors de disques quantiques (DQs). De tels objets ont été étudiés par Birowosuto *et al.* [49] (Figure 1.20a et b) avec des résultats similaires sur la variation de la longueur d'onde d'émission induite par une modification de l'épaisseur des DQs (Figure 1.20c). Ils retrouvent également une polarisation perpendiculaire aux NFs (Figure 1.20d).

Les PQRs permettent d'obtenir une émission plus intense et les DQs une émission plus localisée.

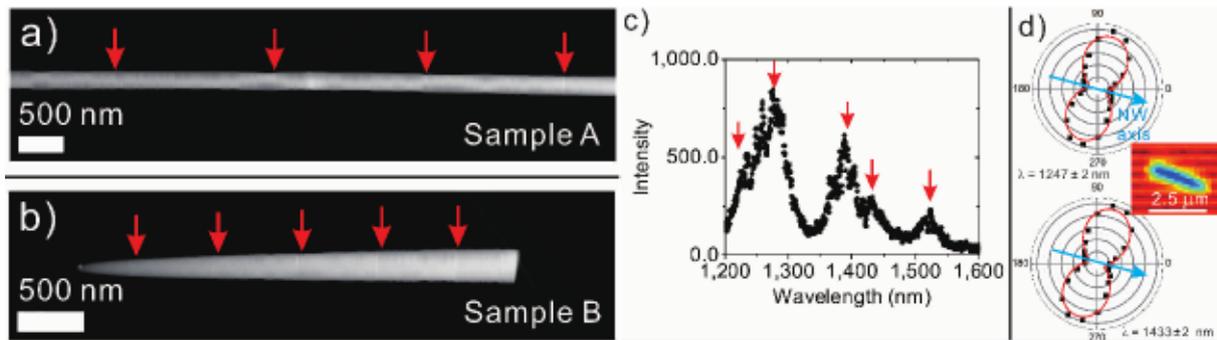


FIGURE 1.20 – a) et b) NFs d'InP contenant plusieurs DQs d'InAs, d'épaisseur (a) ou de diamètre (b) variable. c) Spectre de PL typique des DQs. d) Intensité de PL en fonction de l'angle du polariseur au travers duquel la lumière est collectée, pour deux longueurs d'onde différentes [49].

### 1.4.2 Les NFs d'InP à bâtonnet quantique (BaQ) et à boîte quantique (BQ) d'InAs

Plusieurs travaux sont recensés pour d'autres types d'hétérostructures possibles en morphologie NF, tels que les bâtonnets quantiques (BaQs) et les boîtes quantiques (BQs), qui peuvent être distingués par leur dimension axiale.

Par exemple, les NFs-BaQ de Zanolli *et al.* [39] consistent en une structure cœur-coquille avec un cœur d'InAs de diamètre compris entre 20 et 40 nm et une coquille d'InP d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm (Figure 3.18). Ainsi, là où un PQR est généralement complètement contraint de par sa finesse, il est possible ici de modifier la longueur d'émission de l'InAs en modifiant son état de contrainte par une augmentation de l'épaisseur de la coquille d'InP. Un deuxième levier est le confinement dû au diamètre du cœur d'InAs, l'émission étant alors indépendante de la longueur du NF.

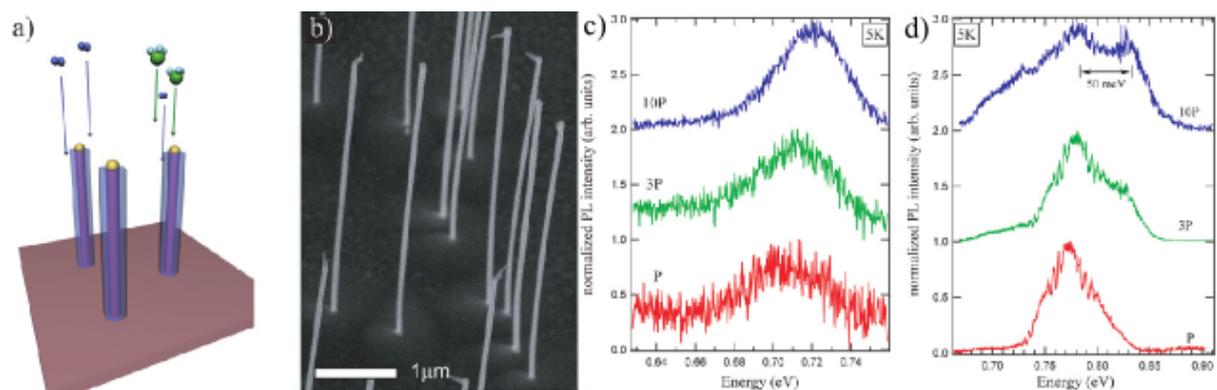


FIGURE 1.21 – a) et b) : Schéma et image MEB de NFs-BaQ InAs/InP. c) et d) : Spectres de deux NFs-BaQ de diamètre de cœur et d'épaisseur de coquille différents [39].

Au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), notamment dans le cadre du projet INSCOOP, des études ont été réalisées par K. Naji *et al.* [50] pour l'optimisation de la croissance des NFs d'InP sur substrat de silicium, et de leurs propriétés structurales et optiques [34, 51, 52]. Des NFs-BaQ d'InAs/InP ont aussi été produits avec des longueurs de BaQs d'InAs, allant de 40 nm à plus d'une centaine de nm [53].

Leurs propriétés optiques ont été étudiées par M. H. Hadj Alouane pour ce qui concernait plus spécifiquement l'énergie d'émission des BaQs d'InAs [46], et par R. Anufriev pour ce qui concernait plus spécifiquement leurs propriétés de polarisation [54, 55] et les effets piézoélectriques présents dans ces NFs [56].

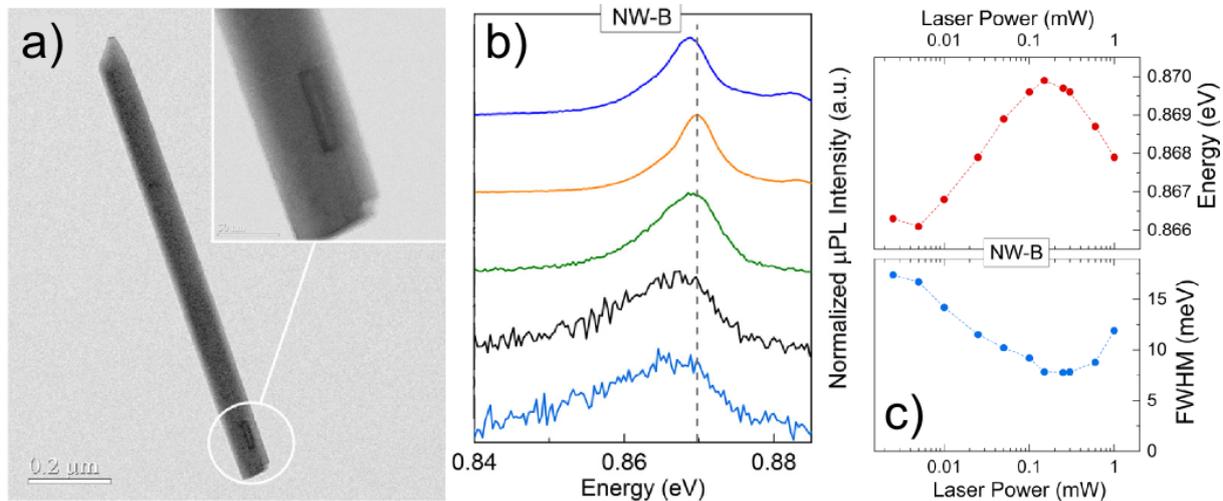


FIGURE 1.22 – a) Image TEM d'un NF-BaQ d'InAs/InP et b) spectre de  $\mu$ PL correspondant en fonction de la puissance d'excitation. c) Énergie et largeur à mi-hauteur du pic de  $\mu$ PL en fonction de la puissance d'excitation [56].

Anufriev *et al.* [56] ont ainsi mis en évidence des effets piézoélectriques engendrés par les contraintes présentes dans ces NFs, en interprétant les évolutions de l'énergie d'émission et la largeur à mi-hauteur du pic de  $\mu$ PL en fonction de la puissance d'excitation (Figure 1.22). Ils se sont également intéressés aux états de polarisation de l'émission des BaQs d'InAs en fonction de leur longueur. Ce point sera développé dans le Chapitre 4, avec d'autres travaux consacrés à l'optimisation de la croissance de BQs d'InAs(P) dans des NFs d'InP [57, 58, 59] et sur la polarisation de leur émission [60, 49]

Le point d'intérêt central à toutes ces études reste cependant la modulation possible de l'énergie d'émission avec la taille du segment d'InAs qui peut descendre jusqu'à quelques nm. Plusieurs travaux, comme ceux de N. Sköld *et al.* [61], D. Dalacu *et al.* [62], M. H. Hadj Alouane *et al.* [34] et J.-C. Harmand *et al.* [58], montrent ainsi qu'il est ainsi possible de parcourir toute la gamme de longueurs d'onde des télécommunications avec ces NFs d'InAs(P)/InP.

D'autres équipes explorent la possibilité de fabriquer des sources de photons uniques à partir de ces NFs-BQ d'InAs(P)/InP [63, 64] (Figure 1.23). En effet, le confinement laisse peu d'états électroniques disponibles et l'ingénierie de la morphologie des NFs évoquée plus haut permet un contrôle de la direction d'émission. Notamment, Reimer *et al.* présentent une méthode de report sur substrat d'or pour améliorer la collection de la lumière émise par ces NFs-BQ et démontrent ainsi la possibilité d'obtenir l'émission de photons intriqués en polarisation [65, 66].

On peut cependant remarquer que si plusieurs travaux ont été consacrés à la croissance de NFs d'InP ou d'InAs sur substrat de silicium, la plupart des études présen-

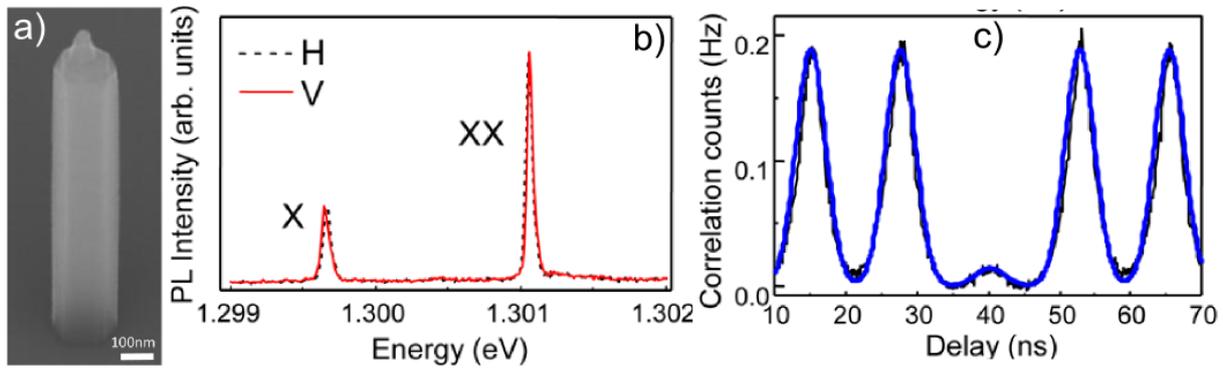


FIGURE 1.23 – a) Image MEB d'un NF-BQ, b) spectre de  $\mu$ PL et c) fonction de corrélation correspondante [63].

tés ici se sont concentrées sur des NFd'InAs(P)/InP crûs sur substrats d'InP(111) ou d'InAs(111). Malgré l'enjeu principal à long terme que représente l'intégration monolithique, la croissance directe de tels NFs sur Si n'a été que peu étudiée. On ne retrouve que les travaux réalisés au sein de l'INL depuis 2011 et ceux réalisés par Kuyanov et R. R. LaPierre [42]. Cependant, dans les deux cas, une fraction importante de ces NFs sont des NFs inclinés, ce qui conduit à une dispersion importante de la taille des insertions d'InAs et donc de l'énergie d'émission des ensembles de NFs produits.

## 1.5 Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit donc dans la suite de travaux démarrés en 2010 à l'INL entre les équipes Hétéroépitaxie et Nanostructures, et Spectroscopie et Nanomatériaux, qui visent à l'intégration monolithique de NFs III-V sur substrats de silicium pour réaliser des sources de lumière efficaces aux longueurs d'ondes des télécommunications ainsi qu'à l'investigation optique de ces nanostructures.

L'un des premiers objectifs de la thèse a donc été de rejoindre l'état de l'art en croissance de champs de NFs verticaux d'InP catalysés par des gouttelettes d'alliage or-indium. La verticalité est importante pour deux aspects relatifs à l'insertion ultérieure de BQs : 1 - La vitesse de croissance axiale sera ainsi plus uniforme, ce qui devrait limiter la dispersion en hauteur des BQs, et 2 - Les BQs seront centrées, ce qui devrait améliorer l'efficacité d'émission.

L'obtention de NFs Wz de grande qualité structurale a été exploitée dans une étude de ces NFs sous pression pour combler certaines lacunes dans la connaissance des propriétés optomécaniques de la phase Wz de l'InP.

L'étape suivante a consisté en l'introduction d'une BQ d'InAs(P) de taille et de composition variable au sein de NFs d'InP. Ainsi les propriétés optiques, telles que la longueur d'onde et la polarisation en fonction des caractéristiques de la BQ, ont pu être étudiées.

Finalement un travail sur la géométrie du NF a été effectué pour réduire l'inhibition entraînée par le confinement diélectrique, et de cette manière améliorer l'efficacité de la source lumineuse.

## Bibliographie

- [1] A. Rickman. The commercialization of silicon photonics. *Nature Photonics*, 8(8) :579–582, 2014.
- [2] S. S. Iyer and Y.-H. Xie. Light Emission from Silicon Carbide. *Science*, 260 :40–46, 1993.
- [3] H. Sumikura, E. Kuramochi, H. Taniyama, and M. Notomi. Ultrafast spontaneous emission of copper-doped silicon enhanced by an optical nanocavity. *Scientific Reports*, 4 :5040, 2014.
- [4] P. Moontragoon, Z. Ikonić, and P. Harrison. Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys : achieving direct band gap materials. *Semiconductor Science and Technology*, 22(7) :742–748, 2007.
- [5] R. People and S. A. Jackson. Indirect, quasidirect, and direct optical transitions in the pseudomorphic (44)-monolayer Si-Ge strained-layer superlattice on Si(001). *Physical Review B*, 36(2) :1310–1313, 1987.
- [6] K. Dohnalová, A. N. Poddubny, A. a Prokofiev, W. D. de Boer, C. P. Umesh, J. M. Paulusse, H. Zuilhof, and T. Gregorkiewicz. Surface brightens up Si quantum dots : direct bandgap-like size-tunable emission. *Light : Science & Applications*, 2(1) :47, 2013.
- [7] C. Zhang, C. Li, Z. Liu, J. Zheng, C. Xue, Y. Zuo, B. Cheng, and Q. Wang. Enhanced photoluminescence from porous silicon nanowire arrays. *Nanoscale Research Letters*, 8 :277, 2013.
- [8] F. Ding, R. Singh, J. D. Plumhof, T. Zander, V. Krapek, Y. H. Chen, M. Benyoucef, V. Zwiller, K. Dorr, G. Bester, A. Rastelli, and O. G. Schmidt. Tuning the exciton binding energies in single self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots by piezoelectric-induced biaxial stress. *Physical Review Letters*, 104(6) :067405, 2010.
- [9] C. Du, C. Jiang, P. Zuo, X. Huang, X. Pu, Z. Zhao, Y. Zhou, L. Li, H. Chen, W. Hu, and Z. L. Wang. Piezo-Phototronic Effect Controlled Dual-Channel Visible light Communication (PVLC) Using InGaN/GaN Multiquantum Well Nanopillars. *Small*, 11(45) :6071–6077, 2015.
- [10] I. J. Luxmoore, R. Toro, O. Del Pozo-Zamudio, N. A. Wasley, E. A. Chekhovich, A. M. Sanchez, R. Beanland, A. M. Fox, M. S. Skolnick, H. Y. Liu, and A. I. Tartakovskii. III–V quantum light source and cavity-QED on Silicon. *Scientific Reports*, 3 :20–23, 2013.
- [11] G. Roelkens, L. Liu, D. Liang, R. Jones, A. Fang, B. Koch, and J. Bowers. III–V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects. *Laser and Photonics Reviews*, 4(6) :751–779, 2010.
- [12] Z. Zhou, B. Yin, and J. Michel. On-chip light sources for silicon photonics. *Light : Science & Applications*, 4(11) :e358, 2015.
- [13] L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, and S. Crankshaw. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates. *Applied Physics Letters*, 90(4) :043115, 2007.
- [14] Q. Gao, D. Saxena, F. Wang, L. Fu, S. Mokkapaty, Y. Guo, L. Li, J. Wong-Leung, P. Caroff, H. H. Tan, and C. Jagadish. Selective-Area Epitaxy of Pure Wurtzite InP Nanowires : High Quantum Efficiency and Room-Temperature Lasing. *Nano Letters*, 14 :5206–5211, 2014.

- [15] R. G. Hobbs, N. Petkov, and J. D. Holmes. Semiconductor nanowire fabrication by bottom-up and top-down paradigms. *Chemistry of Materials*, 24(11) :1975–1991, 2012.
- [16] S. S. Walavalkar, C. E. Hofmann, A. P. Homyk, M. D. Henry, H. A. Atwater, and A. Scherer. Tunable visible and near-IR emission from sub-10 nm etched single-crystal Si nanopillars. *Nano Letters*, 10(11) :4423–4428, 2010.
- [17] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vaporliquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89, 1964.
- [18] B. Jalali, V. Raghunathan, R. Shori, S. Fathpour, D. Dimitropoulos, and O. Staffsudd. Prospects for Silicon Mid-IR Raman Lasers.PDF. *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 12(6) :1618–1627, 2006.
- [19] N. Gregersen, T. R. Nielsen, J. Claudon, J.-M. Gérard, and J. Mørk. Controlling the emission profile of a nanowire with a conical taper. *Optics Letters*, 33(15) :1693–1695, 2008.
- [20] Z. Lin, M. Gendry, and X. Letartre. Optical mode study of III–V-nanowire-based nanophotonic crystals for an integrated infrared band microlaser. *Photonics Research*, 2(6) :182, 2014.
- [21] J.-B. Barakat. *Croissance autocatalysée de Nanofils d'InP sur silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur - Liquide - Solide. Application aux Interconnexions Optiques sur Puce*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2015.
- [22] H. J. Joyce, C. J. Docherty, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, J. Lloyd-Hughes, L. M. Herz, and M. B. Johnston. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy. *Nanotechnology*, 24(21) :214006, 2013.
- [23] J. Claudon, N. Gregersen, P. Lalanne, and J.-M. Gérard. Harnessing light with photonic nanowires : fundamentals and applications to quantum optics. *Chem-PhysChem*, 14(11) :2393–2402, 2013.
- [24] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. a. Suris, G. É. E. Cirlin, V. M. Ustinov, M. Tchernysheva, and J. C. Harmand. The Role of Surface Diffusion of Adatoms in the Formation of Nanowire Crystals. *Semiconductors*, 40(9) :1075–1082, 2006.
- [25] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. A. Suris, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov. Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires : Vapor pressure versus high vacuum deposition. *Surface Science*, 601(18) :4395–4401, 2007.
- [26] V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius. *Journal of Crystal Growth*, 304(2) :504–513, 2007.
- [27] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, and F. Glas. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B*, 78(23) :235301, 2008.
- [28] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors ? *Physical Review Letters*, 99(14) :146101, 2007.
- [29] F. Jabeen, G. Patriarche, F. Glas, and J. C. Harmand. GaP/GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> nanowires fabricated with modulated fluxes : A step towards the realization of superlattices in a single nanowire. *Journal of Crystal Growth*, 323(1) :293–296, 2011.
- [30] S. D. Carnevale, C. Marginean, P. J. Phillips, T. F. Kent, A. T M G Sarwar, M. J. Mills, and R. C. Myers. Coaxial nanowire resonant tunneling diodes from non-polar AlN/GaN on silicon. *Applied Physics Letters*, 100(14) :142115, 2012.

- [31] A. W. Dey, J. Svensson, M. Ek, E. Lind, C. Thelander, and L. E. Wernersson. Combining axial and radial nanowire heterostructures : Radial Esaki diodes and tunnel field-effect transistors. *Nano Letters*, 13(12) :5919–5924, 2013.
- [32] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J. F. Carlin, and M. Ilegems. Temperature dependence of the InP band gap from a photoluminescence study. *Physical Review B*, 44(16) :9052–9055, 1991.
- [33] T. T. T. Vu, T. Zehender, M. A. Verheijen, S. R. Plissard, G. W. G. Immink, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers. High optical quality single crystal phase wurtzite and zinblende InP nanowires. *Nanotechnology*, 24(11) :115705, 2013.
- [34] M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Excitonic properties of wurtzite InP nanowires grown on silicon substrate. *Nanotechnology*, 24 :035704, 2013.
- [35] A. Zilli, M. De Luca, D. Tedeschi, H. A. Fonseka, A. Miriametro, H. H. Tan, C. Jagadish, M. Capizzi, and A. Polimeni. Temperature Dependence of Interband Transitions in Wurtzite InP Nanowires. *ACS Nano*, 9(4) :4277–4287, 2015.
- [36] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow. Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 67(11) :7034–7039, 1990.
- [37] M. Möller, M. M. de Lima Jr, A. Cantarero, T. Chiramonte, M. A. Cotta, and F. Iikawa. Optical emission of InAs nanowires. *Nanotechnology*, 23(37) :375704, 2012.
- [38] L. C. O. Dacal and A. Cantarero. Ab initio calculations of indium arsenide in the wurtzite phase : structural, electronic and optical properties. *Materials Research Express*, 1(1) :015702, 2014.
- [39] Z. Zanolli, F. Fuchs, J. Furthmüller, U. Von Barth, and F. Bechstedt. Model GW band structure of InAs and GaAs in the wurtzite phase. *Physical Review B*, 75(24) :245121, 2007.
- [40] S. Chuang and C. Chang. K-P Method for Strained Wurtzite Semiconductors. *Physical Review B*, 54(4) :2491–2504, 1996.
- [41] M. Munsch, J. Claudon, J. Bleuse, N. S. Malik, E. Dupuy, J.-M. Gérard, Y. Chen, N. Gregersen, and J. Mørk. Linearly polarized, single-mode spontaneous emission in a photonic nanowire. *Physical Review Letters*, 108(7) :077405, 2012.
- [42] P. Kuyanov and R. R. LaPierre. Photoluminescence and photocurrent from InP nanowires with InAsP quantum dots grown on Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 26(31) :315202, 2015.
- [43] M. Murayama and T. Nakayama. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zincblende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49(7) :4710–4724, 1994.
- [44] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, and V. Zwiller. Crystal Phase Quantum Dots. *Nano Letters*, 10(4) :1198–1201, 2010.
- [45] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Fabrication of InPInAsInP core-multishell heterostructure nanowires by selective area metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(13) :133105, 2006.
- [46] M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Wurtzite InP/InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths on Si substrate. *Nanotechnology*, 22 :405702, 2011.

- [47] D. Lindgren, K. Kawaguchi, M. Heurlin, M. T. Borgström, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and A. Gustafsson. Optical characterization of InAs quantum wells and dots grown radially on wurtzite InP nanowires. *Nanotechnology*, 24(22) :225203, 2013.
- [48] Y. Masumoto, Y. Hirata, P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Polarized photoluminescence from single wurtzite InP/InAs/InP core-multishell nanowires. *Applied Physics Letters*, 98(21) :211902, 2011.
- [49] M. D. Birowosuto, G. Zhang, A. Yokoo, M. Takiguchi, and M. Notomi. Spontaneous emission inhibition of telecom-band quantum disks inside single nanowire on different substrates. *Optics Express*, 22(10) :11713–11726, 2014.
- [50] K. Naji. *Croissance de Nanofils d'InP sur silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur - Liquide - Solide*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2010.
- [51] K. Naji, G. Saint-Girons, J. Penuelas, G. Patriarche, L. Largeau, H. Dumont, P. Rojo-Romeo, and M. Gendry. Influence of catalyst droplet diameter on the growth direction of InP nanowires grown on Si(001) substrate. *Applied Physics Letters*, 102 :243113, 2013.
- [52] N. Chauvin, M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, and G. Patriarche. Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 100 :011906, 2012.
- [53] H. Khmissi, K. Naji, M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche, and M. Gendry. InAs/InP nanowires grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates. *Journal of Crystal Growth*, 344 :45–50, 2012.
- [54] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, J. B. Barakat, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Polarization properties of single and ensembles of InAs/InP quantum rod nanowires emitting in the telecom wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 113 :193101, 2013.
- [55] R. Anufriev, J.-B. Barakat, G. Patriarche, X. Letartre, C. Bru-Chevallier, J.-C. Harmand, M. Gendry, and N. Chauvin. Optical polarization properties of InAs/InP quantum dot and quantum rod nanowires. *Nanotechnology*, 26 :395701, 2015.
- [56] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Piezoelectric effect in InAs/InP quantum rod nanowires grown on silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 104 :183101, 2014.
- [57] K. Tateno, G. Zhang, H. Gotoh, and T. Sogawa. VLS growth of alternating InAsP/InP heterostructure nanowires for multiple-quantum-dot structures. *Nano Letters*, 12(6) :2888–2893, 2012.
- [58] J.-C. Harmand, F. Jabeen, L. Liu, G. Patriarche, K. Gauthron, P. Senellart, D. Elvira, and A. Beveratos. InP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> quantum dots in InP nanowires : A route for single photon emitters. *Journal of Crystal Growth*, 378 :519–523, 2013.
- [59] G. Zhang, K. Tateno, M. D. Birowosuto, M. Notomi, T. Sogawa, and H. Gotoh. Controlled 1.1-1.6  $\mu\text{m}$  luminescence in gold-free multi-stacked InAs/InP heterostructure nanowires. *Nanotechnology*, 26(11) :115704, 2015.
- [60] M. H. M. van Weert, N. Akopian, F. Kelkensberg, U. Perinetti, M. P. van Kouwen, J. G. Rivas, M. T. Borgström, R. E. Algra, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers,

- L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Orientation-dependent optical-polarization properties of single quantum dots in nanowires. *Small*, 5(19) :2134, 2009.
- [61] N. Sköld, M. E. Pistol, K. A. Dick, C. Pryor, J. B. Wagner, L. S. Karlsson, and L. Samuelson. Microphotoluminescence studies of tunable wurtzite InAs<sub>0.85</sub>P<sub>0.15</sub> quantum dots embedded in wurtzite InP nanowires. *Physical Review B*, 80(4) :041312(R), 2009.
- [62] D. Dalacu, K. Mnaymneh, X. Wu, J. Lapointe, G. C. Aers, P. J. Poole, and R. L. Williams. Selective-area vapor-liquid-solid growth of tunable InAsP quantum dots in nanowires. *Applied Physics Letters*, 98(25) :251101, 2011.
- [63] D. Dalacu, K. Mnaymneh, J. Lapointe, X. Wu, P. J. Poole, G. Bulgarini, V. Zwiller, and M. E. Reimer. Ultraclean emission from InAsP quantum dots in defect-free wurtzite InP nanowires. *Nano Letters*, 12(11) :5919–5923, 2012.
- [64] M. E. Reimer, G. Bulgarini, N. Akopian, M. Hocevar, M. Bouwes Bavinck, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Bright single-photon sources in bottom-up tailored nanowires. *Nature Communications*, 3 :737, 2012.
- [65] T. Huber, A. Predojević, M. Khoshnegar, D. Dalacu, P. J. Poole, H. Majedi, and G. Weihs. Polarization entangled photons from quantum dots embedded in nanowires. *Nano Letters*, 14(12) :7107–7114, 2014.
- [66] M. A. M. Versteegh, M. E. Reimer, K. D. Jöns, D. Dalacu, P. J. Poole, A. Gulinatti, A. Giudice, and V. Zwiller. Observation of strongly entangled photon pairs from a nanowire quantum dot. *Nature Communications*, 5 :5298, 2014.



# Chapitre 2

## Nanofils d'InP sur Si(111)

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>44</b>
<b>2.2</b>	<b>Catalyseur Au-In pour l'obtention de NFs verticaux</b>	<b>44</b>
2.2.1	Rappel sur la catalyse Au	44
2.2.2	Etude du catalyseur Au-In	46
2.2.2.1	Étude en fonction de la température de dépôt du catalyseur	46
a)	$T_{cat} = 550^{\circ}\text{C}$	46
b)	$T_{cat} = 500^{\circ}\text{C}$	48
2.2.2.2	Étude en fonction de la quantité d'indium déposé	51
a)	Propriétés des gouttelettes	51
b)	Croissance de NFs	52
2.2.3	Conclusion	53
<b>2.3</b>	<b>Étude de la nucléation des NFs à partir de gouttelettes à cœur or-indium/coquille indium</b>	<b>53</b>
2.3.1	Mise en évidence d'un piédestal	53
2.3.2	Propriétés structurales des piédestaux et des NFs d'InP	59
2.3.3	Propriétés optiques des piédestaux et des NFs d'InP	60
2.3.3.1	Photoluminescence à 14 K	60
a)	Pour $t_G \leq 40$ s	60
b)	Pour $40$ s - $60$ s < $t_G \leq 100$ s	60
c)	Pour $t_G = 200$ s	62
d)	Pour $t_G = 600$ s	62
2.3.3.2	PL résolue en temps	63
<b>2.4</b>	<b>Propriétés optiques des NFs d'InP catalysés Au-In</b>	<b>65</b>
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>68</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>69</b>

---

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et analyser les résultats expérimentaux sur la croissance de NFs d'InP sur silicium orienté (111). Nous commencerons par l'étude relative aux conditions de formation du catalyseur or-indium (Au-In) permettant d'obtenir des NFs verticaux. Nous détaillerons ensuite le processus de nucléation de ces NFs à partir de ces gouttelettes Au-In. Nous terminerons en présentant les propriétés structurales et optiques des NFs à différents stades de leur nucléation et croissance.

## 2.2 Catalyseur Au-In pour l'obtention de NFs verticaux

La caractéristique des flux directs de la croissance par EJM induit qu'une croissance de NFs verticaux est nécessaire pour centrer l'émetteur dans les NFs. En effet, avec un champ de NFs inclinés, la croissance radiale est plus importante sur les facettes exposées aux flux et l'émetteur s'en trouve décentré (Figure 2.1).

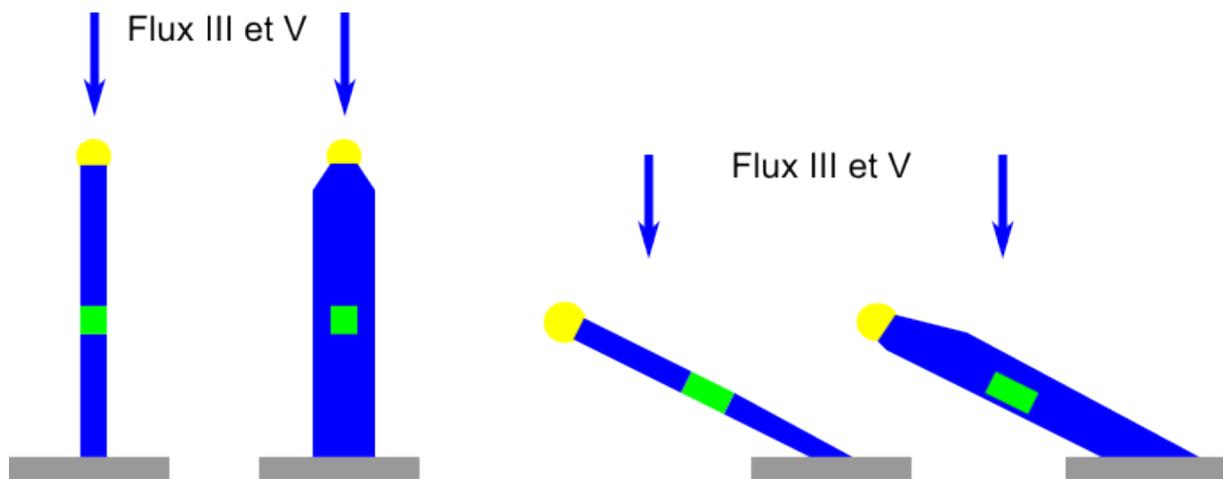


FIGURE 2.1 – Croissance radiale par EJM en fonction de l'orientation du NF par rapport aux flux.

Nous avons donc étudié les conditions relatives au catalyseur qui nous permettront d'obtenir des NFs tous (ou en tout cas très majoritairement) orientés verticalement.

### 2.2.1 Rappel sur la catalyse Au

Les NFs ont été élaborés sur des substrats de silicium dont la surface est orientée selon la direction cristallographique [111] de la structure diamant. Cette direction cristallographique correspond également à l'axe de croissance des NFs III-V, tel l'InP, obtenus par croissance en mode VLS.

Pour une croissance catalysée par de l'or, il faut monter à une température supérieure à 500°C et pouvant aller jusqu'à 700°C, pour pouvoir démouler une couche

d'or déposée *ex situ* pour qu'il se forme des gouttelettes (Figure 2.2) et donc un catalyseur efficace. Ces températures sont cependant inférieures à la température de fusion de l'or (1063°C). Il a cependant été montré que le contact intime entre l'or et la surface du silicium peut conduire à la formation d'un alliage Au-Si qui, de par la présence d'un point eutectique à 360°C dans le diagramme Au-Si [1], sera liquide à ces températures et conduira donc à la formation de gouttelettes. Il y est ainsi associé un creusement du substrat au-dessous des gouttelettes formées et trois autres plans (111), inclinés à 19° par rapport à la surface (111) horizontale du substrat, peuvent alors être révélés (Figure 2.2c [2]).

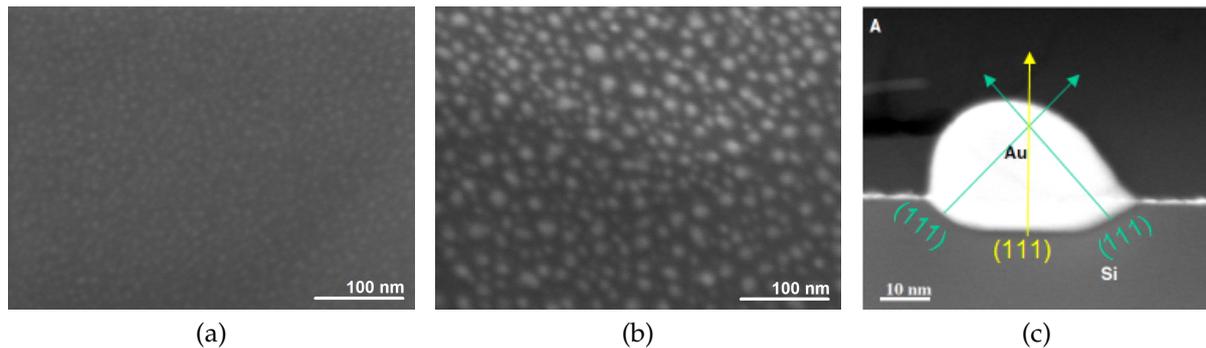


FIGURE 2.2 – Images MEB de gouttelettes d'or formées par démouillage d'une couche d'or à : a) 550°C et b) 580°C sur Si(111). c) Image TEM d'une gouttelette formée par démouillage d'une couche d'or à 525°C sur Si(111) [2].

Il existe alors 3 plans inclinés pour un plan vertical sur lesquels la nucléation de NFS orientés [111] (direction de croissance privilégiée des NFS III-V) va pouvoir s'appuyer, pour conduire à des NFS verticaux et inclinés à 19° (Figure 2.3). Pour éviter la formation des 3 plans inclinés et donc la croissance de NFS inclinés, il faut donc empêcher la formation de l'alliage Au-Si.

De précédents travaux réalisés à l'INL ([3]) ont montré que le démouillage à 700°C d'une double couche In-Au pouvait limiter cette interaction de l'or avec le silicium et promouvoir la croissance verticale de NFS InP sur Si(111). La présence d'un point eutectique à environ 460°C dans le diagramme de phase Au-In [4] peut être avancé comme explication à ce résultat expérimental, la formation possible d'une phase liquide Au-In

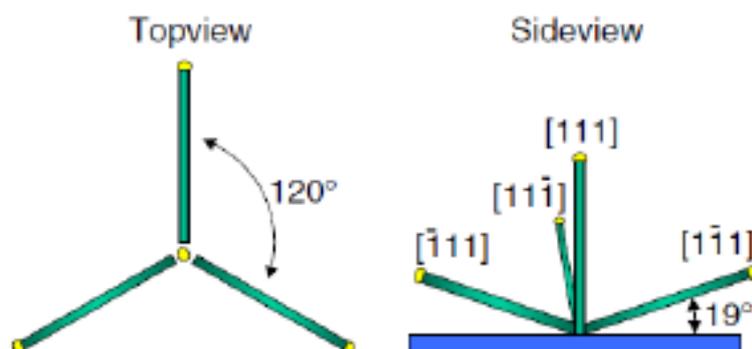


FIGURE 2.3 – Directions de croissance privilégiées des NFS III-V sur un substrat (111).

pouvant limiter la réaction de l'or avec le silicium, comme cela a été montré dans le cas d'un substrat III-V [5, 6]. Sur la base de ces considérations et disposant d'une cellule d'or dans le réacteur d'épitaxie, nous avons donc envisagé de former le catalyseur Au-In à partir de deux flux conjoints d'or et d'indium.

## 2.2.2 Etude du catalyseur Au-In

L'étude a été menée sur des substrats de Si (111) dopés  $p^+$  à environ  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  et de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur, sur lesquels nous faisons croître les NFs d'InP. La surface est d'abord traitée sous UV-ozone pendant 30 mn. L'oxyde de surface est ensuite dissout dans une solution diluée de BOE pendant 1 mn. L'échantillon est rincé avec de l'eau désionisée pendant une minute et séché sous flux d'azote. Il est ensuite collé à l'indium à environ  $260^\circ\text{C}$  sur le porte échantillon en molybdène (molyblock) et immédiatement introduit sous ultra vide (UHV). Cette procédure conduit à la présence d'une fine couche d'oxyde  $\text{SiO}_x$  d'environ 1 nm d'épaisseur à la surface du silicium [7]. L'ensemble échantillon-molyblock est finalement dégazé à  $200^\circ\text{C}$  pendant 15 mn sous UHV (modutrac) avant d'être introduit dans le réacteur d'épitaxie.

### 2.2.2.1 Étude en fonction de la température de dépôt du catalyseur

Nous avons étudié la formation des gouttelettes d'Au-In par évaporation simultanée d'or et d'indium pour deux températures de dépôt ( $T_{cat}$ ) différentes,  $500$  et  $550^\circ\text{C}$ . Le dépôt est réalisé pendant 1 mn, avec un flux d'or fixé à  $0,1 \text{ \AA}/\text{s}$ , soit une épaisseur d'or voisine de  $0,6 \text{ nm}$ , et un flux d'indium à  $0,31 \text{ \AA}/\text{s}$  (vitesse équivalente de dépôt d'une couche 2D), soit une épaisseur d'indium voisine de  $1,9 \text{ nm}$ . Le volume équivalent d'or-indium déposé peut donc être estimé à environ à  $2,5 \times 10^6 \text{ nm}^3 / \mu\text{m}^2$ . Le but était de trouver une température de dépôt conduisant au meilleur compromis entre un démouillage efficace et une mixtion minimale de l'or avec le substrat.

Pour valider l'étude, des NFs d'InP ont été crus avec les deux types de gouttelettes de catalyseur, après avoir descendu la température à  $380^\circ\text{C}$  qui apparaît être optimale pour l'EJM-VLS de NFs d'InP sur les substrats utilisés [3]. Les conditions de croissance des NFs étaient : un flux d'indium de  $1,55 \text{ \AA}/\text{s}$  exprimé en vitesse équivalente de croissance d'une couche 2D d'InP mesurée par oscillation RHEED, un rapport des pressions équivalentes dans les flux,  $P_V/P_{III}$  de 20 et un temps de croissance de 10 mn.

#### a) $T_{cat} = 550^\circ\text{C}$

La Figure 2.4 présente les résultats obtenus avec un dépôt de catalyseur réalisé à

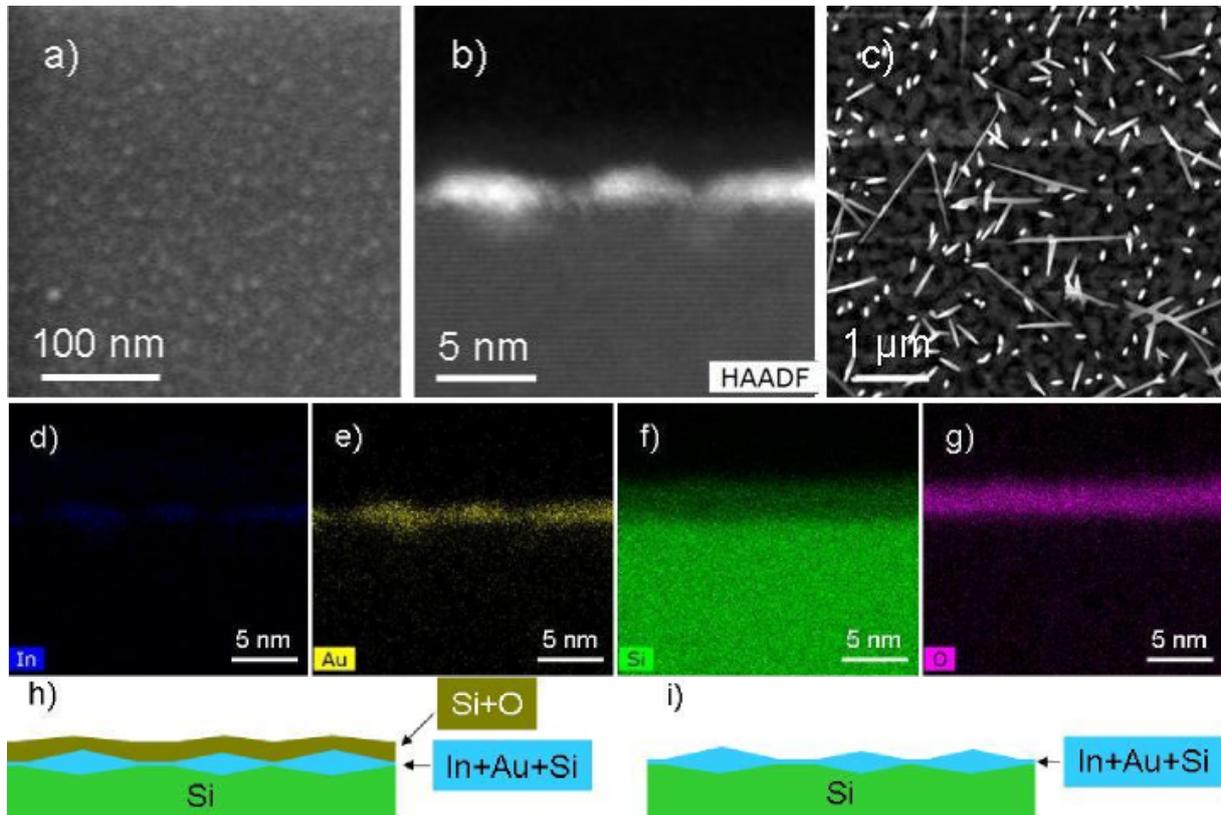


FIGURE 2.4 – a) Image MEB (vue de dessus) du catalyseur Au-In type formé à 550°C. b) Image HAADF-STEM (vue de profil) des gouttelettes. c) Image MEB (vue de dessus) de NFs crus à partir de ce catalyseur. Cartographies EDX : d) de l'indium, e) de l'or, f) du silicium et g) de l'oxygène. h) Représentation schématique du catalyseur formé à 550°C, refroidi et exposé à l'air, tel qu'il peut en être déduit des cartographies EDX. i) Représentation schématique du catalyseur tel que supposé être avant oxydation à l'air.

550°C. L'image MEB en vue de dessus (Figure 2.4.a et l'image HAADF-STEM (Figure 2.4.b) montrent que les gouttelettes obtenues sont très denses, de l'ordre de  $2,5 \times 10^3 / \mu\text{m}^2$  et de très petite taille, avec des diamètres compris entre 5 et 10 nm. Il peut être estimé un volume équivalent de ces gouttelettes de l'ordre de  $2,5 \times 10^5 \text{ nm}^3 / \mu\text{m}^2$ . Un premier constat est donc que la quantité de matière obtenue est plus faible qu'attendue. Comme le montrent les cartographies EDX (Figure 2.4.d et e), l'or et l'indium forment un alliage dont la composition atomique, estimée à partir des concentrations atomiques respectives de l'or et de l'indium, est voisine de  $\text{Au}_{0,7}\text{In}_{0,3}$  et pourrait donc correspondre à la phase  $\gamma'$   $\text{Au}_7\text{In}_3$  présente dans le diagramme de phases Au-In (Figure 2.5) [8, 9].

On retrouve ainsi moins d'indium que d'or dans les gouttelettes alors que la quantité déposée était trois fois plus importante. Ceci indique, de façon non surprenante, que l'indium s'est massivement réévaporé à cette température de 550°C. L'autre observation importante est que cet alliage a diffusé et réagit avec le silicium, et qu'un alliage de type Au-In-Si s'est formé. On peut supposer que les 3 autres plans (111) inclinés du silicium puissent être révélés par la formation de ces gouttelettes.

La croissance de NFs réalisée avec ce catalyseur conduit en effet à une population de NFs inclinés mais orientés assez aléatoirement (Figure 2.4.c), et donc pas unique-

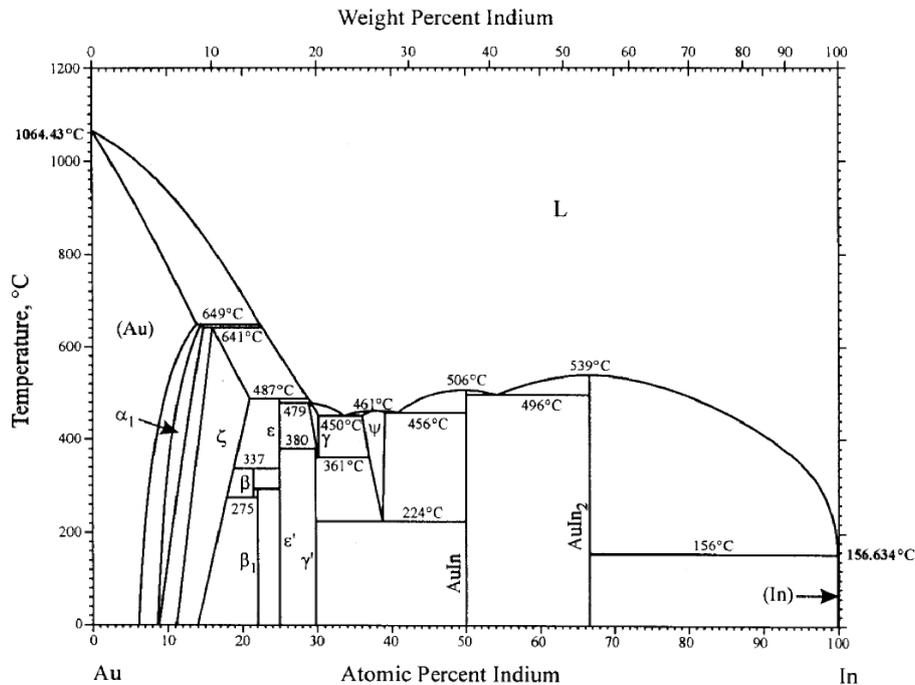


FIGURE 2.5 – Diagramme de phases de l'alliage Au-In [8].

ment selon les directions [111] inclinées. Une interprétation possible est que les NFs ont pu prendre appui sur les 3 plans (111) révélés mais avoir ensuite changé de direction consécutivement à la formation de macles dans le pied des NFs, tel que cela a été observé pour des NFs d'InP crus sur Si(100) [3].

L'observation de la cartographie EDX du silicium (Figure 2.4.f) montre que celui-ci recouvre les gouttelettes d'Au-In-Si. Comme le montre la cartographie de l'oxygène (Figure 2.4.g), c'est en fait une couche de  $\text{SiO}_x$  qui recouvre les gouttelettes. Nous avons interprété ce résultat comme dû à l'oxydation de l'échantillon lors de son exposition à l'air. En effet, cette exposition aurait conduit à une oxydation du silicium du substrat catalysé par l'or, et ainsi à la formation de la couche de  $\text{SiO}_x$  qui recouvre les gouttelettes, de la même manière que cela a déjà été observé pour un film d'or déposé sur du silicium et oxydé à l'air [10]. Le catalyseur, tel que supposé après oxydation à l'air, est représenté schématiquement sur la Figure 2.4.h. La Figure 2.4.i représente schématiquement le catalyseur tel que supposé être avant oxydation et donc supposé être à l'origine de la croissance catalysée des NFs. La couche de  $\text{SiO}_x$  présente à la surface du silicium avant le dépôt d'Au-In n'est pas considérée dans cette explication.

## b) $T_{cat} = 500^\circ\text{C}$

La Figure 2.6 présente les résultats obtenus avec un dépôt du catalyseur réalisé à  $500^\circ\text{C}$ .

La première observation que l'on peut faire à partir de l'image MEB en vue de dessus (Figure 2.6.a) est la présence d'une double distribution en diamètre pour les

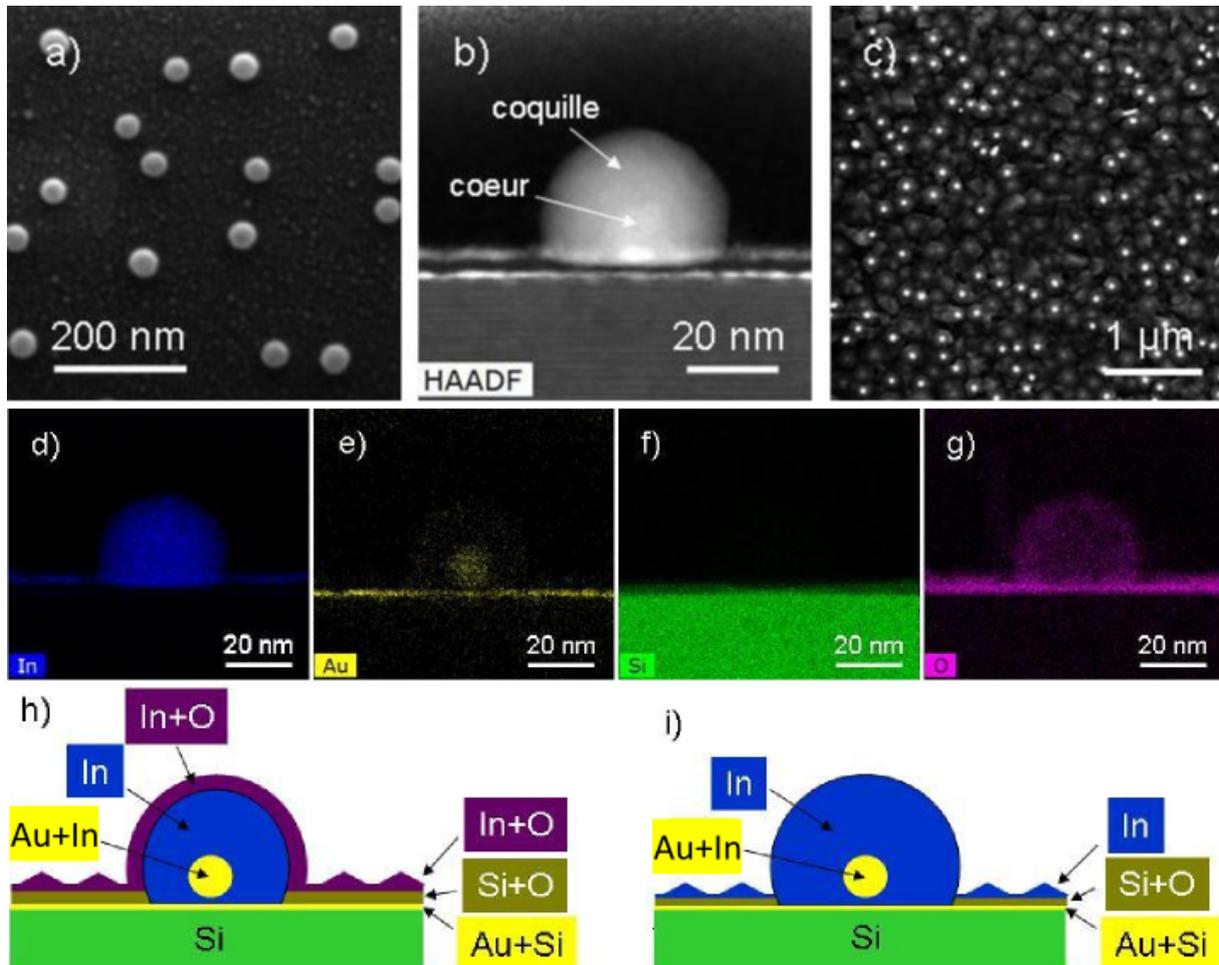


FIGURE 2.6 – a) Image MEB (vue de dessus) du catalyseur Au-In formé à 500°C. b) Image HAADF-STEM (vue de profil) d'une gouttelette de grand diamètre. c) Image MEB (vue de dessus) de NFS crûs à partir de ce catalyseur. Cartographies EDX : d) de l'indium, e) de l'or, f) du silicium et g) de l'oxygène. h) Représentation schématique du catalyseur formé à 500°C, refroidi et exposé à l'air, tel qu'il peut en être déduit des cartographies EDX. i) Représentation schématique du catalyseur tel que supposé être avant oxydation à l'air.

gouttelettes de catalyseur : d'une part, une grande densité voisine de  $4,5 \times 10^3 / \mu\text{m}^2$  de très petites gouttelettes de diamètre proche de 10 nm (très similaire à ce qui est observé pour le dépôt à 550°C), et d'autre part de bien plus larges gouttelettes avec un diamètre moyen de 40 nm, mais en bien plus faible densité d'environ  $40 / \mu\text{m}^2$ . L'image HAADF-STEM (Figure 2.6.b) met en évidence une structure cœur/coquille qui se retrouve dans toutes les gouttelettes observées. Elle met aussi en évidence un empilement de plusieurs strates dans la couche 2D présente entre ces gouttelettes.

Les cartographies EDX (Figure 2.6.d à g) permettent d'identifier la nature chimique du cœur/coquille des gouttelettes et des différentes strates de la couche 2D.

Concernant les gouttelettes, il apparaît que l'indium et l'or ne forment pas un simple alliage mais se réarrangent pour former une structure cœur/coquille, avec un cœur riche en or et une coquille d'indium. Notons que ces gouttelettes ont été observées après que l'échantillon a été refroidi à température ambiante et que cette configura-

tion cœur/coquille n'a pu être formée qu'au moment de ce refroidissement. Au regard du diagramme de phase Au-In (Figure 2.5), on peut cependant imaginer la formation à 500°C d'une structure cœur d'AuIn<sub>2</sub> solide/coquille d'indium (ou riche indium) liquide, proche de ce qui est observé après refroidissement. Nous reviendrons sur ces compositions dans le paragraphe 2.3. Finalement, le passage à l'air oxyde superficiellement cette coquille d'indium (ou riche indium) pour former une enveloppe d'InO<sub>x</sub>.

Concernant la couche 2D, on peut identifier un empilement de trois couches respectivement de composition Au+Si, Si+O et In+O. À nouveau l'or et l'indium n'ont pas formé d'alliage. Pour interpréter cet empilement, il faut cependant inclure :

- la fine couche de SiO<sub>x</sub> présente à la surface du silicium et
- l'étape d'oxydation consécutive à l'exposition à l'air de l'échantillon.

On peut alors supposer que, lors du dépôt, l'or et l'indium se séparent pour conduire à :

- 1 - Une couche d'or qui viendrait au contact du silicium, par "diffusion" à travers la fine couche de SiO<sub>x</sub>, pour former une fine couche d'alliage Au-Si. De tels empilements SiO<sub>x</sub>/Au/Si ont en effet déjà été observés après l'oxydation d'une surface de Si sur laquelle était déposé de l'or [11]. La forte énergie de surface de l'or (1,5 J/m<sup>2</sup>) comparée à celle de la silice (0,2 J/m<sup>2</sup>) est souvent avancée pour expliquer de tels comportements et empilements [12]. L'or et le silicium forment donc ainsi une couche d'alliage Au-Si d'environ 2 nm d'épaisseur, mais sans que soient révélés les autres plans (111) inclinés du silicium.
- 2 - Une couche d'indium restant au contraire sur la couche de SiO<sub>x</sub>.

Une exposition à l'air d'un tel empilement conduirait alors à augmenter légèrement l'épaisseur la couche de SiO<sub>x</sub> et à oxyder l'indium de surface pour former une couche d'InO<sub>x</sub>. Le catalyseur, tel que supposé après oxydation à l'air, est représenté schématiquement sur la Figure 2.6.h. La configuration, sans cette étape d'oxydation, telle que nous l'imaginons comme étant celle du catalyseur avant la croissance des NFs est schématisée sur la Figure 2.6.i.

Outre la complexité de la configuration du catalyseur, cette analyse souligne en particulier, comme espéré, le fait que le substrat reste plan sous les gouttelettes, ce qui permet d'expliquer la croissance de NFs quasiment tous verticaux comme montré sur l'image MEB en vue dessus (Figure 2.6.c). Les échantillons fabriqués avec ces gouttelettes seront nommés NFV dans la suite de ce manuscrit.

Au regard du volume d'indium qui peut être estimé dans les gouttelettes et dans la couche 2D, il apparaît qu'à 500°C, l'élément indium a donc été intégralement, ou en grande partie, condensé sur la surface. Nous nous sommes alors interrogés sur la nécessité ou non d'une telle quantité d'indium pour former le catalyseur. Nous avons mené une étude sur la formation de ce catalyseur à 500°C en réduisant la quantité d'indium déposé.

### 2.2.2.2 Étude en fonction de la quantité d'indium déposé

#### a) Propriétés des gouttelettes

Plusieurs échantillons ont été réalisés avec un catalyseur différent en évaporant simultanément de l'or et de l'indium sur la surface chauffée à 500°C pendant 1 mn, avec un flux d'or fixé à 0,1 Å/s, soit une épaisseur d'or estimée à 0,6 nm, et un flux d'indium allant de 0 à 0,31 Å/s, soit une épaisseur d'indium estimée allant de 0 à 1,86 nm.

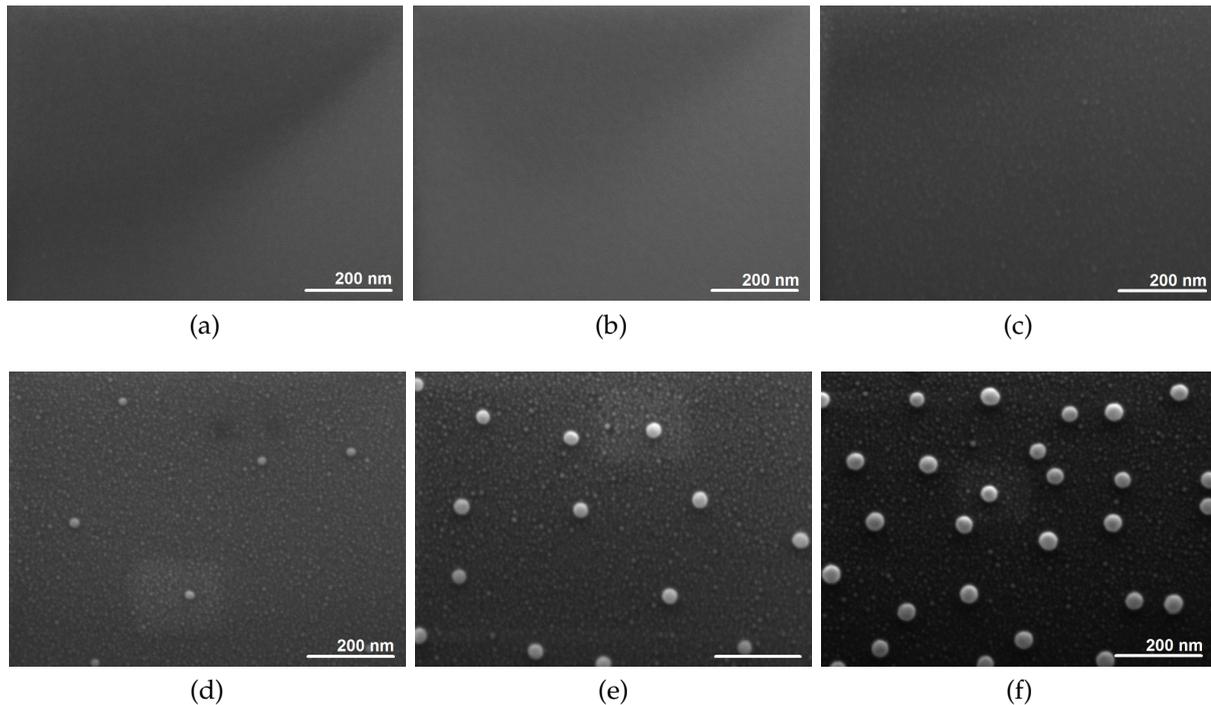


FIGURE 2.7 – Catalyseurs formés à 500°C pendant 1 mn avec un flux d'or et d'indium respectivement équivalent à une croissance 2D d'or de 0,1 Å/s (0,6 nm) et d'indium de a) 0 Å/s (0 nm), b) 0,03 Å/s (0,18 nm), c) 0,09 Å/s (0,54 nm), d) 0,14 Å/s (0,84 nm), e) 0,19 Å/s (1,14 nm), f) 0,31 Å/s (1,86 nm).

Les images MEB des différents échantillons sont rassemblées sur la Figure 2.7. D'après celle-ci, l'efficacité du démouillage s'améliore très progressivement jusqu'à 1,86 nm d'indium déposé avec les 0,6 nm d'or. Jusqu'à 0,54 nm d'indium déposé (flux d'indium de 0,09 Å/s), nous n'observons que de très petites gouttelettes en très fortes densité. Ce n'est qu'au delà de 0,84 nm d'indium déposé (flux d'indium de 0,14 Å/s) que les plus grosses gouttelettes apparaissent, leur densité et leur nombre augmentant avec la quantité d'indium déposé (ou avec le flux d'indium). Pour ces derniers échantillons, une double distribution, telle qu'observée précédemment, apparaît : d'une part, de très petites gouttelettes de moins de 10 nm de diamètre, d'une densité de plusieurs milliers par  $\mu\text{m}^2$ , qui n'évoluent plus avec l'augmentation de la quantité d'indium déposé (ou avec l'augmentation du flux d'indium), et d'autre part, de grandes gouttelettes de diamètre et densité augmentant avec la quantité d'indium déposé (ou avec

l'augmentation du flux d'indium), s'échelonnant respectivement de 18 à 41 nm, et de 10 à 40 gouttelettes/ $\mu\text{m}^2$ .

## b) Croissance de NFs

Nous avons réalisé la croissance de NFs d'InP avec ces différents catalyseurs obtenus en faisant varier la quantité d'indium déposé avec l'or. La Figure 2.8 rassemble les images MEB (vue de dessus) de ces différents échantillons.

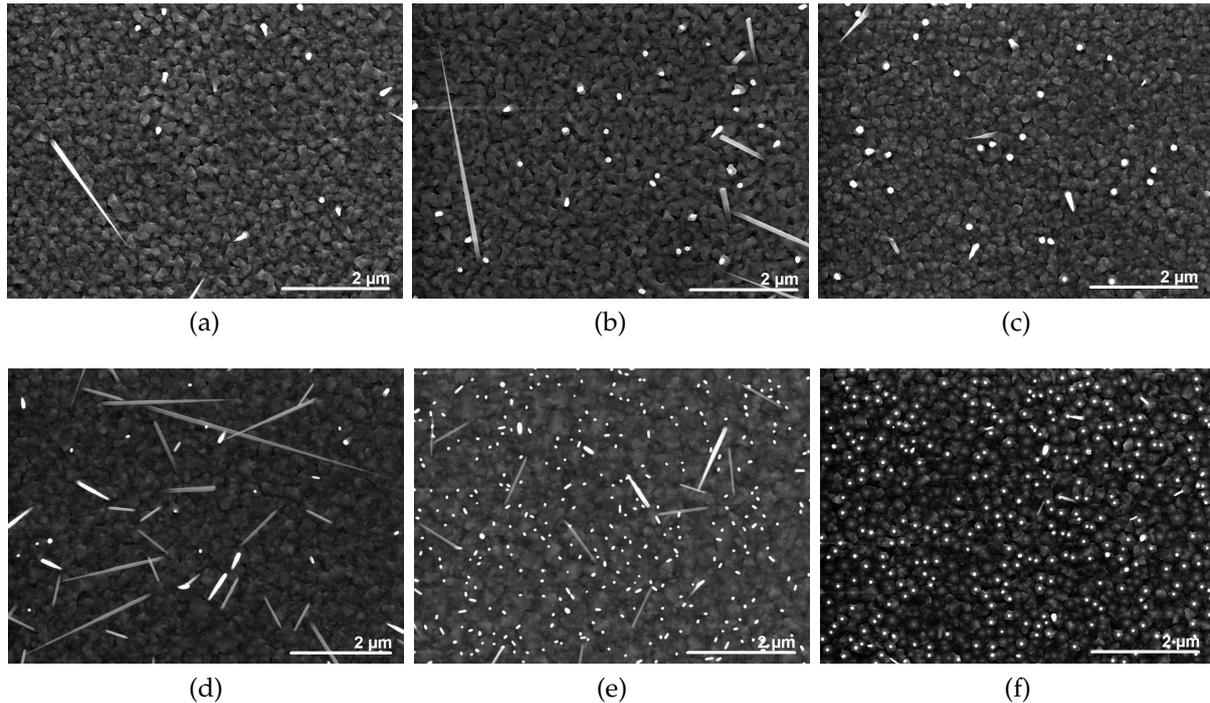


FIGURE 2.8 – NFs d'InP crûs à partir des gouttelettes de catalyseur montrées sur la Figure 2.7.

L'influence de la quantité d'indium est très marquée : on obtient une très faible densité de NFs (pas toujours verticaux) jusqu'à une quantité d'indium égale à 0,84 nm (Figure 2.8a à 2.8d). Ce n'est qu'avec une quantité d'indium plus importante (1,14 à 1,84 nm) et avec l'apparition des grandes gouttelettes de diamètre allant de 35 à 40 nm que la densité de NFs augmente notablement, de moins de  $1/\mu\text{m}^2$  à  $5 - 7/\mu\text{m}^2$ , et que les NFs deviennent pratiquement tous verticaux (Figure 2.8e et 2.8f). La comparaison de la densité des grandes gouttelettes ( $\sim 40/\mu\text{m}^2$ ) avec la densité des NFs ( $\sim 6/\mu\text{m}^2$ ) indique un rapport voisin de 7 pour 1. Une observation attentive de la Figure 2.8f indique que chaque NF semble émerger d'un piédestal et que d'autres piédestaux peuvent être observés mais ne conduisant pas à l'émergence d'un NF. Si nous comparons la densité de ces piédestaux ( $\sim 20/\mu\text{m}^2$ ), avec ou sans NFs émergeant, avec la densité des grandes gouttelettes, le rapport est alors de 2 pour 1, ce qui peut laisser indiquer une implication de ces grandes gouttelettes dans la formation de ces piédestaux et des NFs.

Pour confirmer ces interprétations, nous avons étudié la nucléation des NFs d'InP à partir de ces gouttelettes du catalyseur Au-In telles que schématisées sur la Figure 2.7f. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.

### 2.2.3 Conclusion

Une étude approfondie de la formation du catalyseur Au-In en fonction de la température de dépôt et de son influence sur la direction de croissance des NFs d'InP sur Si(111) nous a permis de déterminer les conditions optimales pour une croissance de NFs quasiment tous verticaux : dépôt à 500°C et quantité d'or et d'indium respectivement égale à 0,6 nm et 1,86 nm. La présence de grandes gouttelettes de diamètre voisin de 40 nm et présentant une configuration cœur or-indium/coquille indium a été constatée comme nécessaire pour la croissance de NFs verticaux. Leur rôle dans la nucléation des NFs d'InP va donc maintenant être étudié plus en détail.

## 2.3 Étude de la nucléation des NFs à partir de gouttelettes à cœur or-indium/coquille indium

La configuration du catalyseur Au-In est ainsi assez inhabituelle : on observe une double distribution en taille de gouttelettes, avec des grandes gouttelettes qui apparaissent être à l'origine des NFs obtenus mais dont le diamètre voisin de 40 nm est *a priori* trop important pour obtenir une relation d'épitaxie entre les NFs d'InP et le silicium [13]. Les mesures EDX réalisées sur ces gouttelettes ont révélé une séparation de l'or et de l'indium conduisant à une configuration cœur or-indium/coquille indium (Figure 2.6). Pour mieux comprendre l'implication de ces gouttelettes dans la croissance des NFs d'InP, nous avons donc étudié en détail le mécanisme qui gouverne la nucléation de ces NFs à partir de ces gouttelettes. Pour cette étude, nous avons donc réalisé des échantillons avec des temps de croissance relativement courts allant de 5 à 200 s.

### 2.3.1 Mise en évidence d'un piédestal

Nous avons donc utilisé les conditions menant à l'échantillon NFV en faisant varier le temps de croissance  $t_G$  de l'InP : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 100 et 200 s qui représente le temps après l'ouverture du cache de la cellule d'indium. L'échantillon à  $t_G = 0$ s rendra donc compte de l'effet sur les gouttelettes qu'auront les 10 s de maintien sous flux de phosphore à la température de croissance. Les images MEB (inclinaison à 20°) des échantillons les plus significatifs sont présentées sur la Figure 2.9.

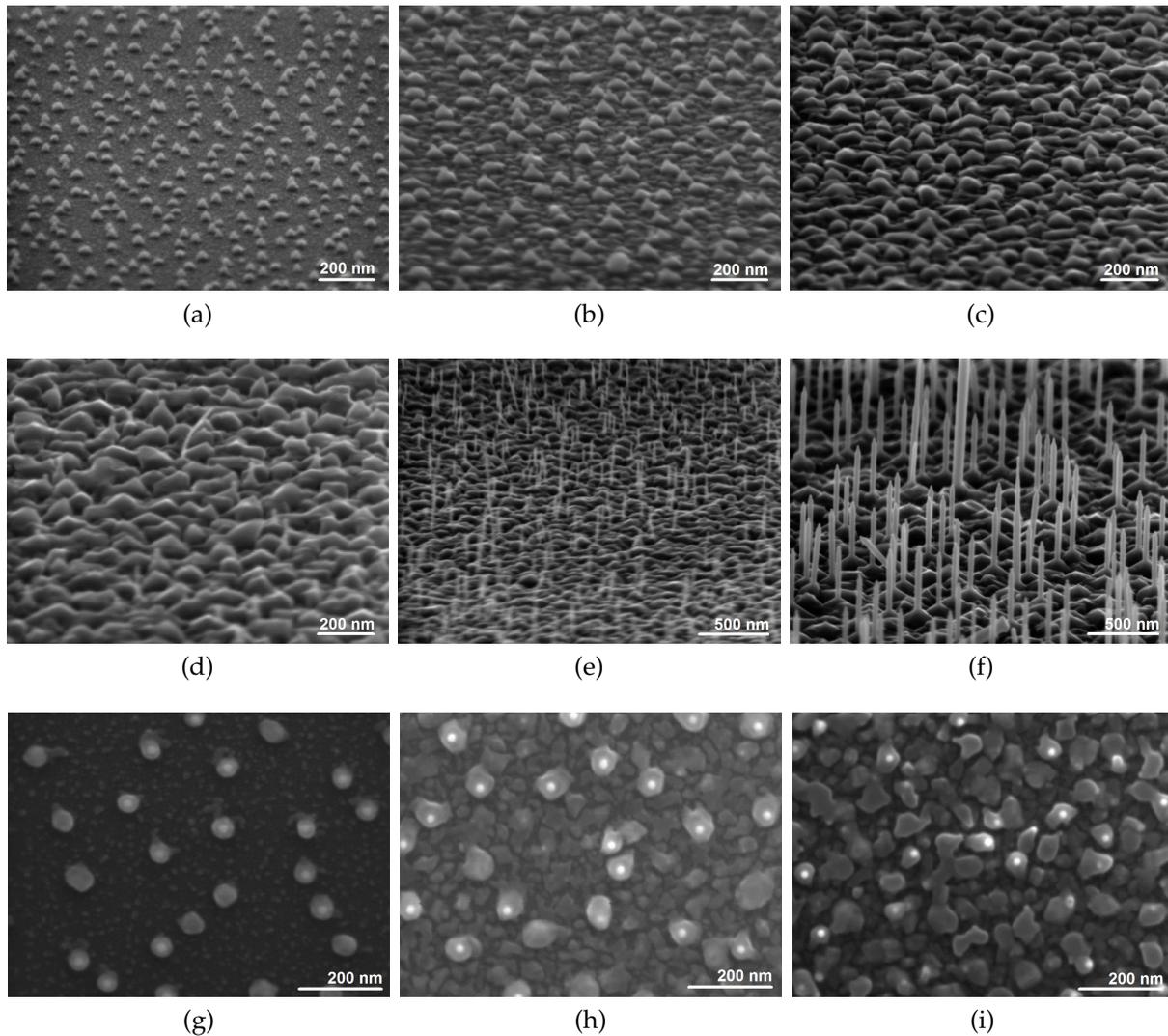


FIGURE 2.9 – Images MEB, inclinées à  $20^\circ$  par rapport à la surface du substrat, des échantillons en fonction du temps de croissance  $t_G$  d'InP : a) 0 s, b) 20 s, c) 60 s, d) 100 s, e) 200 s, f) 600 s. Images MEB en vue de dessus des échantillons crus pendant g) 0 s, h) 20 s, i) 40 s.

À  $t_G = 0$  s, c'est-à-dire près les 10 s pendant lesquelles les gouttelettes sont soumises aux flux de phosphore, on constate à l'apparition de facettes indiquant que les gouttelettes ont cristallisé pour conduire à des structures de forme pyramidale. On remarque également, en vue de dessus, la présence d'un point plus brillant (Figure 2.9g à 2.9i), d'un diamètre voisin de 15 nm, au sommet de la plupart de ces structures pyramidales. Quand  $t_G$  augmente, leurs dimensions augmentent et une couche 2D/3D d'InP se forme entre elles. Finalement, entre 40 et 60 s de croissance, les points au sommet de ces pyramides laissent place à des NFs, comme le souligne le diagramme RHEED qui passe d'un diagramme de diffraction d'une couche 2D/3D à un diagramme caractéristique des NFs verticaux de structure Wz. Dans ce domaine de  $t_G$ , des embryons de NFs sont effectivement visibles, largement dispersés en longueur entre 10 et 30 nm. La Figure 2.10 montre qu'ensuite la longueur et diamètre des NFs augmentent linéairement avec  $t_G$ , avec des vitesses de croissance axiale et radiale respectivement voisines de 0,8

nm/s et 0,03 nm/s. Pour  $t_G = 600$ s les NFs mesurent environ 450 nm de long et 50 nm de diamètre. Leur densité est d'environ 8 NFs/ $\mu\text{m}^2$ , soit environ 20% de la densité des structures pyramidales.

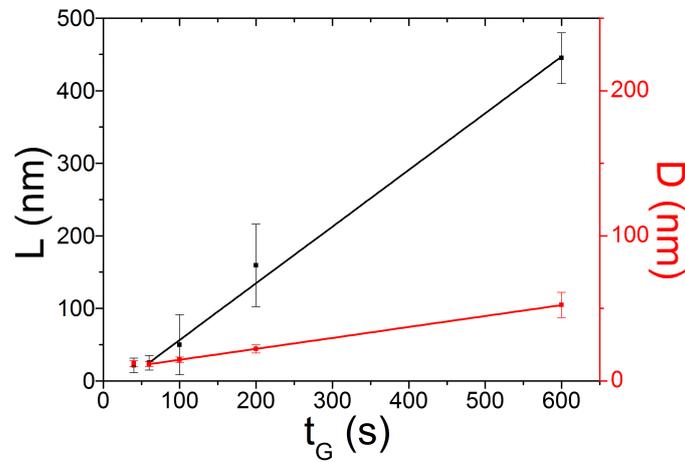


FIGURE 2.10 – Longueur L et diamètre D des NFs d'InP en fonction du temps de croissance  $t_G$ .

Pour obtenir plus de détails sur les premiers stades de la croissance, des images TEM et des cartographies EDX ont été réalisées par G. Patriarche au LPN sur les échantillons correspondant à  $t_G = 0$  s (échantillon A), 5 s (échantillon B) et 40 s (échantillon C).

Les concentrations d'indium, d'or et de phosphore mesurées dans les gouttelettes présentes aux sommets des piédestaux sont reportées dans le Tableau 2.1.

Échantillon	$t_G$ (s)	In (% atomique)	P (% atomique)	Au (% atomique)
A	0	64,31	0,96	34,73
B	5	64,47	2,07	33,46
C	40	25,35	8,59	66,05

TABLEAU 2.1 – Concentrations atomiques en indium, phosphore et or mesurées dans les gouttelettes présentes aux sommets des structures pyramidales des échantillons A, B et C.

À  $t_G = 0$  s (échantillon A, Figure 2.11), l'image HAADF-STEM et les cartographies EDX de l'indium et du phosphore correspondantes (In = 51,52 % at., P = 48,4 % at., Au = 0,03 % at.) montrent bien que les gouttelettes cristallisent sous la forme d'une structure pyramidale d'InP dès lors qu'elles sont soumises au flux de phosphore. La cartographie de l'or montre que le noyau d'or qui était présent dans les gouttelettes a migré vers le sommet des structures pyramidales pour former un alliage avec de l'indium dans une proportion proche de un tiers Au/deux tiers In en concentration atomique. Cette composition confirmerait l'hypothèse faite au paragraphe 2.2 sur les compositions de la structure cœur/coquille observée pour les gouttelettes initiales, avec un

cœur qui pourrait donc être constitué de cette phase  $\text{AuIn}_2$ . Cet alliage constitue donc les “gouttelettes” présentes au sommet des structures pyramidales avant la nucléation des NFs. Au regard du diagramme de phase Au-In, ces “gouttelettes” devraient cependant être solides à la température de croissance de  $380^\circ\text{C}$ . Il est aussi mesuré une quantité de phosphore dans celle-ci avec une concentration atomique voisine de 1%. Cette “gouttelette” correspond au point brillant mis en évidence par MEB au centre de la plupart des structures pyramidales.

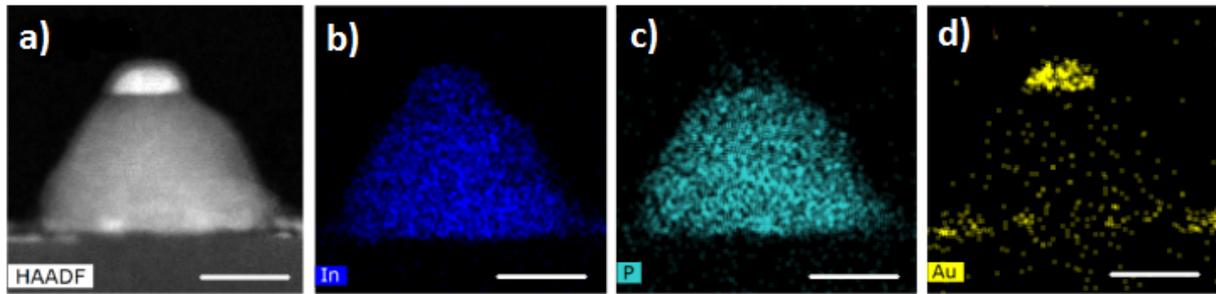


FIGURE 2.11 – Échantillon A : a) Image HAADF-STEM de la structure formée après 10 s de maintien des gouttelettes sous le flux de phosphore ( $t_G = 0$  s), et cartographies EDX : b) de l'indium, c) du phosphore, d) de l'or, correspondantes. La barre d'échelle est de 20 nm.

À  $t_G = 5$  s (échantillon B, Figure 2.12), on constate peu de différences, si ce n'est l'augmentation de la fraction de phosphore mesurée dans la “gouttelette”  $\text{AuIn}_2$  qui passe à 2%.

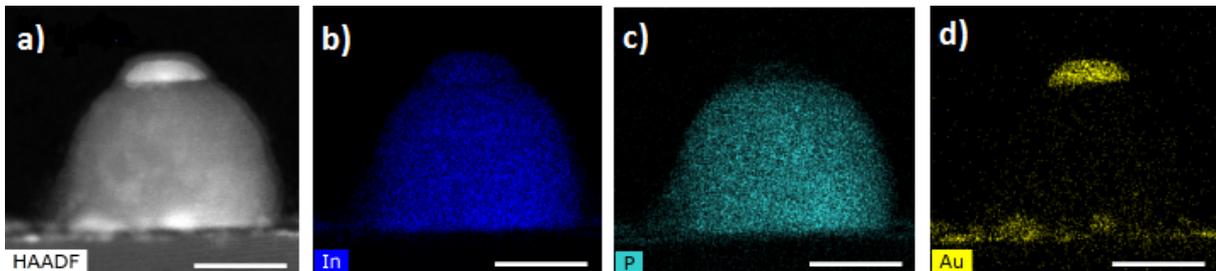


FIGURE 2.12 – Échantillon B : a) Image HAADF-STEM de la structure formée après 5 s de croissance d'InP et cartographies EDX : b) de l'indium, c) du phosphore, d) et de l'or, correspondantes. La barre d'échelle est de 20 nm.

À  $t_G = 40$  s (échantillon C, Figure 2.13), comme nous l'avons observé sur les images MEB, un début de croissance de NF est observé au sommet de la structure pyramidale qui devient un piédestal pour le NF. Sur le cas présenté, il mesure environ 10 nm de long. Les mesures EDX indiquent que la composition des “gouttelettes” est alors d'environ 66% d'or, 26% d'indium, soit des proportions pratiquement inversées par rapport à celles mesurées à  $t_G = 0$  et 5 s. Cette composition est à rapprocher de la phase  $\gamma$  ( $\text{Au}_7\text{In}_3$ ), composition qui a déjà été mentionnée pour les gouttelettes du catalyseur de NFs d'InP catalysées or. Au regard du diagramme de phase Au-In, cette phase devrait aussi être solide à la température de croissance de  $380^\circ\text{C}$ . Notons cependant : 1 - la

complexité de ce diagramme de phase autour de cette composition dans le domaine de températures allant de 380°C à 480°C et 2 - qu'une concentration en phosphore de 8% est mesurée dans ces gouttelettes, qui pourrait abaisser le point de fusion de cet alliage. Le diagramme de phase Au-In-P n'a été que peu étudié [14] et ne peut donc nous aider à la compréhension complète de ce catalyseur complexe. On peut cependant supposer que cette composition  $Au_{66}In_{26}P_8$  conduise à une phase liquide à 380°C et que cette composition soit satisfaisante pour initier et entretenir la croissance des NFS d'InP.

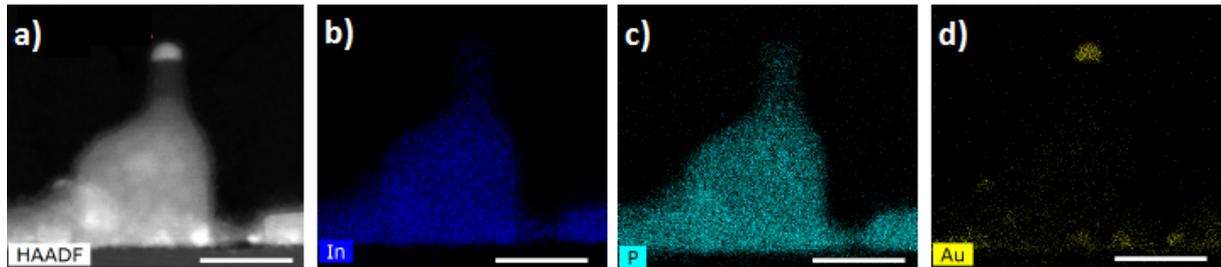


FIGURE 2.13 – Échantillon C : a) Image HAADF-STEM de la structure formée après 40 s de croissance d'InP et cartographies EDX : b) de l'indium, c) du phosphore, d) et de l'or, correspondantes. La barre d'échelle est de 40 nm.

Cette étude montre donc que la croissance catalysée Au-In des NFS d'InP sur Si(111) est initiée au sommet d'un piédestal d'InP de forme plus ou moins pyramidale, sur lequel est située la "gouttelette" de catalyseur d'abord de composition  $AuIn_2P_x$ . Cette composition se modifierait pour tendre vers  $Au_{66}In_{26}P_8$  lorsque la croissance du NF est initiée.

Pour ce qui concerne le piédestal pyramidal, notons que la présence d'un piédestal à la base des NFS a été observée dans plusieurs études expérimentales ([15, 16, 17, 18, 19]). Si elle n'est pas discutée dans [15], sa formation est dite coexister avec celle des NFS de ZnTe dans [16] et être une conséquence de la diffusion des adatoms, issus d'un flux oblique, des facettes des NFS vers le substrat. Elle ne précède donc pas la croissance des NFS. Par contre, cela apparaît être le cas dans [17] pour des NFS de GaN obtenus sans catalyseur et le NF est dit se former pour relâcher la contrainte accumulée préalablement dans le piédestal. Dans [18], Zhang *et al.* forment d'abord des piédestaux d'InAs par EJM-VLS catalysée or sur un substrat de GaAs en utilisant un fort rapport V/III, pour ensuite promouvoir, avec un plus faible rapport V/III, la croissance de NFS ZB sans défauts structuraux. Enfin dans [19], pour la croissance VLS catalysée or de NFS de Ge sur Si, la formation de piédestaux de Ge est aussi observée sous le catalyseur or, préalablement à la croissance des NFS de Ge qui démarre à partir du basculement du catalyseur sur une facette latérale des piédestaux.

Dans notre cas, les piédestaux d'InP se forment par cristallisation de grandes gouttelettes riches en indium lorsqu'elles sont soumises au flux de phosphore à 380°C et donc préalablement à la croissance des NFS. Dans le même temps, le cœur des gouttelettes de composition  $AuIn_2$  migre vers le sommet du piédestal. Après l'ouverture

du flux d'indium, nous avons montré qu'il fallait cependant attendre 40 s avant que la croissance proprement dite des NFs démarre. Une explication possible à ce retard à la nucléation des NFs peut nous être fournie par les mesures EDX de la concentration atomique en or, en indium et en phosphore réalisées sur les gouttelettes à 0 s, 5 s et 40 s de croissance (Tableau 2.1 et Figure 2.14).

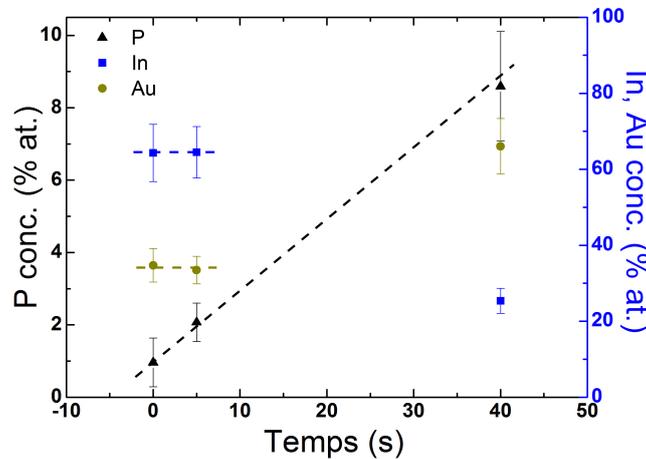


FIGURE 2.14 – Concentration en pourcentage atomique des différents éléments (P, Au, In) dans la gouttelette de catalyseur en fonction du temps d'exposition aux flux d'indium et de phosphore (auquel il faut rajouter 10 s d'exposition préalable) à 380°C. Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil.

Ces mesures montrent que la concentration de phosphore dans le catalyseur semble augmenter linéairement et donc de façon continue de 1 à 8 % pendant les 40 premières secondes d'exposition aux flux d'indium et de phosphore. Il faut remarquer ici que l'on a donc mesuré une concentration en phosphore dans les gouttelettes d'Au-In s'approchant de la dizaine de pourcents vers  $t_G = 40$  s, ce qui est contradictoire avec des études menées sur la croissance des NFs à base de phosphore avec un catalyseur or qui mentionnent la très faible solubilité du phosphore dans l'or [20, 21]. On peut cependant aussi noter que cette composition de 8 % est inférieure à la solubilité maximale de 13 % de phosphore dans l'or liquide au voisinage de 935°C, qui est donnée par le diagramme de phase Au-P étudié par R. Vogel *et al.* [22, 23]. Ne pouvant nous appuyer sur un diagramme Au-In-P pour rendre compte de l'état liquide ou solide d'une composition du type  $Au_{30}In_{62}P_8$  au voisinage de 380°C, on peut cependant émettre deux hypothèses pour comprendre ce retard à la croissance des NFs : 1 - cette concentration en phosphore de 8% est la concentration minimum qu'il est nécessaire d'atteindre dans la "gouttelette" pour avoir la sursaturation suffisante en paires In-P pour initier la croissance VLS (ou VSS) ; 2 - ce n'est que pour cette composition en phosphore que cet alliage devient liquide et puisse donc initier la croissance VLS des NFs.

Ensuite, quelle que soit l'origine, la croissance des NFs d'InP conduirait à l'appauvrissement en indium de ces "gouttelettes" dont la composition deviendrait alors  $Au_{66}In_{26}P_8$ , telle que mesurée dans les gouttelettes présentes au sommet des NFs.

### 2.3.2 Propriétés structurales des piédestaux et des NFS d'InP

Afin de connaître les propriétés structurales du piédestal, ces différentes structures ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission aux grands angles (HAADF-STEM) (Figure 2.15). Les images du piédestal ont été réalisées selon de l'axe de zone  $\langle 110 \rangle$  pour la phase ZB ( $\langle 11-20 \rangle$  pour la phase Wz). Les transformées de Fourier rapides (FFTs) réalisées dans les piédestaux à 0 s et 40 s de croissance (Figure 2.15a et c) montrent que ceux-ci sont constitués assez aléatoirement de zones de structure ZB et de zones de structure Wz. L'image HRTEM de la Figure 2.15b montre que le piédestal observé est en relation d'épitaxie avec le substrat de silicium. Contrairement à ce qui est observé dans le piédestal, le segment de NF présent à 40 s de croissance est entièrement Wz (2.15d) tel que nous l'avons déjà observé pour des NFS InP catalysés or avec ces conditions de croissance [24, 25, 26] et que Glas *et al.* l'ont expliqué dans leur modèle développé en 2007 [21].

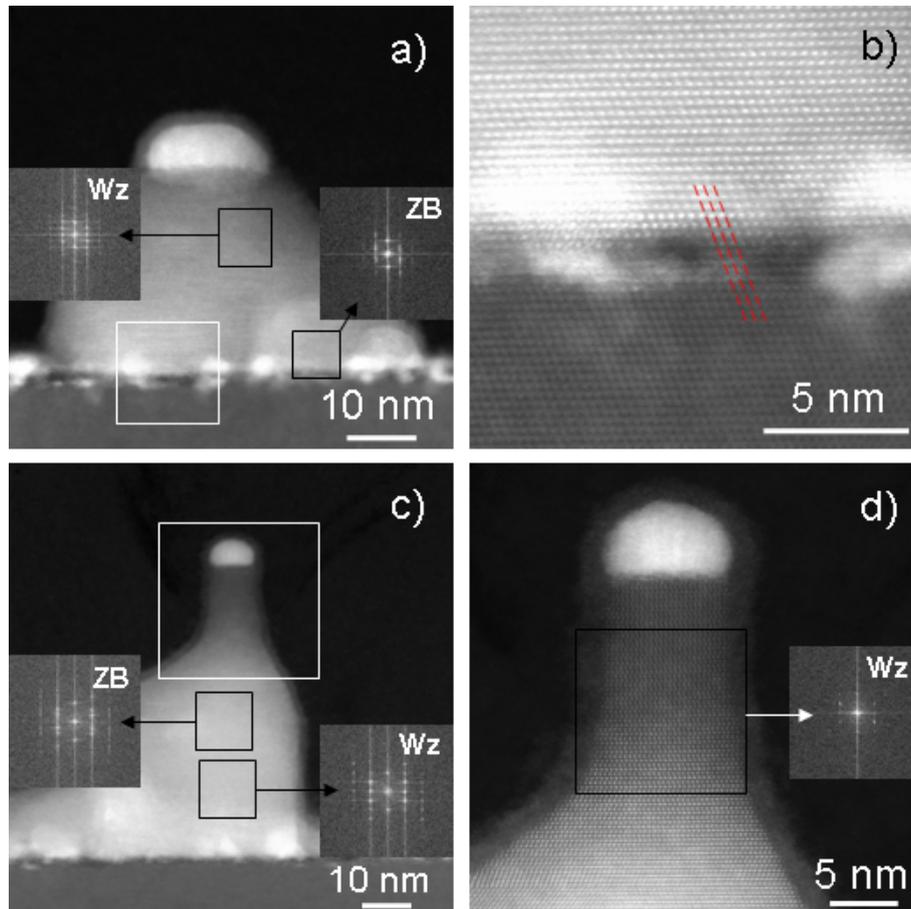


FIGURE 2.15 – Images HAADF-STEM de piédestaux d'InP après a) 5 s (échantillon B) et c) 40 s (échantillon C) d'exposition aux flux d'indium et de phosphore. Les FFTs des zones encadrées de noir sont montrés en insert. b) et d) Images HRTEM des zones encadrées de blanc respectivement en a) et c). En b) l'image de l'interface entre le substrat et le piédestal, les lignes pointillées rouges soulignent la relation d'épitaxie entre les deux. En d) l'image du départ d'un NF avec la FFT de la zone encadrée de noir.

### 2.3.3 Propriétés optiques des piédestaux et des NFs d'InP

#### 2.3.3.1 Photoluminescence à 14 K

Chaque échantillon a été étudié par PL à basse température avec un laser continu à 532 nm comme source excitatrice et une puissance nominale d'environ  $P_0 = 22$  mW. Les résultats rassemblés sur la Figure 2.16a montrent ainsi l'évolution de l'émission en fonction du temps de croissance.

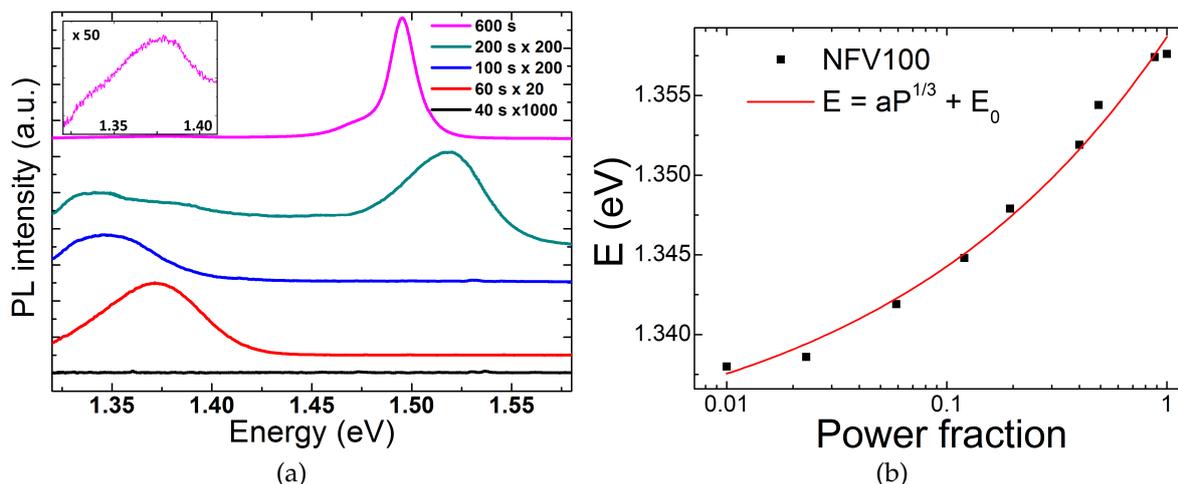


FIGURE 2.16 – a) Spectres de PL réalisés à 14 K sur les échantillons réalisés avec des temps de croissance différents. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté. En insert, un agrandissement de l'émission à  $t_G = 600$  s entre 1,32 eV et 1,42 eV. b) Énergie du pic présent pour  $t_G = 100$  s de croissance en fonction de la puissance d'excitation (ici,  $P_0 = 50$  mW).

Nous allons maintenant analyser ces différents pics (ou absence de pics) observés en fonction de  $t_G$  et tenter d'identifier leur origine.

#### a) Pour $t_G \leq 40$ s

Jusqu'à 40 s de croissance, on ne distingue aucun signal. Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de NFs et la mauvaise qualité structurale des piédestaux. De plus, la présence de nanoparticules métalliques (les gouttelettes de catalyseur) peut inhiber l'émission d'émetteurs proches [27, 28, 29].

#### b) Pour $40$ s - $60$ s < $t_G \leq 100$ s

Ensuite, de 40 s - 60 s à 100 s, un pic large apparaît respectivement à 1,37 eV et 1,34 eV. Ils ne peuvent pas être liés à l'émission à basse température de l'InP Wz ou même ZB, attendues respectivement vers 1,49 eV [30, 31, 32] et 1,42 eV [30, 31]. L'intensité de ces pics varie en fonction des échantillons et de la position du faisceau laser pour un échantillon donné. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer l'origine de ces pics :

1 - Ils peuvent être associés à une transition impliquant un niveau accepteur (donneur-accepteur, D-A, et/ou bande de conduction-accepteur, C-A). L'énergie de ces pics est

en accord avec celle d'un défaut observé à la surface de NFs d'InP en phase ZB (absent pour des NFs en phase Wz pourtant crûs simultanément) [31, 33]. C'est un pic que l'on retrouve aussi dans l'InP ZB crû en couche 2D et qui a été associé à nombreuses impuretés résiduelles [34], et aussi dans le cas d'un dopage par le zinc [35]. Si cette hypothèse est la bonne, cela voudrait dire que ces pics proviennent soit des piédestaux, soit de la couche 2D/3D d'InP présente entre les NFs. Ce sont en effet les zones qui contiennent de l'InP en phase ZB.

2 - Ils peuvent être associés à une recombinaison de type II entre des électrons localisés dans de l'InP ZB et des trous localisés dans de l'InP Wz (voir Chapitre 1). L'énergie de ces pics (1,34 eV et 1,37 eV) est en bon accord avec l'écart, proche de 1,37 eV, entre le haut de la bande de valence de l'InP Wz et le bas de la bande de conduction de l'InP ZB [36]. Cela impliquerait que, dans cette hypothèse, les segments ZB et Wz soient suffisamment épais pour éviter tout confinement quantique des porteurs qui décalerait l'énergie d'émission vers le bleu.

Les images TEM (Figure 2.15) nous ont déjà montré la présence de telles successions de zones ZB et Wz dans les piédestaux. La Figure 2.17 montre les images TEM de deux structures présentes dans la couche 2D/3D de l'échantillon C ( $t_G = 40$  s) dans lesquelles on retrouve aussi le même type d'empilement ZB-Wz. Il est par exemple possible de distinguer à l'interface avec le substrat une zone en phase ZB, puis une zone Wz au dessus et enfin un retour à une zone ZB. Cependant, ces segments sont fins, quelques nm d'épaisseur, ce qui devrait décaler l'émission à une énergie supérieure à 1,37 eV, et ce de plusieurs meV à plusieurs dizaines de meV (voir plus loin). L'alignement de type II comme origine de ces pics semble donc peu probable.

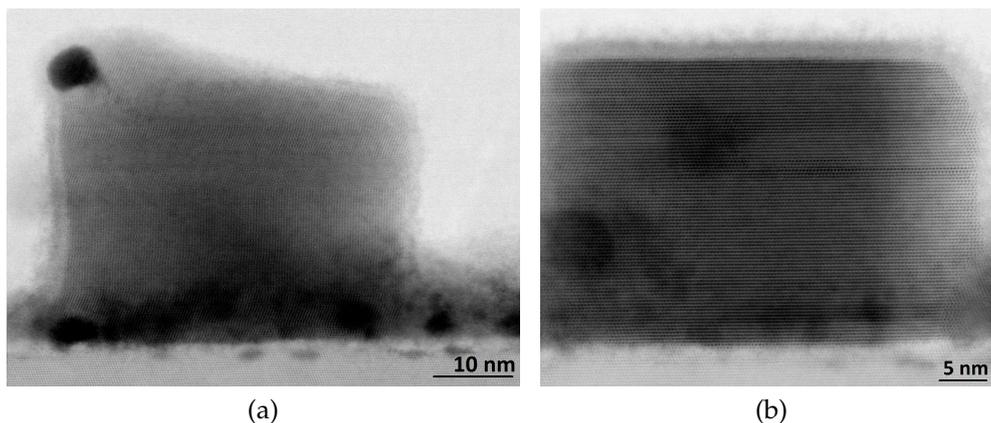


FIGURE 2.17 – Images TEM de cristaux d'InP présents dans la couche 2D/3D de l'échantillon C ( $t_G = 40$  s).

L'étude en fonction de la puissance d'excitation (Figure 2.16b) révèle un décalage du pic à 1,34 eV ( $t_G = 100$  s) vers les hautes énergies de 15 meV/décade, et d'un peu plus d'une dizaine de meV/décade pour le pic à 1,37 eV ( $t_G = 60$  s, non montré ici). La dépendance en  $P^{1/3}$  observée, qui est attendue pour des transitions de type II [37], irait dans le sens de l'hypothèse 2. Cependant, il est important de noter que des décalages

similaires peuvent être observés dans le cas de recombinaisons de type D-A [38] (voire C-A [33]) ce qui ne disqualifie donc pas la première hypothèse.

**c) Pour  $t_G = 200$  s**

A  $t_G = 200$  s, les NFs sont assez longs pour que l'émission provenant de la phase Wz devienne prépondérante. Un pic assez large (largeur à mi-hauteur  $\sim 40$  meV) est observé à 1,515 eV, c'est-à-dire à 25 meV au-dessus de la valeur attendue pour l'InP Wz. Ce résultat peut s'expliquer par le faible diamètre des NFs qui va de 14 à 28 nm. En effet, il faut alors prendre en compte le confinement quantique [39, 40] pour expliquer cette énergie d'émission. Si l'on considère un cylindre parfait infini, le confinement quantique de l'état fondamental peut être calculé *via* l'équation [40, 41] :

$$E = \frac{\hbar^2 j_{0,1}^2}{2\mu R^2} \quad (2.1)$$

où  $j_{0,1}$  est le premier zéro de la fonction de Bessel d'ordre 0, R est le rayon du NF et  $\mu$  est la masse effective réduite de l'exciton dans l'InP Wz. En respectant les règles de sélection de la structure Wz [42], l'exciton A est polarisé perpendiculairement à l'axe c de la structure cristallographique Wz, soit perpendiculairement à l'axe de croissance des NFs. Des études magnéto-optiques de NFs d'InP Wz [43] ont montré que la masse effective réduite transverse est égale à  $0,068m_0$ . Ainsi on obtient des énergies de confinement de l'ordre de 15 à 65 meV pour des diamètres de NFs compris entre 14 et 28 nm, ce qui est en accord avec le décalage expérimental observé de 25 meV vers les hautes énergies et avec l'élargissement du pic.

À cela s'ajoute deux pics larges vers 1,35 eV et 1,38 eV que l'on peut rapprocher respectivement des transitions D-A et C-A déjà évoquées.

**d) Pour  $t_G = 600$  s**

Enfin, à  $t_G = 600$  s, un pic très intense prédomine à 1,494 eV, que l'on a attribué aux NFs pure Wz 2.9f. Ces NFs font typiquement 500 nm de long et 40 nm de diamètre. Le confinement quantique observé précédemment a disparu du fait de l'augmentation du diamètre des NFs consécutives à la croissance radiale qui accompagne la croissance axiale. En conséquence, l'émission devient indépendante du diamètre des NFs. On observe aussi une forte diminution de 40 à 12 meV de la largeur à mi-hauteur du pic.

Les pics à 1,35 et 1,38 eV sont toujours présents. Entre 200 s et 600 s, le pic à 1,38 eV est cependant devenu plus intense que celui à 1,35 eV (voir insert). Ce résultat se comprend s'ils sont bien dus à la couche 2D/3D d'InP et respectivement à une transition D-A pour le pic à 1,35 eV et à une transition C-A pour le pic à 1,38 eV, et que les impuretés à l'origine de ces transitions se retrouvent majoritairement en surface [31] : lorsque le temps de croissance augmente, le volume de la couche 2D/3D, source d'électrons de conduction et donc des transitions C-A, augmente en conséquence alors

que la surface à l'origine des transitions C-A reste la même.

Pour confirmer que ces pics à 1,35 eV et 1,38 eV proviennent de la couche 2D/3D, nous avons caractérisé une couche d'InP que nous avons fait croître sur un substrat de Si(111) dans les mêmes conditions, mais sans formation préalable de catalyseur. Le temps de croissance était de 1 h afin d'obtenir un signal de PL suffisamment important. Cette couche se présente sous la forme attendue d'une couche 2D/3D (Figure 2.18a).

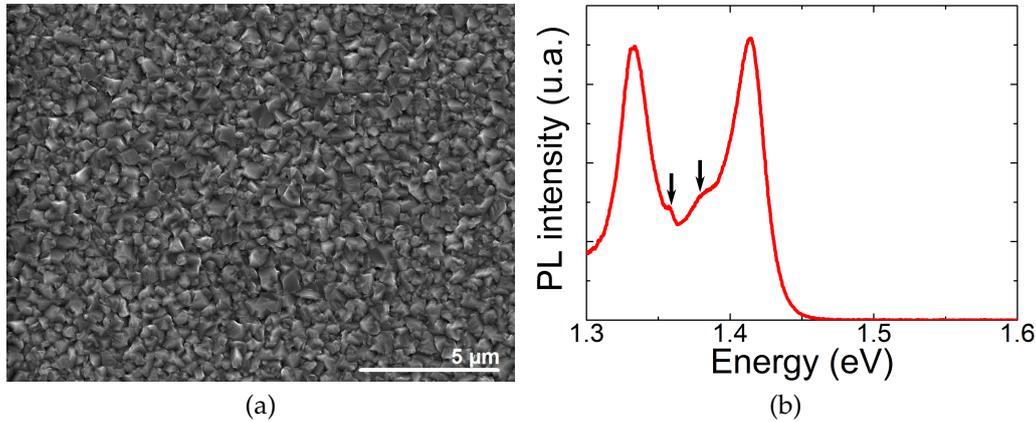


FIGURE 2.18 – b) Spectre PL à 10 K de la couche 2D3D d'InP visible en a). Deux flèches soulignent les épaulements présents à 1,35 et 1,38 eV

Le spectre de PL obtenu (Figure 2.18b) est composé de deux principaux pics à 1,33 eV et 1,414 eV. Ce dernier se rapproche de celui de l'InP ZB et ne se décale pas en fonction de la puissance d'excitation. Il peut donc être attribué à la phase ZB de l'InP que l'on attend lors d'une croissance non catalysée par de l'or. Le pic à 1,33 eV peut s'expliquer par la présence de dislocations dans cette couche [44], étant donné l'épaisseur crue. Entre ces deux pics, on observe aussi deux autres pics vers 1,35 eV et 1,38 eV sous forme d'épaulements (indiqués par des flèches sur la Figure 2.18b)) que l'on associe à l'émission liée à des accepteurs. L'absence de NFS impliquant l'absence de la phase Wz dans la couche 2D/3D d'InP, conduit donc à invalider l'hypothèse 2 (transition de type II) et à conforter l'attribution de ces pics à des transitions, respectivement de type D-A et C-A, provenant de la couche 2D/3D.

### 2.3.3.2 PL résolue en temps

Des mesures de PL résolue en temps (TRPL) ont également été réalisées, en utilisant un laser pulsé de 515 nm avec des impulsions de 200 fs à la fréquence de 50 MHz, pour étudier la durée de vie des porteurs dans deux des échantillons précédents : l'échantillon NFV60 réalisé avec  $t_G = 60$  s (Figure 2.19a) constitué de "départs" de NFS verticaux, de longueur voisine de quelques dizaines de nm, au sommet d'un piédestal d'InP ; et l'échantillon NFV600 réalisé avec  $t_G = 600$  s (Figure 2.19b) constitué de NFS d'InP de 500 nm de longueur et de diamètre voisin de 50 nm (nommé NFV600).

Pour l'échantillon NFV600, on observe une décroissance monoexponentielle avec un temps de décroissance  $\gamma_{NF}^{-1}$  de 240 ps. Le taux de décroissance  $\gamma_{NF}$  pour un NF

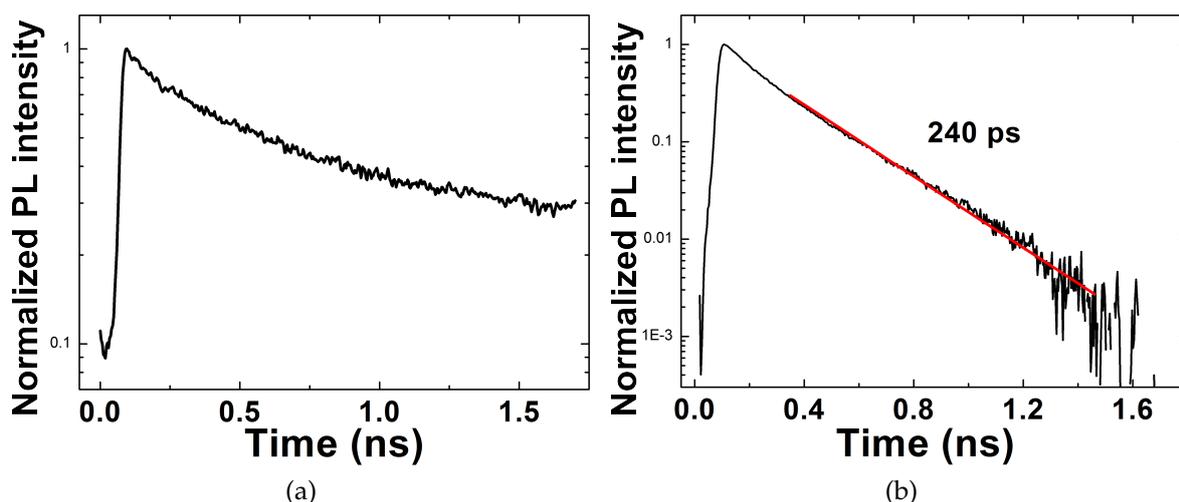


FIGURE 2.19 – Spectres normalisés de déclin de PL issus des échantillons réalisés avec : a)  $t_G = 60$  s et b)  $t_G = 600$  s.

peut être décrit en prenant en compte les contributions du matériau massif et de la surface du NF. Cette dernière est liée à la vitesse de recombinaison de surface (SRV).  $\gamma_{NF}$  peut ainsi s'exprimer selon l'équation [45] :

$$\gamma_{NF} = \gamma_{massif} + \frac{4S}{d}$$

où  $d$  est le diamètre du NF et  $S$  la SRV. Le temps de décroissance mesuré (240 ps) est clairement inférieur à celui donné par d'autres groupes pour des NFs en phase Wz ou ZB à basse température [31] et à température ambiante [46, 47]. Ainsi la contribution principale au temps de décroissance n'est probablement pas due aux recombinaisons radiatives dans le matériau massif mais à la SRV. Avec cette hypothèse ( $\gamma_{massif} \approx 0$ ), on peut en déduire une SRV de 5200 cm/s.

La décroissance de l'échantillon NFV60 est par contre non exponentielle, ce qui peut signifier une séparation spatiale des charges dans les structures observées. En effet, si les électrons sont éloignés des trous, le recouvrement de leur fonction d'onde est faible et la recombinaison difficilement possible. Lorsque la densité des porteurs est importante, le recouvrement l'est également malgré leur séparation et le temps de décroissance est faible. Mais au fur et à mesure que cette densité diminue, le recouvrement diminue également et le temps de décroissance va donc augmenter progressivement, ce qui donne lieu à une décroissance non exponentielle telle qu'observée Figure 2.19a [48].

Cette séparation des charges peut être due à l'alternance de phases ZB/Wz visible dans les piédestaux et les cristaux non catalysés, ou à la présence d'états principalement localisés en surface [33, 31].

## 2.4 Propriétés optiques des NFS d'InP catalysés Au-In

Une étude plus complète des propriétés optiques des NFS d'InP de l'échantillon NFV600 (Figure 2.20a) a été réalisée par des mesures de PL. On rappelle que les NFS ont typiquement une longueur de 500 nm et un diamètre de 40 nm. La Figure 2.20b rappelle le spectre de PL à 10 K de ces NFS.

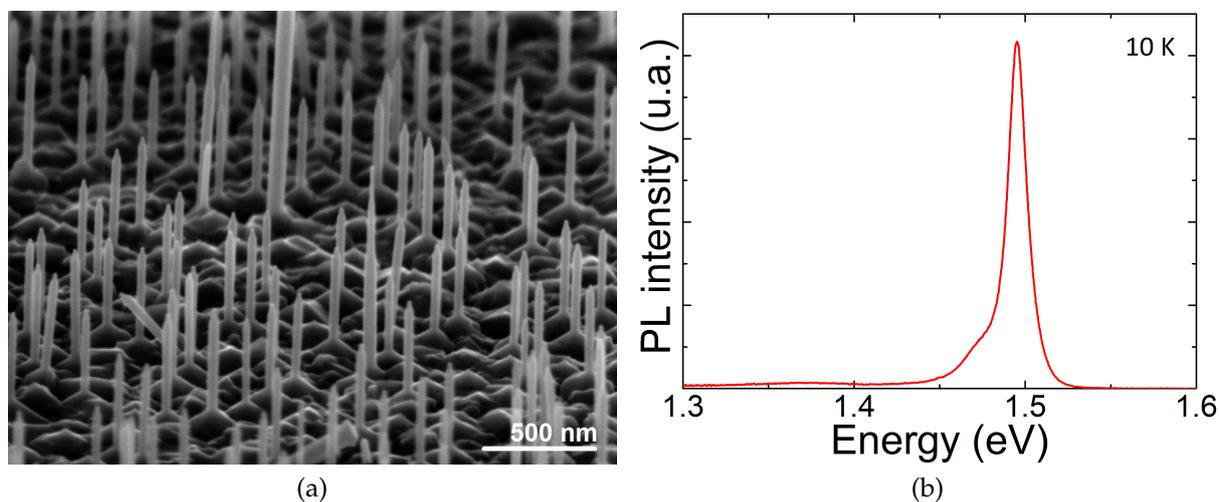


FIGURE 2.20 – a) Image SEM des NFS InP de l'échantillon NFV600. b) Spectre PL à 10 K de ces NFS.

Comme déjà décrit, on y observe un pic très intense à 1,494 eV avec une largeur à mi-hauteur de 12 meV, accompagné d'un épaulement vers 1,47 eV, et d'une bande très peu intense autour de 1,37 eV. Plusieurs études [30, 31, 32] montrent que le pic à 1,494 eV peut être attribué à la bande A de l'InP en phase Wz. L'épaulement à 1,47 eV n'est visible qu'au bout d'un certain temps de croissance des NFS : il n'est visible ni pour des NFS courts (Figure 2.16), ni avec la couche 2D/3D (Figure 2.18). Vu *et al.* montrent que les impuretés généralement présentes dans l'InP ZB semblent absentes de l'InP Wz. De plus, l'énergie de 1,47 eV est bien plus élevée que ce qui est attendu pour des transitions de type D-A. On peut donc supposer que ce pic n'est pas dû à ce type de transition.

Pour expliquer ce pic, on peut alors imaginer qu'avec l'élargissement des piédestaux au cours de la croissance, l'émission des hétérostructures ZB/Wz qui s'y trouvent devienne visible. La finesse de ces insertions (Figure 2.15) expliquerait, par confinement quantique, une émission à aussi haute énergie. Par exemple, Akopian *et al.* relèvent, dans leur travail sur les NFS d'InP Wz comprenant de fines insertions ZB [49], des bandes d'émission autour de cette énergie. De plus, comme nous l'avons nous même constaté (Figure 2.21a), ils présentent un exemple où l'émission ne se décale pas en fonction de la puissance d'excitation. En effet, la finesse des insertions ZB entraîne le confinement de peu de porteurs, soit un très faible champ électrique engendré par la séparation des porteurs et ainsi un très faible décalage des bandes.

Cependant, la forte dispersion en taille d'insertions, due à l'observation d'un grand

nombre de NFs, est supposée élargir de tels pics (Akopian *et al.* n'observent qu'un NF unique). Une dernière possibilité, évoquée par Mishra *et al.* [30], feraient intervenir des excitons qui se lieraient à des défauts structuraux, comme cela a été supposé pour des NFs de CdS [50]. Ils pourraient correspondre, dans notre cas, à des défauts de surface ou à des défauts liés au mélange de phase observé dans les piédestaux.

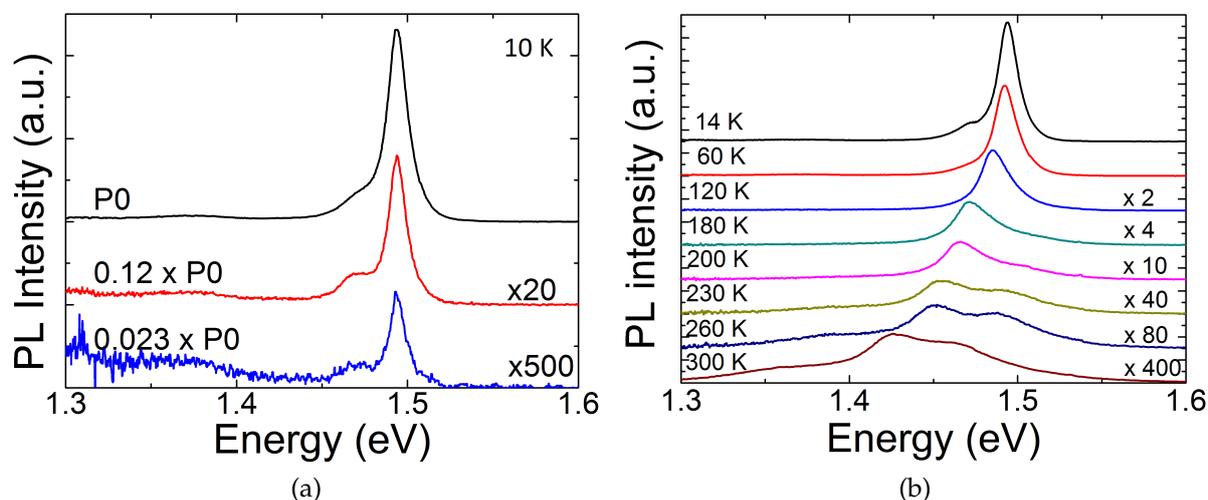


FIGURE 2.21 – Étude de la PL à 14 K de l'échantillon NFV600 en fonction de : a) la puissance excitation, b) de la température à  $P_0 = 20$  mW. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Si l'on revient maintenant à l'émission des NFs Wz à 1,494 eV, on observe qu'en diminuant la puissance d'excitation à  $0,01 P_0$  on peut atteindre une largeur à mi-hauteur de 11 meV. On relève dans la littérature [30, 31, 51, 52] des largeurs à mi-hauteur allant de 2 à 10 meV, les plus étroites obtenues pour des NFs uniques caractérisés à très basse température (inférieure à 10K) et à faible puissance d'excitation.

Le diamètre de nos NFs (40 nm) est supérieur au rayon de Bohr de l'exciton dans l'InP (11 nm [53]). Cependant, pour être certain de s'affranchir de tout effet de confinement quantique qui pourrait élargir ou décaler le pic, nous avons encore augmenté le diamètre de ces NFs en poursuivant les 10 mn de croissance axiale à 380°C par une croissance à 340°C qui privilégie une croissance radiale. Nous avons alors obtenus des NFs de plus de 150 nm de diamètre, pour lesquels la largeur à mi-hauteur du pic mesuré à 1,491 eV n'était plus que de 7 meV à faible puissance d'excitation.

Nous avons enfin réalisé une étude de PL en fonction de la température (Figure 2.21b). On constate un décalage vers les basses énergies et l'élargissement du pic principal lorsque la température est augmentée de 14 K à 300 K. On observe aussi l'apparition progressive d'un pic situé entre 30 et 40 meV au-dessus du pic de la bande A. Ce pic peut être attribué à la bande B d'émission de la structure Wz [32, 54].

La Figure 2.22 montre l'évolution de l'énergie de l'émission de la bande A ( $E_A$ ) et de son intensité intégrée en fonction de la température.

Le déplacement de l'énergie du pic en fonction de la température ne se modélise pas exactement par la loi empirique de Varshni [55] :

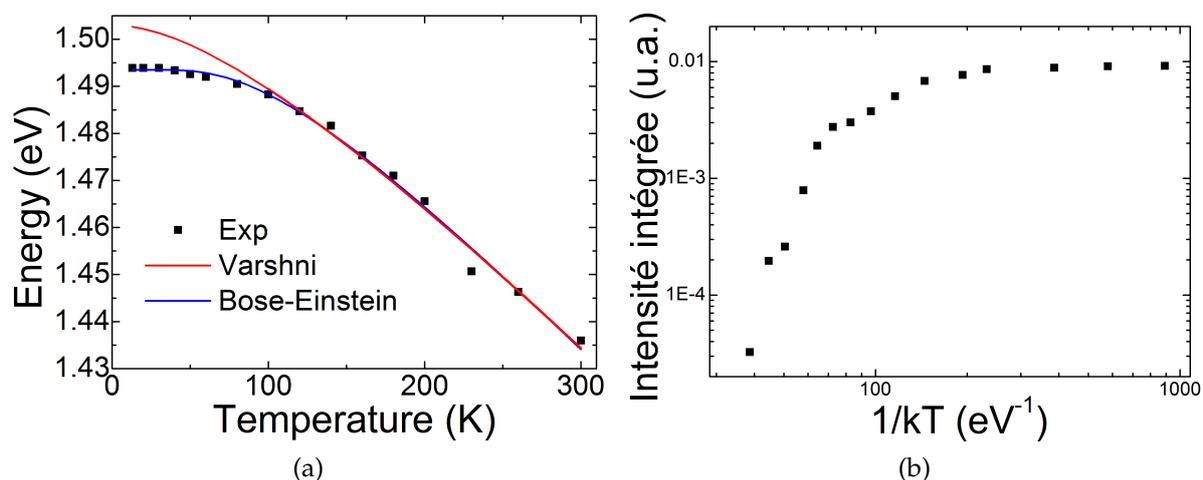


FIGURE 2.22 – Evolution de : a) l'énergie d'émission ( $E_A$ ) et b) de l'intensité intégrée de la bande A en fonction de la température.

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

formulée pour reproduire le comportement de plusieurs semiconducteurs massifs.  $E_0$  représente la bande interdite à 0 K, et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes d'ajustement ( $\beta$  peut s'identifier à la température de Debye).

	$E_0$ (eV)	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (K)	$E_{BE}$ (eV)	$a_{BE}$ (eV)	$\theta_{BE}$ (K)
Exp.	$1,503 \pm 0,007$	$0,35 \pm 0,11$	100 - 300	$1,546 \pm 0,007$	$0,052 \pm 0,008$	$304 \pm 27$
[32]		$0,41 \pm 0,05$	$160 \pm 10$		$0,065 \pm 0,01$	$320 \pm 10$
[54]				$1,545 \pm 4$	$0,045 \pm 0,002$	$238 \pm 9$

TABLEAU 2.2 – Liste des paramètres utilisés pour modéliser l'évolution de l'énergie d'émission de la bande A en fonction de la température par les lois empiriques de Varshni et Bose-Einstein et comparaison avec les références [32] et [54].

Les différents paramètres utilisés (Tableau 2.2 gauche) pour modéliser l'évolution, quasi-linéaire (Figure 2.22a) aux hautes températures ( $T > 100$  K) sont proches de ceux relevés dans la littérature pour des NFs d'InP Wz, mais échouent à rendre compte de l'évolution à basses températures. Zilli *et al.* expliquent un tel comportement par l'activation thermique progressive de la transition bande à bande par rapport à la transition excitonique. En effet l'énergie de liaison de l'exciton dans l'InP Wz a été estimée récemment à 6,4 meV [54], ce qui est de l'ordre de l'écart relevé à 14 K qui est d'environ 8 meV (1,494 eV au lieu de 1,502 eV). Plusieurs autres modèles ont été formulés pour rendre compte de ce déplacement avec la température, comme notamment le modèle de Bose-Einstein [56] :

$$E(T) = E_{BE} - a_{BE} \left( 1 + \frac{2}{e^{\frac{\theta_{BE}}{T}} - 1} \right)$$

où  $a_{BE}$  représente l'interaction électron-phonon et  $\theta_{BE}$  l'énergie moyenne des phonons. Les paramètres utilisés (Tableau 2.2 droite) ont alors permis de modéliser l'évolution de  $E_A$  sur toute la gamme de température balayée. Ces paramètres sont cohérents avec ceux relevés dans la littérature pour des NFs d'InP Wz.

Concernant maintenant l'évolution de l'intensité intégrée de l'émission de la bande A, on constate sa diminution avec l'augmentation de la température, d'un peu plus de deux ordres de grandeur entre 14 K et la température ambiante. Ceci est expliqué comme étant le résultat de l'interaction phonon-porteurs et que les porteurs soient alors dirigés vers des canaux de recombinaison non radiatifs. Notons que les propriétés de ces NFs InP sont donc au niveau de l'état de l'art : l'intensité intégrée sur les bandes A et B est divisée par environ 300, contre 100 dans le cas de la référence [30], ou 500 pour la bande A seule dans le cas de la référence [32].

## 2.5 Conclusion

Nous avons étudié le mécanisme de nucléation et croissance de NFs d'InP verticaux sur Si(111), par VLS-EJM en utilisant un catalyseur Au-In. Nous avons d'abord montré qu'il fallait former les gouttelettes de ce catalyseur à une température de dépôt inférieure à 550°C pour éviter la formation d'un alliage avec le substrat de silicium et conduire à des NFs verticaux. Nous avons ensuite mis en évidence la configuration cœur Au-In/coquille In des gouttelettes mises en jeu. Nous avons enfin étudié le mécanisme de nucléation assez complexe des NFs d'InP à partir de ces gouttelettes et ainsi mis en évidence une nucléation au sommet d'un piédestal d'InP sur lequel avait migré au préalable le cœur Au-In. Nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des structures à différents stades de la nucléation et montrer que ce n'était qu'une fois le NF était formé que la structure cristallographique devenait pure Wz. Enfin, nous avons précisé les propriétés optiques de ces NFs InP pure Wz catalysés Au-In et montré que ces propriétés étaient à l'état de l'art.

## Bibliographie

- [1] H. Okamoto and T. B. Massalski. The Au-Si (Gold-Silicon) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, 4(2) :190–198, 1983.
- [2] A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem, and E. P. A. M. Bakkers. Position-controlled epitaxial III-V nanowires on silicon. *Nanotechnology*, 17(11) :S271, 2006.
- [3] K. Naji. *Croissance de Nanofils d'InP sur silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur - Liquide - Solide*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2010.
- [4] H. Okamoto. Au-In ( Gold-Indium ). *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(2) :197–198, 2004.
- [5] K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, and W. Seifert. A new understanding of au-assisted growth of III-V semiconductor nanowires. *Advanced Functional Materials*, 15(10) :1603–1610, 2005.
- [6] K. A. Dick, Z. Geretovszky, A. Mikkelsen, L. S. Karlsson, E. Lundgren, J.-O. Malm, J. N. Andersen, L. Samuelson, W. Seifert, B. a Wacaser, and K. Deppert. Improving InAs nanotree growth with composition-controlled Au–In nanoparticles. *Nanotechnology*, 17(5) :1344–1350, 2006.
- [7] J.-B. Barakat. *Croissance autocatalysée de Nanofils d'InP sur silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur - Liquide - Solide. Application aux Interconnexions Optiques sur Puce*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2015.
- [8] H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida, and Z. P. Jin. Thermodynamic reassessment of the Au-In binary system. *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 27(1) :27–37, 2003.
- [9] P. Wodniecki, A. Kulińska, B. Wodniecka, and A. Z. Hryniewicz. Electric Field Gradients at the In Site in Au-In Compounds. *Z. Naturforsch.*, 53a :349–354, 1998.
- [10] H. Jagannathan, Y. Nishi, M. Reuter, M. Copel, E. Tutuc, S. Guha, and R. P. Pezzi. Effect of oxide overlayer formation on the growth of gold catalyzed epitaxial silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 88 :103113, 2006.
- [11] D. Ferrah. *Étude des propriétés physico-chimiques d'interfaces par photoémission*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2013.
- [12] F. Ruffino and M. G. Grimaldi. Au nanoparticles decorated SiO<sub>2</sub> nanowires by dewetting on curved surfaces : Facile synthesis and nanoparticles-nanowires sizes correlation. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(9) :1909, 2013.
- [13] L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, and S. Crankshaw. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates. *Applied Physics Letters*, 90(4) :043115, 2007.
- [14] C. T. Tsai and R. S. Williams. Chemical reactions at the Au-InP interface. *Journal of Material Research*, 1 :820, 1986.
- [15] J. Bao, D. C Bell, F. Capasso, N. Erdman, D. Wei, L. Froberg, T. Martensson, and L. Samuelson. Nanowire-induced Wurtzite InAs Thin Film on Zinc-Blende InAs Substrate. *Advanced Materials*, 21 :3654–3658, 2009.
- [16] P. Rueda-Fonseca, E. Bellet-Almaric, R. Vigliaturo, M. den Hertog, Y Genuist, R. André, E. Robin, A. Artioli, P. Stepanov, D. Ferrand, K. Kheng, S. Tatarenko, and J. Cibert. Structure and Morphology in Diffusion-Driven Growth of Nanowires : The Case of ZnTe. *Nano Letters*, 14 :1877–1883, 2014.

- [17] V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert. Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires : Origin of their self-induced formation and initial radius. *Physical Review B*, 81(8) :085310, 2010.
- [18] Z. Zhang, Z.-Y. Lu, P.-P. Chen, W. Lu, and J. Zou. Defect-Free Zinc-Blende Structured InAs Nanowires Realized by in-situ Two-V/III-Ratio Growth in Molecular Beam Epitaxy. *Nanoscale*, 7(29) :12592–12597, 2015.
- [19] F. Boudaa, N. P. Blanchard, A. Descamps-Mandine, A. Benamrouche, M. Gendry, and J. Penuelas. Structure and morphology of Ge nanowires on Si (001) : Importance of the Ge islands on the growth direction and twin formation. *Journal of Applied Physics*, 117(5) :055302, 2015.
- [20] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Depert, L. Samuelson, and W. Seifert. Structural properties of (111) B-oriented III–V nanowires. *Nature materials*, 5(7) :574–580, 2006.
- [21] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors ? *Physical Review Letters*, 99(14) :146101, 2007.
- [22] R. Vogel, R. Dobbener, and O. Strathmann. The Second Boiling Point in the Systems Silver-Phosphorus and Gold-Phosphorus. *Z. Metallkd.*, 50(3) :130–135, 1959.
- [23] H. Okamoto and T. B. Massalski. The Au-P (Gold-Phosphorus) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, 5(5) :490–491, 1984.
- [24] M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Wurtzite InP/InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths on Si substrate. *Nanotechnology*, 22 :405702, 2011.
- [25] K. Khmissi, K. Naji, M.H. HadjAlouane, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche, and M. Gendry. Inas/inp nanowires grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on siliconsubstrates. *Journal of Crystal Growth*, 344 :45–50, 2012.
- [26] N. Chauvin, M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, and G. Patriarche. Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 100 :011906, 2012.
- [27] B. Nikoobakht, C. Burda, M. Braun, M. Hun, and M. A. El-Sayed. The quenching of CdSe quantum dots photoluminescence by gold nanoparticles in solution. *Photochemistry and photobiology*, 75(6) :591–597, 2002.
- [28] T. Pons, I. L. Medintz, K. E. Sapsford, S. Higashiya, A. F. Grimes, D. S. English, and H. Mattoussi. On the quenching of semiconductor quantum dot photoluminescence by proximal gold nanoparticles. *Nano Letters*, 7(10) :3157–3164, 2007.
- [29] R. Carminati, J.-J. Greffet, C. Henkel, and J.M. Vigoureux. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Optics Communications*, 261(2) :368–375, 2006.
- [30] A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Polarization and temperature dependence of photoluminescence from zincblende and wurtzite InP nanowires. *Applied Physics Letters*, 91(26) :263104, 2007.

- [31] T. T. T. Vu, T. Zehender, M. A. Verheijen, S. R. Plissard, G. W. G. Immink, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers. High optical quality single crystal phase wurtzite and zincblende InP nanowires. *Nanotechnology*, 24(11) :115705, 2013.
- [32] M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Excitonic properties of wurtzite InP nanowires grown on silicon substrate. *Nanotechnology*, 24 :035704, 2013.
- [33] M. H. M. van Weert, O. Wunnicke, A. L. Roest, T. J. Eijkemans, A. Yu Silov, J. E. M. Haverkort, G. W. 't Hooft, and E. P. A. M. Bakkers. Large redshift in photoluminescence of p-doped InP nanowires induced by Fermi-level pinning. *Applied Physics Letters*, 88(4) :043109, 2006.
- [34] B. J. Skromme and G. E. Stillman. Photoluminescence identification of the C and Be acceptor levels in InP B. *Journal of Electronic Materials*, 13(3) :463–491, 1984.
- [35] Y. Rosenwaks, I. Tsimberova, H. Gero, and M. Molotskii. Minority-carrier recombination in  $p^-$  InP single crystals. *Physical Review B*, 68(11) :115210, 2003.
- [36] M. Murayama and T. Nakayama. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zincblende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49(7) :4710–4724, 1994.
- [37] N. N. Ledentsov, J. Bohrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, and D. Bimberg. Radiative states in type-II GaSb/GaAs. *Physical Review B*, 52(19) :58–66, 1995.
- [38] R. M. Sieg, B. Chatterjee, and S. A. Ringel. Evidence for enhanced zinc interstitial concentration in strain-relaxed heteroepitaxial indium phosphide. *Applied Physics Letters*, 66(23) :3108–3110, 1995.
- [39] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, and W. E. Buhro. Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. *Nature materials*, 2 :517–520, 2003.
- [40] M. S. Gudixsen, J. F. Wang, and C. M. Lieber. Size-dependent photoluminescence from single indium phosphide nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(16) :4036–4039, 2002.
- [41] N. Yamamoto, S. Bhunia, and Y. Watanabe. Polarized cathodoluminescence study of InP nanowires by transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 88(15) :153106, 2006.
- [42] C. Wilhelm, A. Larrue, X. Dai, D. Migas, and C. Soci. Anisotropic photonic properties of III–V nanowires in the zinc-blende and wurtzite phase. *Nanoscale*, 4(5) :1446, 2012.
- [43] M. De Luca, A. Polimeni, H. A. Fonseka, A. J. Meaney, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, S. Paiman, H. H. Tan, F. Mura, C. Jagadish, and M. Capizzi. Magneto-Optical Properties of Wurtzite-Phase InP Nanowires. *Nano Letters*, 14(8) :4250–4256, 2014.
- [44] T. E. Crumbaker, H. Y. Lee, M. J. Hafich, G. Y. Robinson, M. M. AlJassim, and K. M. Jones. Heteroepitaxy of InP on Si : Reduction of defects by substrate misorientation and thermal annealing. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 8(2) :261, 1990.
- [45] H. J. Joyce, J. Wong-Leung, C. K. Yong, C. J. Docherty, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, J. Lloyd-Hughes, L. M. Herz, and M. B. Johnston. Ultralow surface recombination velocity in InP nanowires probed by terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 12(10) :5325–5330, 2012.

- [46] Q. Gao, D. Saxena, F. Wang, L. Fu, S. Mokkaapati, Y. Guo, L. Li, J. Wong-Leung, P. Caroff, H. H. Tan, and C. Jagadish. Selective-Area Epitaxy of Pure Wurtzite InP Nanowires : High Quantum Efficiency and Room-Temperature Lasing. *Nano Letters*, 14 :5206–5211, 2014.
- [47] H. J. Joyce, C. J. Docherty, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, J. Lloyd-Hughes, L. M. Herz, and M. B. Johnston. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy. *Nanotechnology*, 24(21) :214006, 2013.
- [48] U. Heim. Evidence for donor-acceptor recombination in inp by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Solid State Communications*, 7 :445–447, 1969.
- [49] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, and V. Zwiller. Crystal Phase Quantum Dots. *Nano Letters*, 10(4) :1198–1201, 2010.
- [50] L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, J. L. Lensch, and L. J. Lauhon. Low-temperature photoluminescence imaging and time-resolved spectroscopy of single CdS nanowires. *Applied Physics Letters*, 89(5) :053119, 2006.
- [51] P. J. Poole, D. Dalacu, X. Wu, J. Lapointe, and K. Mnaymneh. Interplay between crystal phase purity and radial growth in InP nanowires. *Nanotechnology*, 23(38) :385205, 2012.
- [52] G. Bulgarini, D. Dalacu, P. J. Poole, J. Lapointe, M. E. Reimer, and V. Zwiller. Far field emission profile of pure wurtzite InP nanowires. *Applied Physics Letters*, 105 :191113, 2014.
- [53] W. E. Buhro and V. L. Colvin. Semiconductor Nanocrystals : Shape Matters. *Nature materials*, 2 :138–139, 2003.
- [54] A. Zilli, M. De Luca, D. Tedeschi, H. A. Fonseka, A. Miriametro, H. H. Tan, C. Jagadish, M. Capizzi, and A. Polimeni. Temperature Dependence of Interband Transitions in Wurtzite InP Nanowires. *ACS Nano*, 9 :4277–4287, 2015.
- [55] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1) :149–154, 1967.
- [56] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Physical Review B*, 30(4) :1979–1991, 1984.

# Chapitre 3

## Etude de NFs d'InP Wz sous pression hydrostatique

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>74</b>
<b>3.2</b>	<b>Quand les propriétés physiques d'un NF sont-elles assimilables à celles du matériau massif?</b>	<b>75</b>
3.2.1	Confinement quantique	75
3.2.2	Propriétés mécaniques	76
3.2.3	Influence d'un oxyde de surface	77
<b>3.3</b>	<b>Croissance radiale de NFs d'InP</b>	<b>79</b>
3.3.1	Procédure de croissance	79
3.3.2	Photoluminescence des NFs d'InP en fonction des conditions de croissance radiale	83
<b>3.4</b>	<b>Caractérisation optique des NFs d'InP Wz sous pression</b>	<b>87</b>
3.4.1	Dispositif expérimental	87
3.4.2	Détermination expérimentale des coefficients de pression	88
3.4.3	Détermination théorique des coefficients de pression	89
3.4.4	Détermination du potentiel effectif de déformation hydrostatique	92
3.4.5	Mécanisme de perte d'intensité de PL	93
<b>3.5</b>	<b>A propos de l'InAs</b>	<b>95</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>96</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>98</b>

---

### 3.1 Introduction

L'objectif de cette étude est de déterminer expérimentalement les paramètres mécaniques de la structure Wurtzite (Wz) de l'InP à partir de mesures optiques réalisées sur des NFs d'InP Wz soumis à une pression hydrostatique.

Les semiconducteurs III-V comme l'InP, l'InAs ou le GaAs cristallisent en couche minces selon la phase cubique Zinc-Blende (ZB) la plus stable, et non selon la phase hexagonale Wz avec laquelle les NFs sont le plus généralement obtenus. Pour cette raison, certains paramètres physiques, relatifs aux propriétés électroniques, optiques, ou mécaniques de la phase Wz de ces NFs ne sont déduits que d'études théoriques [1, 2, 3] et souffrent d'un manque de validation expérimentale. Notamment, en ce qui concerne les potentiels de déformation, qui permettent de déterminer l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction d'une contrainte appliquée, il n'existe que des valeurs obtenues par des calculs *ab initio* [4]. Ainsi, les paramètres physiques de la phase ZB, ou ceux obtenus grâce à l'approximation quasi-cubique [5], sont souvent utilisés pour analyser les propriétés optiques des NFs Wz de ces semiconducteurs. Le Tableau 3.1 rassemble l'ensemble de ces valeurs théoriques pour l'InP Wz.

Méthode	$a_{cz} - D_1$ (eV)	$a_{ct} - D_2$ (eV)	$D_3$ (eV)	$D_4$ (eV)
PBE	-3,13	-7,20	5,55	-3,09
GW	-3,98	-7,43	5,67	-3,15
HSE	-4,05	-7,64	5,92	-3,28
Approx. quasi-cubique	0,37	-8,29	8,67	-4,33

TABLEAU 3.1 – Valeurs théoriques des potentiels de déformation de l'InP Wz, obtenus d'une part par trois méthodes *ab initio* [4], et d'autre part par approximation quasicubique [5] à partir des paramètres de l'InP ZB.

Cependant, ce tableau montre les divergences qui existent entre les résultats que nous avons obtenus par l'approximation quasi-cubique et ceux obtenus par ces méthodes *ab initio*. De plus, l'effet d'une contrainte sur la structure de bande de la structure Wz fait ressortir certaines de ses spécificités comme une bande pseudo-directe [6, 7], qui ne peuvent être déduites de la structure ZB. Il apparaît donc opportun de réaliser des études expérimentales sur ces semiconducteurs sous leur forme cristallographique Wz, telle qu'elle peut être obtenue avec la morphologie NF, pour en décrire plus précisément les paramètres physiques. Cependant, le fort rapport d'aspect des NFs et en particulier leur faible diamètre, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nm, peut conduire à une déviation d'avec les propriétés mécaniques [8] ou optiques (due à un confinement quantique [8] ou diélectrique [9]) du matériau massif.

L'augmentation du diamètre des NFs par croissance radiale peut cependant permettre de se rapprocher des propriétés du matériau massif. Il est alors nécessaire de

se demander à partir de quel diamètre les NFs peuvent être considérés comme un matériau massif, à la fois d'un point de vue optique et mécanique. Des éléments de réponse sont apportés dans la section suivante. Il sera ensuite présenté les résultats relatifs à la croissance radiale des NFs d'InP, qui a été développée pour en augmenter leur diamètre. Enfin nous présenterons l'étude proprement dite des propriétés optoélectroniques des NFs d'InP Wz soumis à une pression hydrostatique, à partir de laquelle ont été extraits les coefficients linéaires et quadratiques de pression, ainsi que les potentiels effectifs de déformation hydrostatiques de l'InP sous sa forme cristallographique Wz.

## 3.2 Quand les propriétés physiques d'un NF sont-elles assimilables à celles du matériau massif ?

Nous allons présenter ici succinctement dans quelle mesure les dimensions des NFs influent sur certains de leurs propriétés optoélectroniques et mécaniques. Comme le confinement diélectrique influence uniquement sur l'efficacité et la polarisation de l'émission, cet aspect ne sera pas abordé dans cette partie.

### 3.2.1 Confinement quantique

D'un point de vue optoélectronique, un matériau est dit massif s'il n'y a aucun confinement quantique des porteurs. Pour éliminer ce confinement dans un NF, son diamètre doit être grand devant le rayon de Bohr dans le matériau considéré. Pour l'InP, le rayon de Bohr est de 11 nm [10]. Le modèle utilisé dans le Chapitre 2 pour le cylindre infini dans le vide [11] permet d'évaluer l'énergie  $\Delta E_g$  en fonction du diamètre du NF (Figure 3.1).

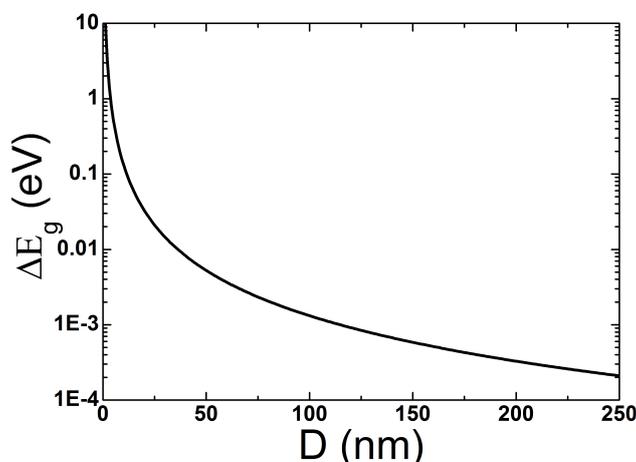


FIGURE 3.1 – Energie de confinement quantique des porteurs en fonction du diamètre du NF.

Cette courbe montre un décalage  $\Delta E_g$  inférieur au meV à partir d'une centaine de nm de diamètre, soit environ un ordre de grandeur au delà du rayon de Bohr. Nous

avons vu dans le chapitre précédent qu'avec nos conditions standard de croissance, le diamètre des NFs d'InP est de l'ordre 50 nm, soit seulement trois à quatre fois plus grand que le rayon de Bohr, ce qui risque donc d'engendrer un confinement de quelques meV. Du point de vue optoélectronique, des NFs de diamètre supérieur à 100 nm devront donc être produits.

### 3.2.2 Propriétés mécaniques

Pour ce qui est des propriétés mécaniques, Santos *et al.* montrent théoriquement une très faible déviation du module d'Young  $Y$  de l'InP ZB, de l'ordre du GPa, par rapport à une centaine de GPa pour le matériau massif, dès quelques dizaines de nm de diamètre [8] (Figure 3.2a).

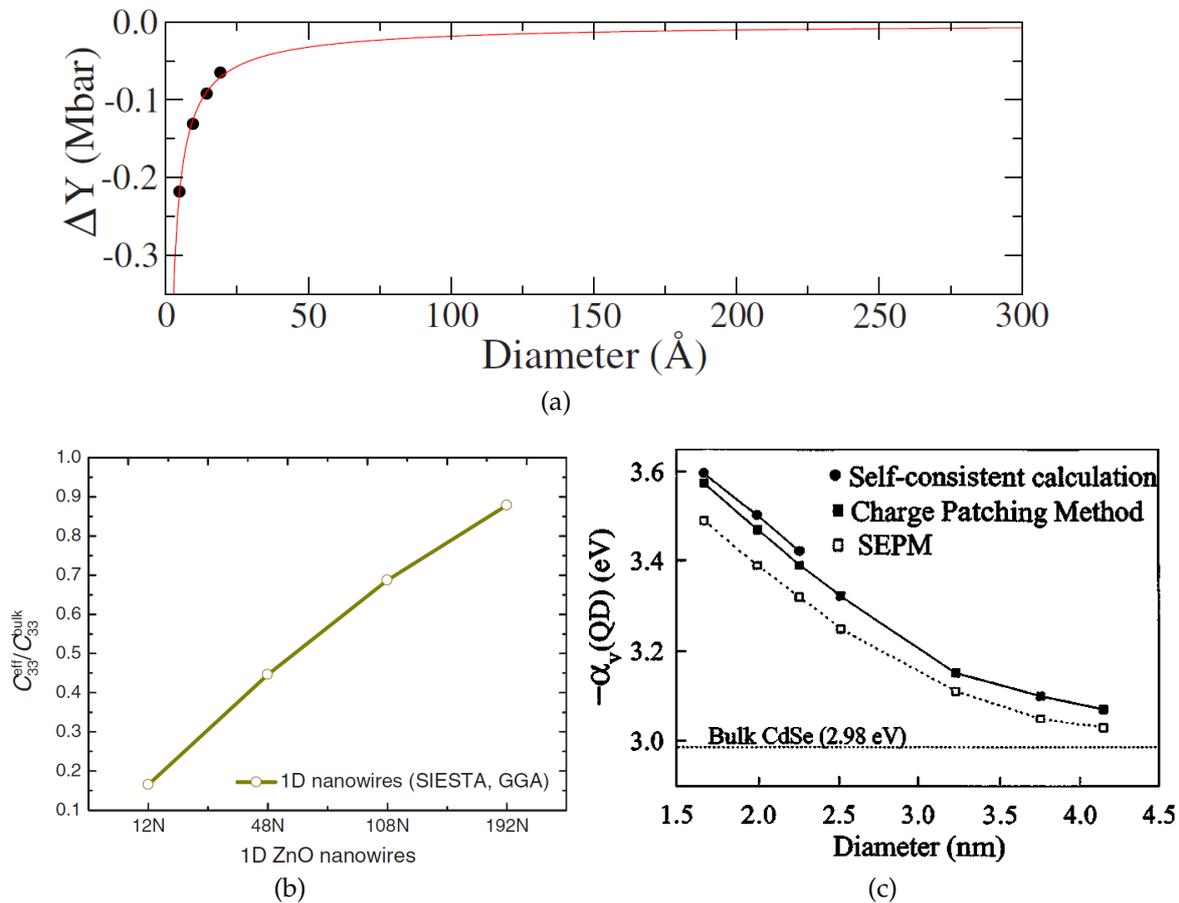


FIGURE 3.2 – Variations a) du module d'Young de l'InP ZB selon la direction cristallographique (111) des NFs en fonction de leur diamètre, b) du coefficient élastique  $C_{33}$  de NFs de ZnO de 0,4 à 3 nm et c) du potentiel de déformation pour la bande de valence de nanoparticules de CdSe en fonction de leur diamètre.

Pour d'autres paramètres, certaines informations sont disponibles pour des semi-conducteurs II-VI. La Figure 3.2b montre que le coefficient élastique  $C_{33}$  du ZnO converge très rapidement vers la valeur du matériau massif [12]. Il en est de même pour le potentiel de déformation de la bande de valence  $\alpha_v$  de nanoparticules de CdSe [13] (Figure 3.2c).

Ainsi, même si la famille de matériaux est différente, il est raisonnable de supposer un

effet identique pour l'InP. Cela signifie que si l'on s'appuie uniquement sur ces études théoriques, un NF de 10 nm de diamètre est déjà équivalent à un matériau massif d'un point de vue mécanique.

### 3.2.3 Influence d'un oxyde de surface

Il est cependant connu que les NFs III-V exposés à l'air se recouvrent d'une fine couche d'oxyde. L'image TEM de la Figure 3.3 montre par exemple le cas des NFs d'InP exposés à l'air sur lesquels une coquille amorphe très fine d'oxyde natif est mise en évidence. Cette coquille, en regard d'un cœur de faible diamètre, est susceptible de modifier les propriétés mécaniques des NFs.

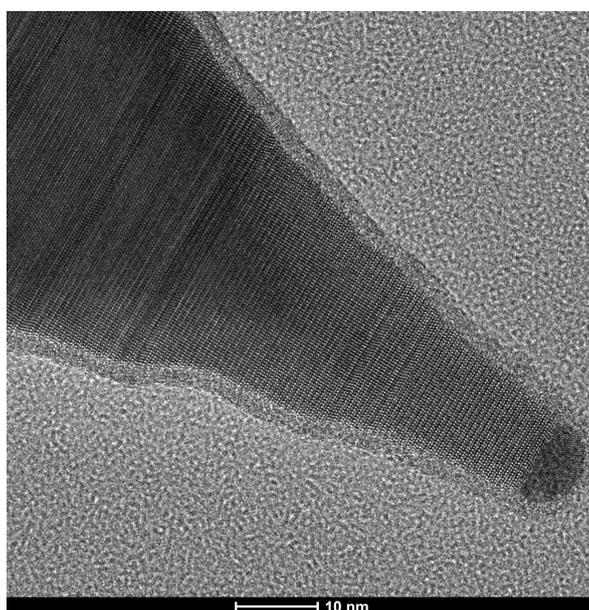


FIGURE 3.3 – Image HAADF-STEM du sommet d'un NF d'InP mettant en évidence la formation d'une fine couche d'oxyde de surface après exposition à l'air.

Par exemple, une contrainte exercée sur les NFs dans la direction de croissance est répartie entre la coquille et le NF, et le module d'Young du NF  $Y_{NW}$  est alors une moyenne des modules de l'InP  $Y_C$  et de l'oxyde  $Y_S$ , pondérés par leur section transversale [14] :

$$Y_{NW} = Y_S - (Y_S - Y_C) \left(1 - \frac{t_S}{R}\right)^2 \quad (3.1)$$

où  $t_S$  est l'épaisseur d'oxyde, qui mesure dans notre cas 2 nm en moyenne, et  $R$  le rayon du NF.  $Y_C$  n'est pas connu pour la phase Wz de l'InP, mais une valeur peut être déduite des coefficients élastiques, pour la direction parallèle à l'axe  $c$  [15] :

$$Y_C = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.2)$$

Des valeurs théoriques obtenues par LDA [16], rassemblées dans la Table 3.2, donnent un module  $Y_C = 118,5$  GPa.

Méthode	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)
LDA	116,7	50,9	38,2	135,9	27,0	32,9
Depuis la ZB avec [17]	120,3	52,3	40,7	131,9	27,1	34,0

TABLEAU 3.2 – Valeurs théoriques des coefficients élastiques de l'InP Wz, obtenues soit par LDA, soit à partir de l'InP ZB par approximation quasi-cubique.

En ce qui concerne l'oxyde natif de l'InP, plusieurs études s'accordent sur une composition proche de  $\text{InPO}_4$  pour une couche fine [18, 19]. A notre connaissance, seules des valeurs du module élastique sont recensées pour des phases cristallisées de ce composé [20]. La méconnaissance du coefficient de Poisson ou du module de cisaillement nous empêche de remonter au module d'Young de cet oxyde.

Si l'on considère par exemple le silicium et la silice thermique, on observe un module d'Young pour le silicium au moins deux fois supérieur à celui de la silice, quelle que soit la direction de la contrainte [21, 22]. Sur cette base et en première approximation, un module  $Y_S = 60$  GPa peut être déduit pour l' $\text{InPO}_4$ . La Figure 3.4a décrit alors l'évolution de  $Y_{NW}$  en fonction du diamètre du cœur d'InP Wz pour une épaisseur fixe de la coquille d'oxyde  $\text{InPO}_4$ . On observe qu'à partir d'un diamètre de 130 nm, l'écart entre  $Y_{NW}$  et la valeur  $Y_C$  de l'InP Wz massif est inférieur à 3%.

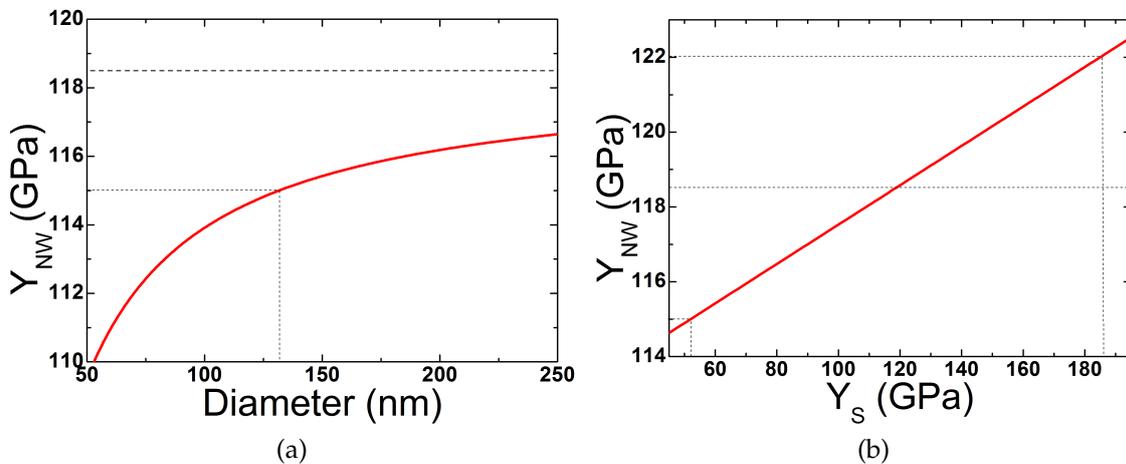


FIGURE 3.4 – a) Variation du module d'Young  $Y_{NW}$  de l'InP Wz selon l'axe c des NFs, en fonction de leur diamètre, pour une coquille d'oxyde de 2 nm d'épaisseur de module d'Young  $Y_S = 60$  GPa. Calculé à partir du modèle présenté dans [14]. La ligne pointillée marque la valeur du module d'Young calculée pour l'InP Wz massif. b) Variation du module d'Young de NFs d'InP Wz en fonction du module d'Young de la couche d'oxyde, d'une épaisseur de 2 nm, pour un NF de 150 nm de diamètre. Les lignes pointillées indiquent le module de l'oxyde pour lequel le module total dévie de  $\pm 3\%$ .

Alors que certaines des études citées précédemment montrent une diminution du module d'Young avec les dimensions du système, Chen *et al.* ont remarqué une augmentation importante de celui de cette couche d'oxyde avec sa finesse, ce qui résulte en une augmentation générale de  $Y_{NW}$ . Ainsi, pour un NF de 150 nm de diamètre,  $Y_{NW}$

ne dépasse pas le  $Y_C$  calculé de plus de 3% pour un  $Y_S$  inférieur à 180 GPa, soit trois fois le module pris pour l'oxyde.

En conclusion, de ces différentes influences, la plus critique semble être celle de l'oxyde entourant les NFs. Sur la base de nos calculs, il semble donc nécessaire de viser des diamètres d'au moins 150 nm pour pouvoir assimiler les NFs d'InP Wz au matériau massif. Bien que le module d'Young de l'InPO<sub>4</sub> natif soit inconnu, il faudrait qu'il soit très différent de celui du NF (soit beaucoup plus faible, soit beaucoup plus grand) pour fortement faire dévier le comportant du NF. Il sera ainsi négligé pour l'interprétation des résultats qui suivent. Ce parti pris pourra être discuté à la lumière des résultats obtenus.

### 3.3 Croissance radiale de NFs d'InP

De manière simultanée à la croissance axiale des NFs catalysée par le mode VLS, il peut se développer, en particulier pour la croissance VLS-EJM qui est limitée par la diffusion de surface des adatoms, un deuxième régime de croissance non catalysé conduisant à la croissance radiale des NFs. Au cours de la croissance d'un NF, si la longueur de diffusion est plus petite que la longueur du NF, les adatoms peuvent nucléer sur les facettes du NF et ainsi augmenter son diamètre. Pour diminuer cette longueur de diffusion et donc favoriser cette croissance radiale, une possibilité est d'abaisser la température de croissance qui a conduit à la croissance axiale du NF. C'est cette procédure qui a été appliquée pour réaliser une série d'échantillons de NFs de diamètre croissant.

#### 3.3.1 Procédure de croissance

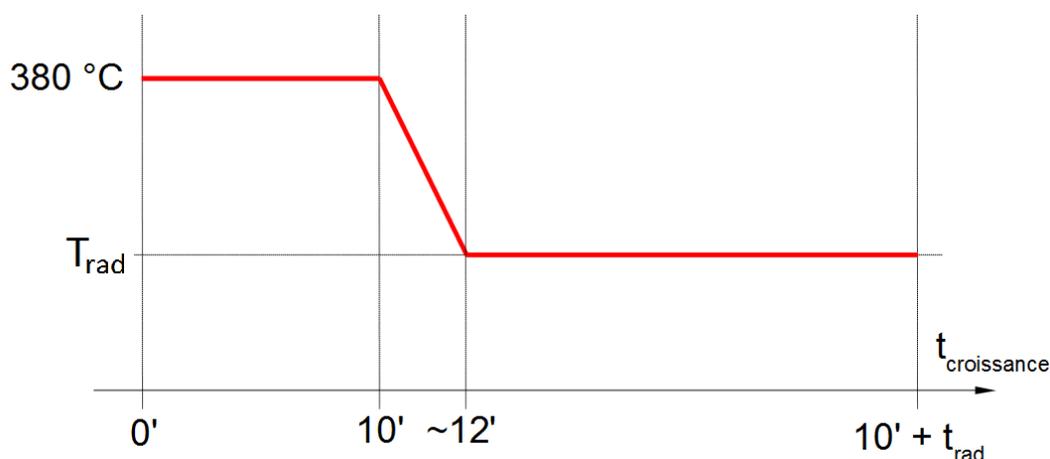


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de la procédure de croissance de NFs pour privilégier la croissance radiale.

La procédure de croissance est schématisée sur la Figure 3.5. Après la croissance axiale de 10 mn à 380°C (et un rapport  $P_V/P_{III} = 20$ ), la température est abaissée jusqu'à  $T_{rad}$  pour promouvoir la croissance radiale par rapport à la croissance axiale. Une première série d'échantillons a été réalisée avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$ . Une deuxième série d'échantillons a été réalisée avec  $T_{rad} = 340^\circ\text{C}$ .

La Figure 3.6 rassemble les images MEB des NFs obtenus avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$  pour  $t_{rad} = 0, 5, 10, 20$  et 30 mn. Ces échantillons sont notés NFR-320-0 à NFR-320-30. La Figure 3.9 montre les images MEB des NFs obtenus avec  $T_{rad} = 340^\circ\text{C}$  et pour  $t_{rad} = 20$  et 40 mn. Ces échantillons sont notés NFR-340-20 et NFR340-40. La Figure 3.7 montre l'évolution du diamètre et de la longueur des NFs (mesurés à partir des images MEB) de ces échantillons en fonction du temps de croissance radiale. Le point en  $t_{rad} = -10\text{mn}$  représente le diamètre des gouttelettes observées au sommet des piédestaux en début de croissance. Notons enfin que pour les NFs avec cristallite (obtenus avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$ ), la longueur des NFs est mesurée du pied des NFs à l'interface NF/cristallite.

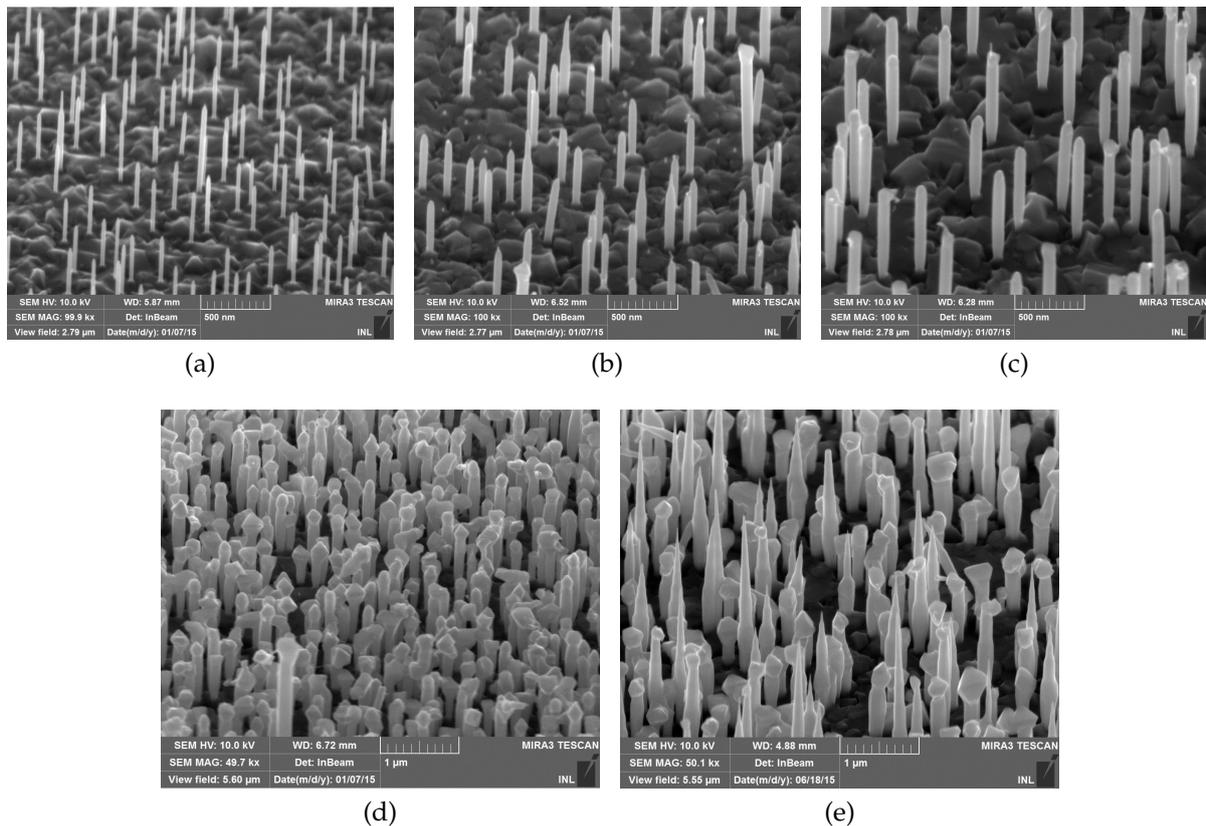


FIGURE 3.6 – Images MEB inclinées à  $45^\circ$  des NFs obtenus avec une croissance radiale effectuée à  $320^\circ\text{C}$  pendant  $t_{rad}$  égal à : a) 0 mn, b) 5 mn, c) 10 mn, d) 20 mn et e) 30 mn.

Avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$ , comme nous venons de l'évoquer, les images MEB montrent que les gouttelettes ont cristallisé au sommet des NFs. Les cristallites deviennent particulièrement visibles à partir de  $t_{rad} = 10$  mn (Figure 3.6c à 3.6c). On notera que pour l'échantillon réalisé avec  $t_{rad} = 30$  mn (Figure 3.6e), le catalyseur n'a pas cristallisé pour tous les NFs, sans doute en raison d'une température légèrement supérieure à  $320^\circ\text{C}$ , ne conduisant pas à une cristallisation de l'ensemble des gouttelettes de catalyseur. Les

NFs adoptent une morphologie en aiguille caractéristique des NFs dont la longueur devient supérieure à la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes de ces NFs.

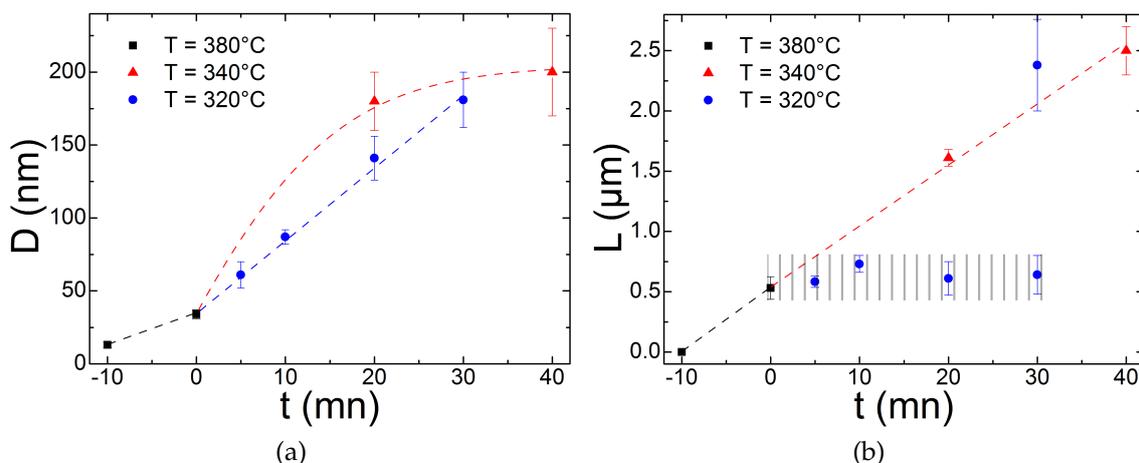


FIGURE 3.7 – a) Diamètre et b) Longueur des NFs en fonction du temps de croissance radiale  $t_{rad}$  avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$  et  $340^\circ\text{C}$ . Le point à  $t_{rad} = -10$  mn sur la courbe relative au diamètre représente le diamètre des gouttelettes de catalyseur (cf Chapitre 2). Les deux valeurs de longueur à  $t_{rad} = 30$  mn et  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$  dénotent la double distribution en morphologie des NFs. Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil.

La cristallisation du catalyseur est censée assurer l'arrêt de la croissance axiale et donc promouvoir la croissance radiale. Cependant, bien que la Figure 3.7b (en bleu) montre une forte diminution de la croissance axiale, d'environ  $50$  nm/mn à  $4$  nm/mn, celle-ci ne semble donc pas réellement stoppée. Une explication serait que la croissance des NFs soit toujours catalysée, mais en mode VSS (vapeur-solide-solide) [23, 24, 25]. La croissance serait alors bien plus lente mais toujours présente. Cette hypothèse est renforcée par des observations TEM qui montrent une faible croissance là où le catalyseur est visible (Figure 3.8a).

Malgré cela, la rupture de pente observée sur la Figure 3.7a (courbe noire à bleu) relative au diamètre des NFs montre qu'au cours de cette deuxième phase (à partir de  $t_{rad} = 0$ ), la croissance radiale a effectivement été promue : la vitesse radiale est ainsi passée d'environ  $2$  nm/mn à  $5$  nm/s. Le diamètre a donc augmenté de manière significative pour atteindre  $180$  nm au bout de  $30$  mn de croissance radiale à  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$ . On observera cependant que cette procédure conduit à la croissance d'une cristallite d'InP dont les propriétés cristallographiques ne sont pas optimales (Figure 3.8b), ce qui peut donc dégrader les propriétés optiques de l'ensemble de NFs et être préjudiciable à l'étude des NFs d'InP Wz.

Avec  $T_{rad} = 340^\circ\text{C}$  (Figure 3.9), les cristallites sont absentes au sommet des NFs, et leur longueur continue d'augmenter de la même manière avec le temps que lors des 10 premières minutes de croissance à  $T_c = 380^\circ\text{C}$ . Les gouttelettes de catalyseur n'ont donc pas cristallisé et la croissance axiale s'est poursuivie normalement. Cependant, là où l'on pourrait s'attendre à une diminution de la croissance radiale par rapport à la série à  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$ , la Figure 3.7a, relative au diamètre des NFs, montre que celle-ci

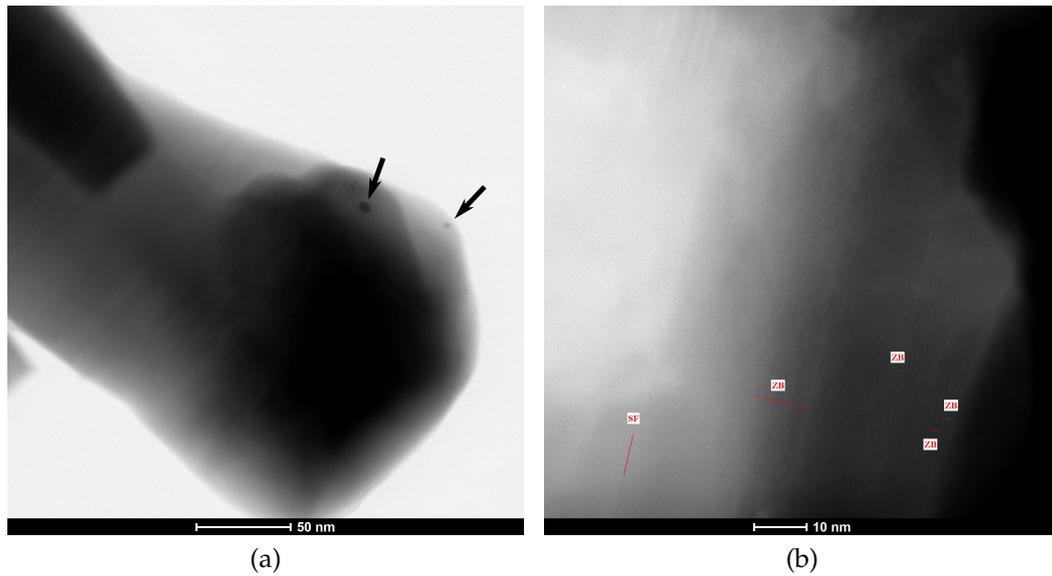


FIGURE 3.8 – a) Image TEM montrant le basculement de la gouttelette de catalyseur sur certaines cristallites, avec poursuite d’une croissance lente. b) Image HRTEM mettant en évidence un mélange de phases cristallines au sommet d’un NF.

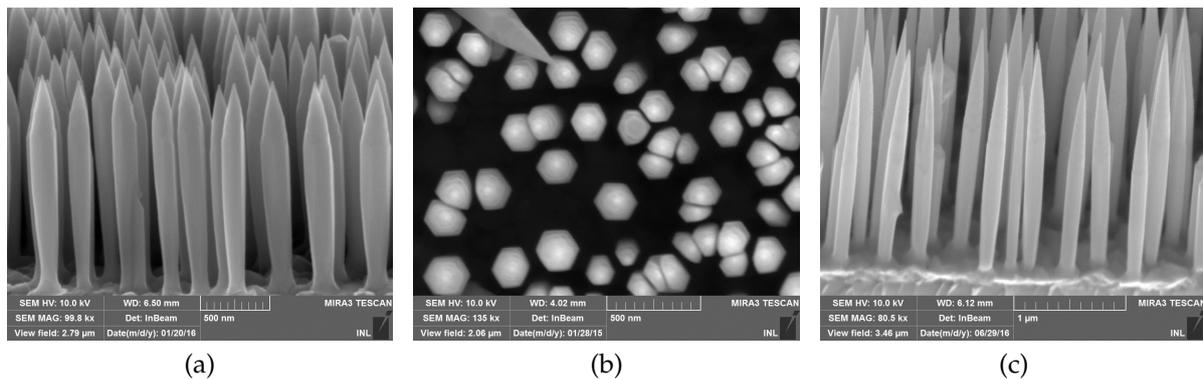


FIGURE 3.9 – Images MEB des NFs obtenus avec une croissance radiale à 340°C pendant  $t_{rad}$  égal à : a) et b) 20 mn (respectivement incliné à 20° et en vue de dessus), c) 40 mn (incliné à 20°).

reste équivalente. Des diamètres de 180 à 200 nm sont ainsi obtenus pour des trad de 20 à 40 mn. Pour expliquer cela, on peut faire l’hypothèse que, le catalyseur n’étant pas cristallisé, la force motrice à la diffusion des adatoms vers les gouttelettes est toujours présente, mais que leur longueur de diffusion étant trop faible, ils nucléent massivement sur les facettes des NFs.

Une autre caractéristique des NFs obtenus avec  $T_{rad} = 340^\circ\text{C}$  est leur forme “conique inversée”, avec un diamètre qui augmente jusqu’à atteindre son maximum aux 2/3 de la hauteur des NFs. Un phénomène d’ombrage lié à la forte densité des NFs ( $> 20 \text{ NFs}/\mu\text{m}^2$ ) peut être avancé pour expliquer cette forme conique inversée, comme cela a déjà été évoqué dans de nombreux travaux [26, 27]. L’image en vue plane (Figure 3.9b) de ces NFs montre également les limitations de la croissance radiale relative à la forte densité des NFs qui conduit à des sections hexagonales déformées lorsque les NFs sont trop proches. Lorsque les NFs sont suffisamment isolés, une section hexagonale

parfaite est obtenue.

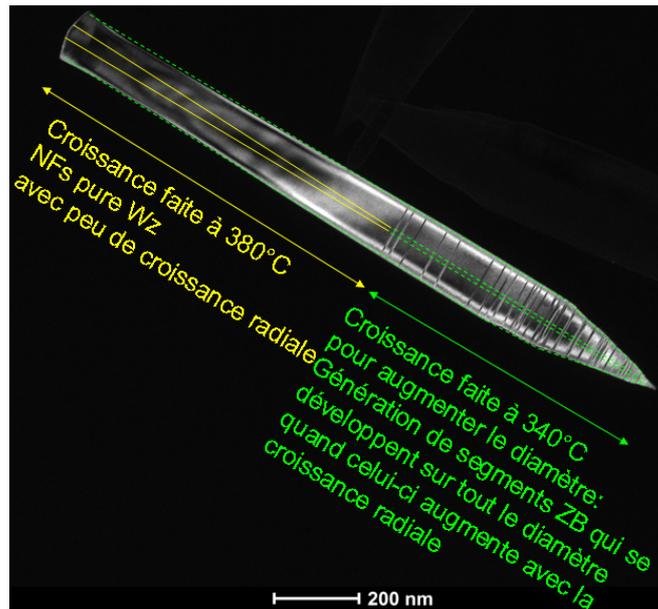


FIGURE 3.10 – Image TEM d'un NF de l'échantillon NFR-340-20 avec le contraste renforcé pour les différentes phases.

La Figure 3.10 est une image TEM d'un NF de cet échantillon, mettant en évidence deux zones : 1 - une première zone d'environ  $1 \mu\text{m}$  depuis le pied du NF, pure Wz, issue de la croissance à  $380^\circ\text{C}$ , et 2 - une seconde zone jusqu'au sommet du NF avec quelques segments cubiques et fautes d'empilement qui s'étendent sur tout le diamètre. L'origine de ces défauts est liée à la croissance réalisée à  $340^\circ\text{C}$  sans que la croissance axiale n'ait été stoppée et conduisant donc à une structure Wz défectueuse [28].

Finalement, la marge de manœuvre est ici suffisante en ce qui concerne la croissance radiale d'InP, du moins pour l'objectif développé dans la deuxième section, avec un diamètre de  $150 \text{ nm}$  atteint pour des NFs sans cristallite dès  $20 \text{ mn}$  de croissance radiale à  $T_{rad} = 340^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2 Photoluminescence des NFs d'InP en fonction des conditions de croissance radiale

Pour évaluer les propriétés optiques des NFs d'InP après la croissance radiale, des études de PL ont été conduites sur les échantillons réalisés avec les différentes conditions de croissance radiale.

#### PL à 11 K

La Figure 3.11 présente la PL à 11 K des NFs réalisés avec  $T_{rad} = 320^\circ\text{C}$  et avec  $t_{rad} = 0 \text{ mn}$  à  $20 \text{ mn}$ . Plusieurs remarques peuvent être faites :

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI015/these.pdf>  
© [A. Mave], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

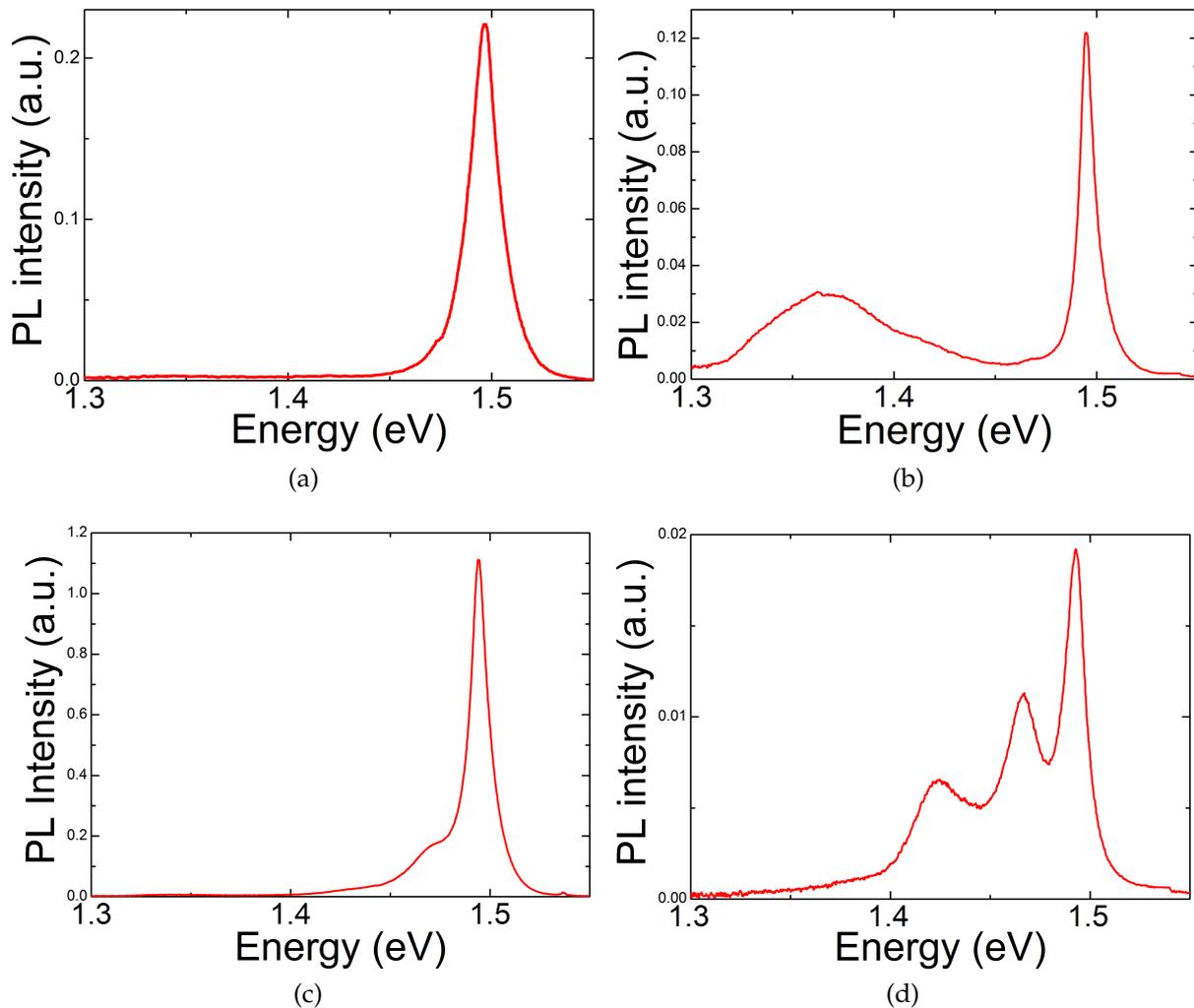


FIGURE 3.11 – Spectres de PL à 11 K des échantillons réalisés avec  $T_{rad} = 320^{\circ}\text{C}$  et  $t_{rad}$  = a) 0 mn, b) 5 mn, c) 10 mn et d) 20 mn.

1 - Le pic attribué précédemment à la phase Wz (voisin de 1,49 eV) se trouve légèrement décalé vers les hautes énergies, à 1,497 eV, pour l'échantillon où la croissance radiale est la plus courte (NFR-320-0), soit présentant les NFs de plus petit diamètre. Ce même pic se situe à 1,492 eV pour l'échantillon où la croissance radiale est la plus longue (NFR-320-20). Le décalage observé peut être attribué à un faible confinement quantique radial dans le cas de NFs de petit diamètre (environ 35 nm), confinement qui disparaît avec le développement de la croissance radiale, comme observé au Chapitre 2. Cela s'accompagne d'un affinement du pic, dont la largeur à mi-hauteur passe de 17 meV à 9 meV.

2 - D'autres contributions apparaissent au cours de la croissance. Une distinction est à effectuer entre la bande très large à 1,37 eV qui présente une intensité importante uniquement à  $t_{rad} = 5$  mn, et les pics qui apparaissent vers 1,42 eV et 1,47 eV, ce dernier étant presque aussi fin que le pic de l'InP Wz. La bande à 1,37 eV est à rapprocher de ce qui a été observé au Chapitre 2, pour ce qui a été attribué à des impuretés dans la partie ZB de la couche 2D/3D. La raison pour laquelle cette contribution est aussi visible pour l'échantillon NFR-320-5 peut être due, d'une part, à la croissance supplémentaire de

cette couche effectuée à plus basse température, et d'autre part, à un faible facteur de remplissage des NFs d'InP (produit de la densité des NFs par leur section transversale moyenne) sur cet échantillon. Il est en effet voisin de 1%, alors qu'il est proche de 5 et 15% respectivement pour les échantillons NFR-320-10 et NFR-320-20. Il est également voisin de 1% pour l'échantillon NFR-320-0, mais il n'y a pas encore eu de croissance de la couche 2D/3D à 320°C.

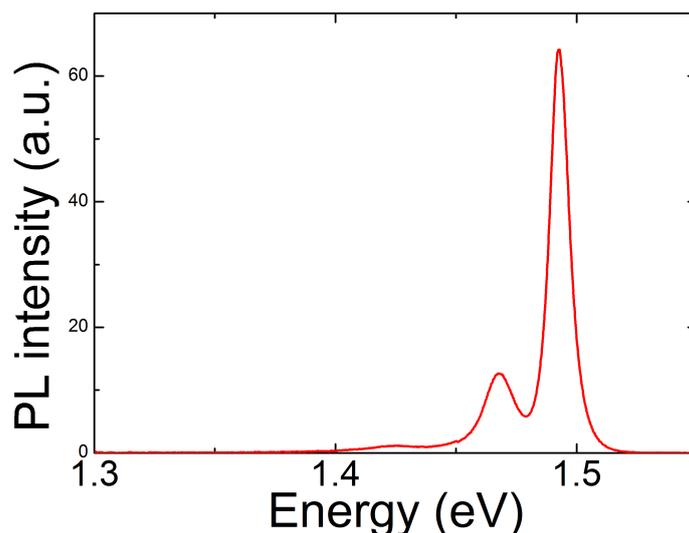


FIGURE 3.12 – Spectre de PL à 11 K de l'échantillon réalisé avec  $T_{rad} = 340^{\circ}\text{C}$  et  $t_{rad} = 20$  mn.

Pour les pics à 1,42 eV et 1,47 eV, leur intensité augmente progressivement par rapport au pic de l'InP Wz. En comparaison, ces contributions sont beaucoup plus faibles pour l'échantillon NFR-340-20 par rapport au NFR-320-20 (Figure 3.12). Cela est mis en relation avec l'évolution du sommet des NFs dans le cas de la croissance à 320°C.

Le comportement et l'énergie du pic à 1,47 eV correspondent à ce qui a déjà été observé au Chapitre 2 pour les NFs d'InP à  $t_G = 600$  s. L'origine de ce pic a été attribuée à une transition de type II associée à des alternances ZB/Wz présentes soit dans les piédestaux soit dans les cristallites en bout de NFs.

Le pic à 1,42 eV pourrait être attribué à l'InP en phase ZB qui est présent dans la couche 2D/3D.

En ce qui concerne les intensités intégrées de l'émission qui est attribuée aux NFs, une tentative de corrélation avec le volume équivalent de NFs, estimé à partir des images MEB, est reportée sur la Figure 3.13. Seul l'échantillon NFR-320-20 s'éloigne anormalement d'une tendance d'évolution linéaire. Encore une fois l'explication peut résider dans la présence des cristallites de mauvaise qualité cristalline. L'excitation étant réalisée par le dessus, une partie significative du laser peut en effet être absorbée par ces structures.

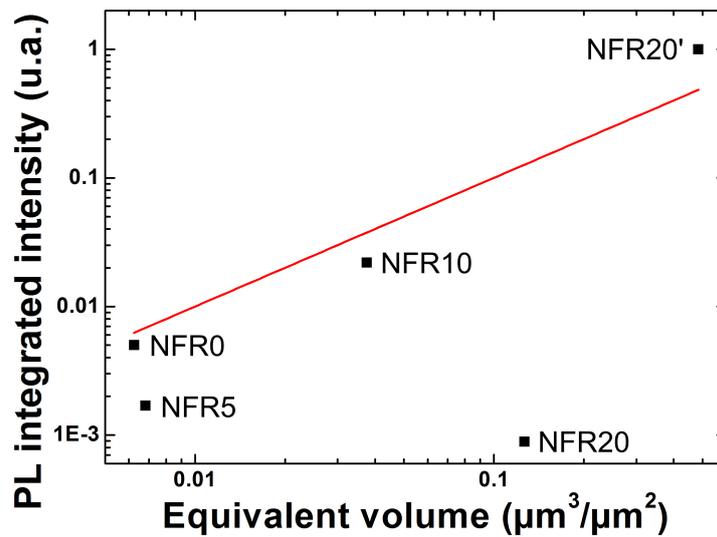


FIGURE 3.13 – Intensité intégrée de l'émission à 10 K attribuée aux NFs d'InP, en fonction du volume équivalent de ces NFs estimé à partir des images MEB. La droite rouge d'équation  $y = x$  est un guide pour l'œil.

### PL à 300 K

Une étude de la PL à 300 K (Figure 3.14) a également été effectuée pour constater d'éventuelles évolutions avec l'augmentation du diamètre.

Trois composantes principales sont observées respectivement à 1,35, 1,42 et 1,455 eV. On observe aussi que l'intensité de la composante à 1,42 eV devient prédominante avec l'augmentation du diamètre.

La bande à 1,35 eV est proche de l'émission de la phase ZB à température ambiante [29, 30], ce qui montrerait la présence de cette phase pour tout  $t_{rad}$ , soit avant même l'apparition des cristallites. Une étude en fonction de la température semble confirmer cela, avec une évolution de l'énergie d'émission voisine du modèle de Varshni avec les paramètres reportés pour l'InP ZB dans [29]. De fait, nous avons déjà constaté que cette phase était présente dans la couche 2D/3D (voir Chapitre 2).

Les pics à 1,42 eV et le pic à 1,455 eV correspondent respectivement à la bande A et à la bande B de la Wz, comme nous l'avons déjà décrit dans la partie précédente.

L'intensité de la bande B semble diminuer par rapport à celle de la bande A avec l'augmentation du diamètre des NFs, même si les pics sont difficilement résolus pour les petits diamètres en raison de la présence de l'importante bande située à 1,35 eV. Cette évolution pourrait s'expliquer par une densité de porteurs moins importante dans le cas d'un grand volume d'InP Wz excité. Tedeschi *et al.* [31] expliquent cela par une thermalisation des porteurs peu effective dans les NFs de petit diamètre, cette énergie thermique supplémentaire permettant de peupler les bandes supérieures.

En ce qui concerne la diminution de l'intensité de PL avec l'augmentation de la température, aucune tendance n'est dégagée avec l'augmentation du diamètre des NFs. Cette diminution oscille entre deux et trois ordres de grandeur lors du passage de 14

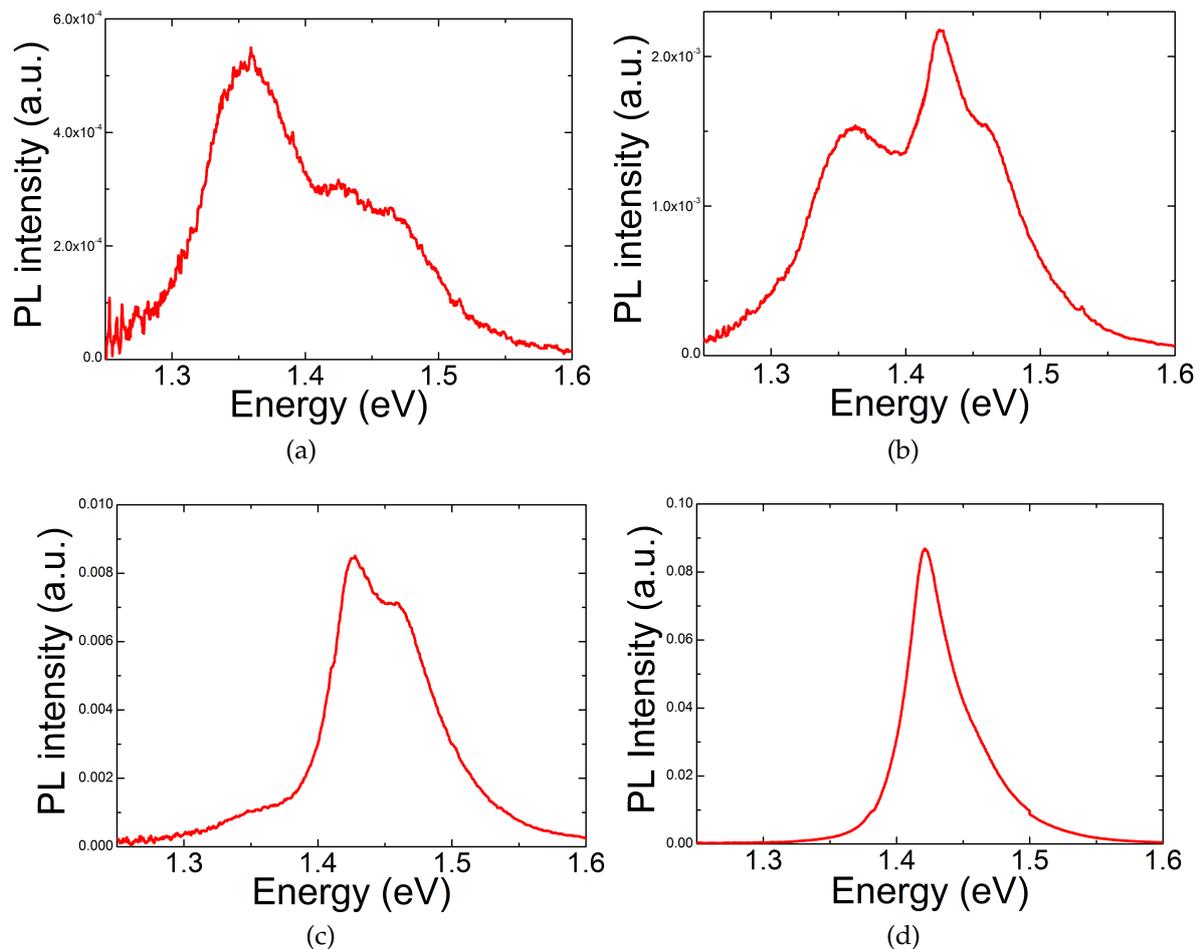


FIGURE 3.14 – Spectres de PL à 300 K des échantillons : a) NFR-320-0, b) NFR-320-5, c) NFR-320-10 et d) NFR-340-20.

K à 300 K. La diminution du rapport surface/volume ne semble donc pas améliorer l'efficacité de ces NFs. Notons, pour conclure, que la forte intensité de PL, même à température ambiante, de l'échantillon NFR-340-20 a permis de réaliser les études en pression envisagées des NFs d'InP en phase Wz.

## 3.4 Caractérisation optique des NFs d'InP Wz sous pression

### 3.4.1 Dispositif expérimental

L'échantillon utilisé est celui pour lequel le diamètre le plus élevé a été obtenu ( $D = 180$  nm), tout en conservant une relativement bonne qualité structurale et avec un aspect d'aiguille peu prononcé, soit le NFR-340-20. La pression est appliquée par une cellule à enclume de diamants (Figure 3.15), comportant des diamants de faible fluorescence, et avec un culet de  $350 \mu\text{m}$ . Les NFs sont détachés mécaniquement du substrat et dispersés dans un milieu transmetteur composé d'un mélange 4 :1 méthanol-éthanol pour obtenir une pression hydrostatique, le tout inséré dans un joint en acier inoxy-

dable avec un rubis permettant la calibration de l'expérience.

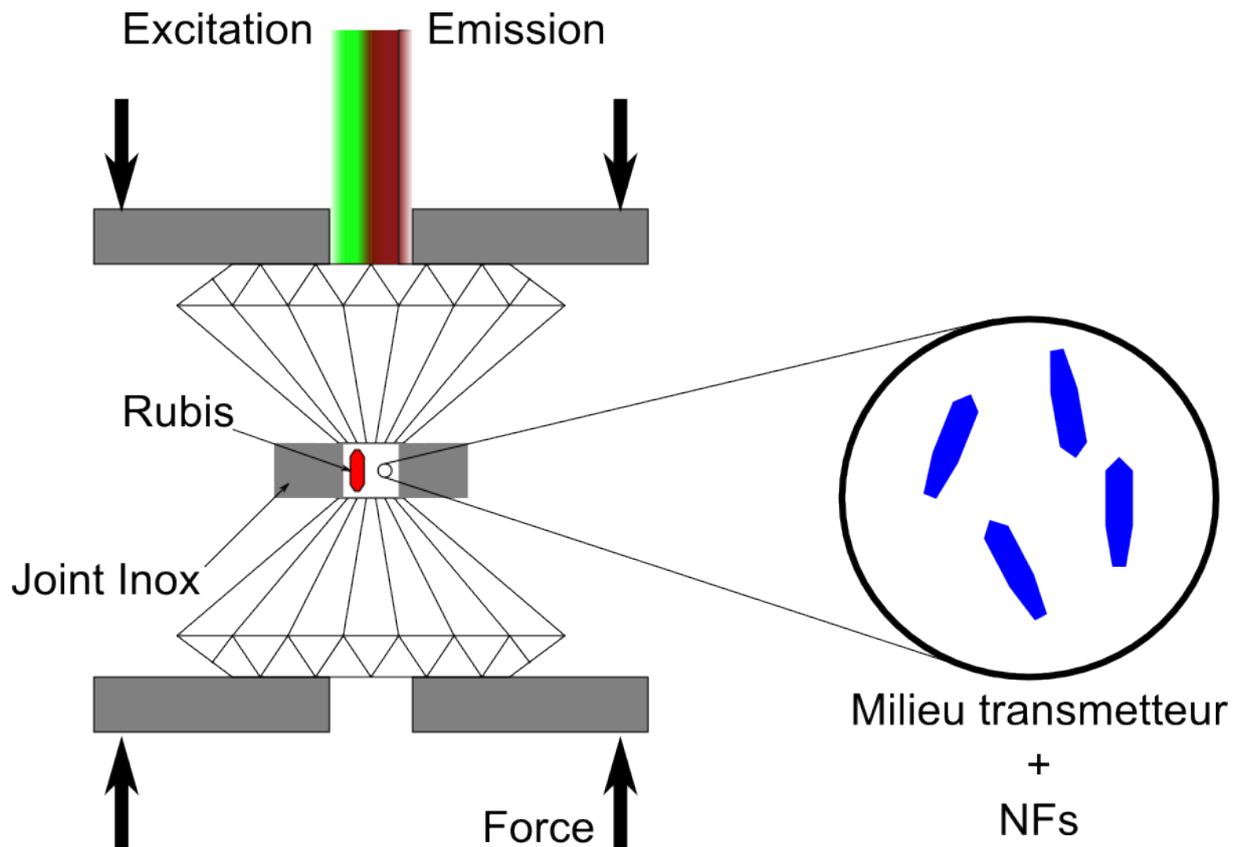


FIGURE 3.15 – Dispositif de mesure de PL en fonction de la pression appliquée par une cellule à enclume de diamants. Les NFS sont dispersés dans un milieu transmetteur avec un rubis servant de référence.

Les études de PL sont effectuées avec le même dispositif que précédemment, avec une puissance du laser de 50 mW. Pour améliorer le rapport signal sur bruit (SNR) au maximum, une première étude est effectuée avec le rubis de calibration, puis il est retiré pour éliminer son signal. La calibration est alors réalisée grâce à la première étude.

### 3.4.2 Détermination expérimentale des coefficients de pression

La dépendance en pression de la largeur de bande a été étudiée dans la plage 0-3 GPa (Figure 3.16). La position du pic d'émission de la bande A, déterminée par le maximum du spectre, n'a pu être résolue au delà de 3 GPa en raison du faible SNR dû à la diminution d'intensité du pic avec la pression. L'émission de la bande B se résumant à un épaulement, sa position est quant à elle approximée par le point d'inflexion, déterminé grâce à la dérivée seconde du spectre. Le décalage de ces positions en fonction de la pression est reporté sur la Figure 3.16b.

L'évolution de l'émission avec la pression a été modélisée par l'équation suivante :

$$E = E_0 + \alpha P + \beta P^2 \quad (3.3)$$

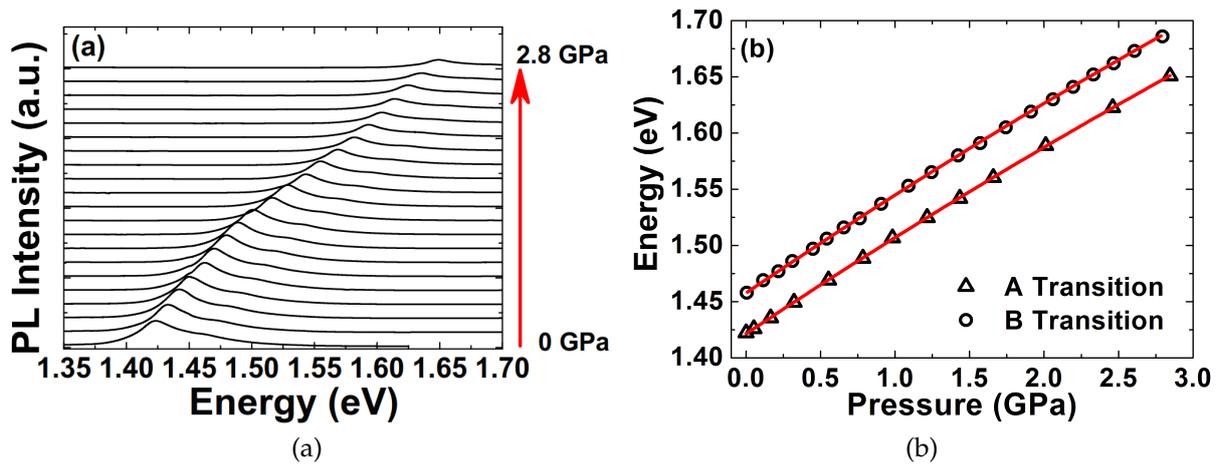


FIGURE 3.16 – a) Spectres de PL de l'échantillon NFR-340-20 soumis à une pression de 0 à 3 GPa. b) Ajustement d'un polynôme de second degré en pression aux énergies d'émission des bandes A (triangles) et B (cercles) relevées sur a).

Les coefficients linéaires de pression obtenus ainsi valent respectivement  $\alpha_A = 88,2 \pm 0,5$  meV/GPa et  $\alpha_B = 89,3 \pm 0,5$  meV/GPa pour les bandes A et B, et le coefficient quadratique, identique pour les deux transitions,  $\beta = -2,7 \pm 0,2$  meV/GPa<sup>2</sup>. La présence de ce dernier coefficient peut s'expliquer par des non linéarités du module élastique du matériau massif. Dans la littérature, des valeurs de  $\alpha_A$  allant de 75 à 84 meV/GPa, et de  $\beta$  allant de -1,2 à -1,8 meV/GPa<sup>2</sup> sont recensées pour la bande interdite de l'InP ZB [32, 33], ce qui montre que le coefficient  $\alpha_A$  relatif à la bande interdite est environ 10% plus grand dans la phase Wz que dans la ZB. Ce résultat est en accord avec les différences obtenues entre les valeurs théoriques évaluées pour les nitrures en phase Wz et ZB [34], qui s'élèvent à quelques à quelques meV/GPa (soit environ 6% de différence pour le GaN, et 17% pour l'InN). Cette différence est expliquée par des degrés de liberté supplémentaires pour la phase Wz : le rapport des paramètres de maille  $c/a$  ainsi que le paramètre interne  $u$  qui représente la position relative de deux sous réseaux hexagonaux compacts [35].

### 3.4.3 Détermination théorique des coefficients de pression

#### Écriture des $\alpha$

Pour valider l'approche expérimentale, des valeurs théoriques de  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  peuvent être calculées à partir des coefficients élastiques  $C_{ij}$  et des potentiels de déformation  $a_{cz}$ ,  $a_{ct}$  et  $D_i$ .

En effet, pour une pression hydrostatique  $P$ , la contrainte dans un matériau en phase Wz s'écrit :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}P \quad (3.4)$$

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{\epsilon_{\perp}}{2} = -\frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}P \quad (3.5)$$

Ensuite, avec l'hypothèse d'une interaction spin-orbite isotrope et indépendante de la contrainte, les énergies des transitions A, B et C s'écrivent, en fonction de  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{\perp}$  [36, 37] :

$$E_A = E_A^0 + (a_{cz} - D_1 - D_3)\epsilon_{zz} + (a_{ct} - D_2 - D_4)\epsilon_{\perp} \quad (3.6)$$

$$E_B = E_B^0 + (a_{cz} - D_1 - \Delta_+ D_3)\epsilon_{zz} + (a_{ct} - D_2 - \Delta_+ D_4)\epsilon_{\perp} \quad (3.7)$$

$$E_C = E_C^0 + (a_{cz} - D_1 - \Delta_- D_3)\epsilon_{zz} + (a_{ct} - D_2 - \Delta_- D_4)\epsilon_{\perp} \quad (3.8)$$

où les coefficients  $\Delta_{\pm}$  sont donnés par :

$$\Delta_{\pm} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \left[ 1 + 8 \left( \frac{\Delta_3}{\Delta_1 - \Delta_2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

avec  $\Delta_1$  la séparation due au champ cristallin, et  $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{SO}/3$ , où  $\Delta_{SO}$  est l'énergie de couplage spin-orbite. Les valeurs expérimentales rapportées dans [28],  $\Delta_1 = 0,145eV$  et  $\Delta_1 = 0,025eV$ , donnent ici  $\Delta_+ = 0,931$ .

Ainsi avec les équations 3.4 et 3.6, et par identification avec l'équation 3.3, les coefficients linéaires de pression s'écrivent :

$$\alpha_A = \frac{2(a_{ct} - D_2 - D_4)(C_{33} - C_{13}) - (a_{cz} - D_1 - D_3)(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (3.10)$$

$$\alpha_B = \frac{2(a_{ct} - D_2 - \Delta_+ D_4)(C_{33} - C_{13}) - (a_{cz} - D_1 - \Delta_+ D_3)(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (3.11)$$

### Approximation quasi-cubique

Une approche classique, avec la méconnaissance des paramètres pour les matériaux en phase Wz, consiste à les estimer à partir de ceux de la phase ZB grâce à l'approximation quasi-cubique. Cette méthode permet d'obtenir l'hamiltonien hexagonal par des rotations du réseau cristallin de la phase ZB, en négligeant les variations d'interactions entre les atomes du réseau au delà des deuxièmes voisins.

Une conséquence directe de l'approximation quasi-cubique, qui stipule l'isotropie de la contrainte ( $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$ ) et  $D_3 = -2D_4$ , est qu'il existe une dépendance identique des bandes A et B en fonction de la pression, soit  $\alpha_A = \alpha_B$ .

Avec les potentiels de déformation et les coefficients élastiques rassemblés respectivement dans les Tableau 3.1 et 3.2, on obtient  $\alpha_A = 76$  meV/GPa. Cette valeur du coefficient linéaire de pression, calculée à partir des coefficients élastiques et des potentiels de déformation obtenus par l'approximation quasi-cubique, est environ 14% plus faible que celle mesurée expérimentalement, et est proche des valeurs expérimentales de l'InP ZB.

### Méthodes *ab initio*

Pour les coefficients élastiques, ce sont les valeurs obtenues par Hajlaoui *et al.* [4] avec l'approximation de la densité locale (LDA) qui sont utilisées. Pour ce qui concerne les potentiels de déformation, ce sont les trois lots de paramètres du Tableau 3.1, publiés dans [4] qui sont utilisés. Ils ont été obtenus grâce à trois méthodes de calcul *ab initio* : la théorie de la fonctionnelle de la densité de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE), l'approximation du gradient généralisée avec la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), et l'approximation  $G_0W_0$ .

Les valeurs théoriques extraites ainsi des coefficients linéaires de pression sont rassemblées dans le Tableau 3.3, et comparées avec celles obtenues par approximation quasi-cubique.

	exp.	PBE	GW	HSE	Appro. quasi-cubique
$\alpha_A$ (meV/GPa)	$88,2 \pm 0,5$	80,3	86,4	88,7	76
$\alpha_B$ (meV/GPa)	$89,3 \pm 0,5$	80,6	86,8	89	76
$\alpha_C$ (meV/GPa)		84,9	91	93,4	76

TABLEAU 3.3 – Valeurs expérimentales des coefficients linéaires de pression des bandes A et B, comparées aux calculs théoriques.

La cohérence entre les résultats expérimentaux et les paramètres obtenus par les méthodes LDA et HSE montre la pertinence de ces modèles, et met ainsi en évidence les limites de l'approximation quasi-cubique pour les paramètres de l'InP Wz : cette étude indique que l'approximation quasi-cubique telle qu'elle est décrite dans [5] ne fournit pas des potentiels de déformation valables pour la phase Wz, et confirme que d'autres travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, doivent être conduits pour explorer de façon exhaustive les paramètres des différents matériaux III-V sous cette phase.

### 3.4.4 Détermination du potentiel effectif de déformation hydrostatique

Une autre procédure d'analyse permet d'accéder au potentiel effectif de déformation hydrostatique. En effet, la variation de la largeur de la bande interdite peut être reliée à la modification du volume du matériau par la relation [38] :

$$E = E_0 + a \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) \quad (3.12)$$

par ce potentiel effectif  $a$ . Le terme *effectif* renvoie au fait que la contrainte au sein d'un matériau en phase Wz n'est pas parfaitement isotrope sous une pression hydrostatique. La modification du volume en fonction de la pression est quant à elle définie par l'équation d'état de Murnaghan :

$$P = \frac{B}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.13)$$

où  $B$  est le module d'élasticité de l'InP Wz et  $B'$  sa dérivée par rapport à la pression. Le module d'élasticité peut être calculé en utilisant la relation :

$$B = \frac{C_{33}[C_{11} + C_{12}] - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.14)$$

ce qui donne une valeur de 69 GPa. Ainsi, les potentiels effectifs  $a_A = -6,12 \pm 0,04$  eV et  $a_B = -6,2 \pm 0,04$  eV sont obtenus respectivement pour les transitions A et B. De plus, les ajustements aux points expérimentaux permettent de déduire des valeurs de la dérivée du module d'élasticité :  $B'_A = 6,0 \pm 0,4$  et  $B'_B = 6,1 \pm 0,4$ . Ces valeurs peuvent être comparées à celle connues pour l'InP ZB, -6,6 eV pour le potentiel de déformation hydrostatique [29] et entre 4 et 4,6 pour  $B'$ [39, 40]. À nouveau, le comportement de la phase Wz dévie significativement de celui de la phase ZB, ce qui invalide encore une fois toute approximation directe des paramètres de la phase Wz à partir de ceux de la phase ZB. Cette fois-ci, cependant, l'approximation quasi-cubique donne un module d'élasticité assez proche de celui de la phase Wz, d'une valeur de 71 GPa, ce qui va donner, par exemple, un potentiel effectif d'environ 6,3 eV et un  $B'$  de 6,1 eV, soit des déviations inférieures à 3%.

Enfin, contrairement au coefficient linéaire de pression, le potentiel de déformation de la phase Wz est plus petit que celui de la phase ZB. Ceci pourrait s'expliquer par les différences du module d'élasticité et de sa dérivée entre les phases Wz et ZB.

### 3.4.5 Mécanisme de perte d'intensité de PL

Nous avons étudié l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la pression (Figure 3.17a).

L'intensité commence à décroître au-delà de 0,5 GPa. Une telle décroissance a déjà été reportée pour l'InP [33] et le GaAs [41] massif en phase ZB, mais à plus haute pression (au-dessus de 6 GPa pour l'InP et 3 GPa pour le GaAs). En phase ZB, ce phénomène s'explique généralement par le croisement des minima des bandes de conduction  $\Gamma$  et  $X$  avec l'augmentation de la pression, ce qui entraîne le transfert d'électrons de la vallée  $\Gamma$  vers la vallée  $X$ . La quantité de porteurs dans la bande  $\Gamma$  décroît comme  $e^{-\Delta E(P)/kT}$  où  $\Delta E(P)$  est l'espacement entre les minima des bandes  $\Gamma$  et  $X$ . Le transfert d'électrons d'une transition directe et radiative vers une transition indirecte va entraîner une forte réduction de la PL.

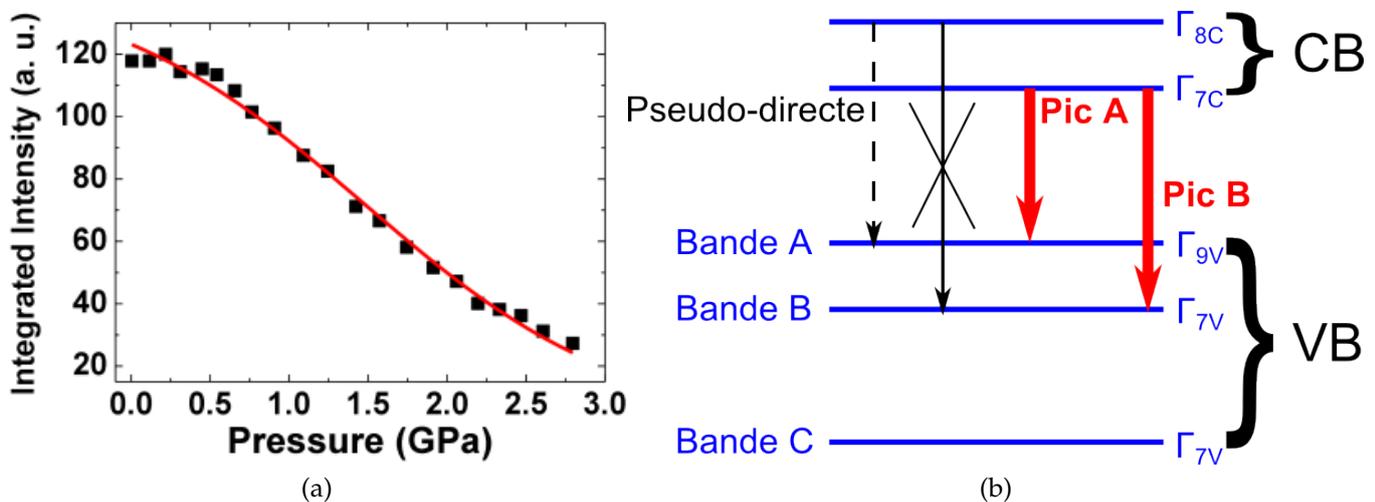


FIGURE 3.17 – a) Dépendance de l'intensité intégrée de PL avec la pression. b) Représentation schématique des principales bandes de conduction et de valence de l'InP Wz.

La situation est différente pour la structure de bande de la phase Wz. Étant donné que la phase Wz possède 4 atomes/maille, là où la phase ZB n'en a que 2, il y a deux fois plus de bande par point  $k$  dans le cas de la phase Wz. Par conséquent, la structure de bande de la phase Wz présente deux bandes de conduction : l'une possédant une symétrie  $\Gamma_7$ , et l'autre une symétrie  $\Gamma_8$ . Cette seconde bande correspond aux états situés au point  $L$  dans le cas de la phase ZB [3, 6, 7]. Les électrons de symétrie  $\Gamma_7$  peuvent se recombiner avec des trous des bandes A et B, ce qui donne une forte émission de PL compte tenu du caractère direct de la transition. Par contre, la recombinaison des électrons de symétrie  $\Gamma_8$  avec des trous de la bande B est interdite, et celle avec des trous de la bande A est appelée transition pseudo-directe. Ceci peut être mis en relation avec les forces des transitions correspondantes répertoriées par Bechstedt *et al.* [3], qui sont de 8,85 eV pour la transition  $\Gamma_7 \rightarrow A$ , 0,245 eV pour  $\Gamma_8 \rightarrow A$  et 0,016 eV pour  $\Gamma_8 \rightarrow B$ . Toutes ces transitions sont reportées sur la Figure 3.17b.

L'écart entre les bandes A et B est mal connu pour l'InP Wz. Des valeurs théoriques de 0,24 eV et 0,4 eV ont été rapportées respectivement dans [1] et [3], une investigation de la bande de conduction de NFs d'InP Wz fortement dopés  $n$  révèle une valeur de 0,21 eV [42], et des mesures de d'excitation de photoluminescence (PLE) sur des NFs non dopés donnent une valeur de 0,23 eV [43].

La diminution d'intensité est donc supposée être attribuée au transfert d'électrons de la bande  $\Gamma_7$  à la bande  $\Gamma_8$ . La dépendance de l'intensité en pression peut être décrite par l'équation :

$$I(P) = \frac{I_0}{1 + re^{-\Delta E(P)/kT}} \quad (3.15)$$

où l'écart entre les deux bandes  $\Delta E(P)$  peut être décrit linéairement :

$$\Delta E(P) = \Delta E_0 + \zeta P \quad (3.16)$$

Pour modéliser les résultats expérimentaux, l'équation 3.15 est réécrite  $I(P) = I_0/(1 + se^{-\zeta P/kT})$ , avec  $I_0$ ,  $s$  et  $\zeta$  comme paramètres d'accord. Après ajustement, une valeur de  $\zeta \simeq 0,03$  eV/GPa est obtenue. Comme la seconde bande de conduction dans la phase Wz est reliée aux états du point  $L$  de la phase ZB, une valeur approchée de  $\zeta$  peut être tirée de la dépendance en pression des bandes  $\Gamma$  et  $L$  de l'InP ZB. Dans le cas d'une déformation hydrostatique, l'écart énergétique entre les bandes de conduction  $\Gamma$  et  $L$  vaut :

$$E_L^c - E_\Gamma^c = \Delta E_0^c + 3(a_L^c - a_\Gamma^c)\epsilon = \Delta E_0^c - 3\frac{a_L^c - a_\Gamma^c}{C_{11} + 2C_{12}}P \quad (3.17)$$

où  $\Delta E_0^c$  est l'écart énergétique sans contrainte,  $a_L^c$  et  $a_\Gamma^c$  sont les coefficients de pression hydrostatique pour les vallées  $L$  et  $\Gamma$ , et  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont les coefficients élastiques de l'InP ZB [29, 34]. Ainsi  $\zeta$  devrait être de l'ordre de

$$\zeta \simeq -3\frac{a_L^c - a_\Gamma^c}{C_{11} + 2C_{12}} \simeq -0,04 \text{ eV/GPa} \quad (3.18)$$

Cette valeur de pente est de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale, ce qui confirme l'hypothèse d'un transfert d'électron d'une bande à l'autre.

Une autre hypothèse aurait pu impliquer une redistribution des trous entre les bandes A, B et C. Cependant, les variations d'écart énergétique entre les bandes de valence sont de l'ordre de quelques meV/GPa (Tableau 3.3), soit un ordre de grandeur en dessous de la valeur expérimentale de -30 meV/GPa. Ainsi cette hypothèse peut être écartée.

### 3.5 A propos de l'InAs

Nous allons nous intéresser à partir du chapitre suivant aux NFs InAs-InP pour lesquels ce sera l'émission de segments d'InAs contraints, placés au cœur d'un NF d'InP, qui va être étudiée. Les travaux de Hajlaoui *et al.* fournissent également des potentiels de déformation pour l'InAs et les travaux expérimentaux de Zanolli *et al.* [44] vont permettre de confronter ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales. En effet, ces derniers travaux présentent l'étude spectroscopique de NFs cœur InAs-coquille InP en fonction de l'épaisseur de la coquille, soit de la contrainte exercée sur l'InAs (Figure 3.18).

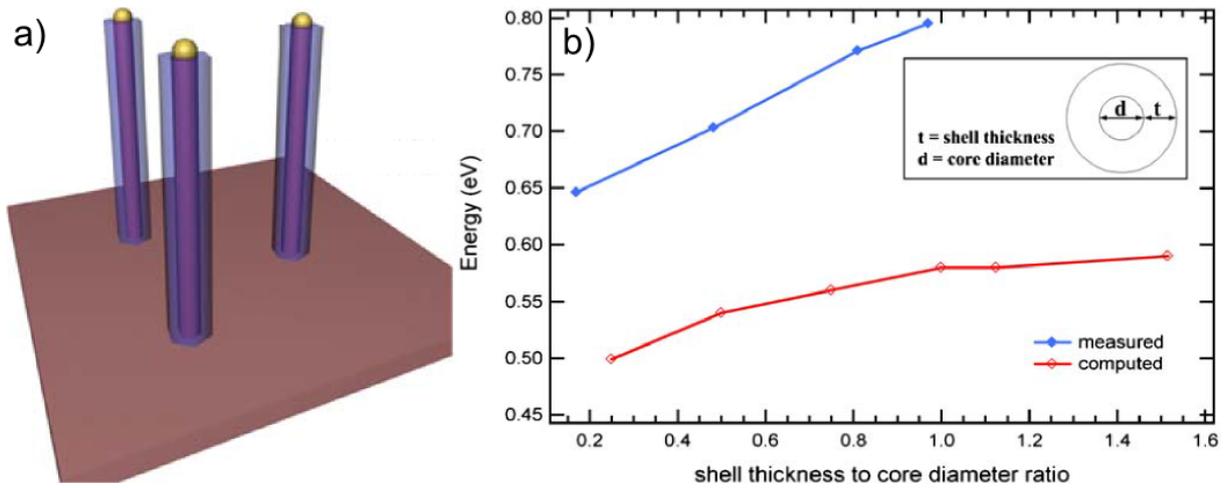


FIGURE 3.18 – a) Représentation schématique des NFs cœur-coquille d'InAs/InP. b) Valeurs de largeur de bande interdite calculées et mesurées en fonction du rapport épaisseur de la coquille d'InP/diamètre du cœur d'InAs [44].

Les spectres de PL des NFs indiquent une émission à environ 0,65 eV pour un cœur d'InAs de 40 nm de diamètre et une coquille d'InP de 10 nm d'épaisseur, et à environ 0,7 eV pour le même cœur d'InAs et une coquille d'InP de 20 nm d'épaisseur. Avec l'équation 3.6 et les formules données par Ferrand et Cibert pour l'évaluation des contraintes dans une hétérostructure cylindrique cœur-coquille [45], nous pouvons en déduire de manière approchée les potentiels de déformation de l'InAs.

Ainsi, la contrainte exercée par dans la coquille s'exprime comme :

$$\epsilon_{zz} = \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} \chi f_{||} \quad (3.19)$$

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{rr} + \epsilon_{\theta\theta} = 2 \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} (f_{\perp} + B_s) \quad (3.20)$$

$$B_s = - \frac{(C_{11} + C_{12})f_{\perp} + C_{13}f_{||}}{(C_{11} - C_{12})[\eta + (1 - \eta)\chi] + C_{11} + C_{12}} \quad (3.21)$$

où  $f_{||}$  et  $f_{\perp}$  sont les désaccords de maille respectivement selon et perpendiculairement à l'axe  $c$ , qui valent tous deux -0,031 pour le couple InAs/InP,  $\eta = (r_c/r_{NF})^2$  est

le rapport entre le rayon du cœur et celui du NF, et  $\chi$  le rapport entre les constantes élastiques des deux matériaux, ici proche de 1,2.

On peut donc factoriser par  $f_{||} (\simeq f_{\perp})$ , et en notant  $B_s = f_{||} B'_s$ , cela donne :

$$E = E^0 + \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} f_{||} [(a_{cz} - D_1 - D_3) + 2(a_{ct} - D_2 - D_4)(1 + B'_s)] \quad (3.22)$$

Pour deux des échantillons étudiés par Zanolli *et al.*, les potentiels de déformation sont respectivement  $E_1 \simeq 0,65$  eV pour  $\eta_1 = 0,44$ , et  $E_2 \simeq 0,7$  eV pour  $\eta_2 = 0,25$ . On remarquera par ailleurs, concernant les valeurs de potentiel estimées à partir des travaux de Hajlaoui *et al.*, que pour ces deux structures cœur-coquille l'influence de  $B'_s$  sur la quantité  $A = (a_{cz} - D_1 - D_3) + 2(a_{ct} - D_2 - D_4)(1 + B'_s)$  est très faible. Nous l'avons donc pris constant et égal à 0,85. Ainsi on obtient  $A \simeq -8,8$  eV.

Avec un calcul de confinement quantique (tel que détaillé dans le chapitre suivant) appliqué à un NF d'InAs de 40 nm de diamètre inclus dans de l'InP, qui indique un décalage d'environ 20 meV, on obtient une largeur de bande non contrainte proche de 0,47 eV, ce qui est conforme aux valeurs recensées jusqu'à maintenant pour l'InAs Wz à 0 K : elle a été mesurée [46] et calculée [47] à  $E_{g,InAs} = 0,461$  eV, et calculée à 0,48 eV dans [1].

Les valeurs de Hajlaoui *et al.* obtenues par la méthode HSE (qui a donné les meilleurs résultats pour l'InP) donnent  $A \simeq -10,1$  eV, ce qui entraîne une surestimation de l'impact de la contrainte de près de 15%. Nous utiliserons donc celles déduites des travaux de Zanolli *et al.*.

### 3.6 Conclusion

Il a été abordé dans cette partie la possibilité de faire évoluer le rapport d'aspect H/D des NFs d'InP grâce à la croissance radiale *in situ*. Si cela va s'avérer insuffisant, par la seule croissance radiale d'InP, pour s'affranchir du confinement diélectrique en vue d'une intégration d'un émetteur aux longueurs d'ondes des télécommunications, le fait de se rapprocher du matériau massif permet de combler certaines lacunes au niveau des connaissances sur l'InP en phase Wz, phase qui n'est accessible à l'heure actuelle que par la morphologie NF pour la plupart des semiconducteurs III-V, hors nitrures. Ainsi l'étude de l'évolution de l'émission, tant en énergie qu'en intensité, en fonction de la pression, permet d'accéder à des paramètres comme les coefficients linéaire de pression, dont les valeurs expérimentales sont en très bon accord avec celles déduites des études théoriques d'Hajlaoui *et al.* [4]. Ceci conforte ces études et notre approche, notamment l'assimilation des NFs au matériau massif dès lors que leur diamètre est suffisamment grand. À l'inverse, l'approximation quasi-cubique montre ici

ses limites avec des difficultés à prédire le comportement de la phase Wz, comparativement aux méthodes de LDA et HSE, pour ce qui est des potentiels de déformation, ce qui se répercute sur les coefficients de pression où des déviations de près de 14% sont constatées. On constate, par contre, que les coefficients élastiques obtenus par l'approximation quasi-cubique dévient finalement assez peu de ceux obtenus par les calculs *ab initio* et que la valeur du potentiel effectif obtenue s'éloigne de moins de 3% de celle obtenue à partir de ces calculs. Enfin, si ces études théoriques sont extrêmement satisfaisantes pour ce qui concerne l'InP Wz, un certain écart avec les valeurs expérimentales est encore constaté pour ce qui concerne l'InAs Wz.

## Bibliographie

- [1] A. De and C. E. Pryor. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase. *Physical Review B*, 81(15) :155210, 2010.
- [2] A. De and C. E. Pryor. Optical dielectric functions of wurtzite III-V semiconductors. *Physical Review B*, 85(12) :125201, 2012.
- [3] F. Bechstedt and A. Belabbes. Structure, energetics, and electronic states of III – V compound polytypes. *Journal of Physics : Condensed Matters*, 25 :273201, 2013.
- [4] C. Hajlaoui, L. Pedesseau, F. Raouafi, F. B. Cheikhlarbi, J. Even, and J. Jancu. First-principles density functional theory study of strained wurtzite InP and InAs. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46 :4–8, 2013.
- [5] Y. M. Sirenko, J. B. Jeon, B. C. Lee, K. W. Kim, and M. A. Littlejohn. Hole scattering and optical transitions in wide-band-gap nitrides : Wurtzite and zinc-blende structures. *Physics Review B*, 55(7) :4360–4375, 1997.
- [6] C. Y. Yeh, S. H. Wei, and A. Zunger. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors. *Physics Review B*, 50(4) :2715–2718, 1994.
- [7] G. Signorello, E. Lortscher, P. A. Khomyakov, S. Karg, D. L. Dheeraj, B. Gotsmann, H. Weman, and H. Riel. Inducing a direct-to-pseudodirect bandgap transition in wurtzite GaAs nanowires with uniaxial stress. *Nature Communications*, 5 :3655, 2014.
- [8] C. L. Dos Santos and P. Piquini. Diameter dependence of mechanical, electronic, and structural properties of InAs and InP nanowires : A first-principles study. *Physical Review B*, 81(7) :1–10, 2010.
- [9] J. Bleuse, J. Claudon, M. Creasey, N. S. Malik, J.-M. Gérard, I. Maksymov, J.-P. Hugonin, and P. Lalanne. Inhibition, enhancement, and control of spontaneous emission in photonic nanowires. *Physical Review Letters*, 106(10) :103601, 2011.
- [10] W. E. Buhro and V. L. Colvin. Semiconductor Nanocrystals : Shape Matters. *Nature materials*, 2 :138–139, 2003.
- [11] M. S. Gudixsen, J. F. Wang, and C. M. Lieber. Size-dependent photoluminescence from single indium phosphide nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(16) :4036–4039, 2002.
- [12] C. Li, W. Guo, Y. Kong, and H. Gao. First-principles study of the dependence of ground-state structural properties on the dimensionality and size of ZnO nanostructures. *Physical Review B*, 76(3) :1–8, 2007.
- [13] J. Li and L. W. Wang. Deformation potentials of CdSe quantum dots. *Applied Physics Letters*, 85(14) :2929–2931, 2004.
- [14] Y. Chen, Q. Gao, Y. Wang, X. An, X. Liao, Y. Wing Mai, H. H. Tan, J. Zou, S. P. Ringer, and C. Jagadish. Determination of Young's Modulus of Ultrathin Nanomaterials. *Nano Letters*, 15(8) :5279–5283, 2015.
- [15] I. R. Shein, V. S. Kiiiko, Y. N. Makurin, M. A. Gorbunova, and A. L. Ivanovskii. Elastic parameters of single-crystal and polycrystalline wurtzite-like oxides BeO and ZnO : Ab initio calculations. *Physics of the Solid State*, 49(6) :1067–1073, 2007.
- [16] C. Hajlaoui, L. Pedesseau, F. Raouafi, F. Ben Cheikh Larbi, J. Even, and J.-M. Jancu. Ab initio calculations of polarization, piezoelectric constants, and elastic constants

- of InAs and InP in the wurtzite phase. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 121(2) :246–249, 2015.
- [17] R. M. Martin. Relation between elastic tensors of Wurtzite and zinc-blende structure materials. *Physical Review B*, 6(12) :4546–4553, 1972.
- [18] J. F. Wager. Native oxide formation and electrical instabilities at the insulator/InP interface. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1(3) :778, 1983.
- [19] G. Hollinger, E. Bergignat, J. Joseph, and Y. Robach. On the nature of oxides on InP-surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films*, 3 :2082–2088, 1985.
- [20] S. Lopez-Moreno and D. Errandonea. Ab initio prediction of pressure-induced structural phase transitions of CrVO 4-type orthophosphates. *Physical Review B*, 86(10) :1–14, 2012.
- [21] M. T. Kim. Influence of substrates on the elastic reaction of films for the microindentation tests. *Thin Film Solid*, 283 :12–16, 1996.
- [22] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny. What is the Young ' s Modulus of Silicon ? *Journal of Electromechanical Systems*, 19(2) :229–238, 2010.
- [23] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nature materials*, 3(10) :677–81, 2004.
- [24] K. A. Dick, K. Deppert, T. Mårtensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert. Failure of the Vapor - Liquid - Solid Mechanism in Au-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires. *Nano Letters*, 5(4) :761–764, 2005.
- [25] M. W. Larsson, J. B. Wagner, M. Wallin, H. Paul, L. E. Froberg, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Strain mapping in free-standing heterostructured wurtzite InAs/InP nanowires. *Nanotechnology*, 18 :015504, 2007.
- [26] L. Rigutti, A. De Luna Bugallo, M. Tchernycheva, G. Jacopin, F. H. Julien, G. Cirlin, G. Patriarche, D. Lucot, L. Travers, and J.-C. Harmand. Si incorporation in InP nanowires grown by Au-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2009 :435451, 2009.
- [27] N. V. Sibirev, M. Tchernycheva, M. A. Timofeeva, J.-C. Harmand, G. E. Cirlin, and V. G. Dubrovskii. Influence of shadow effect on the growth and shape of InAs nanowires. *Journal of Applied Physics*, 111(10) :104317, 2012.
- [28] M. H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Excitonic properties of wurtzite InP nanowires grown on silicon substrate. *Nanotechnology*, 24 :035704, 2013.
- [29] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :5815, 2001.
- [30] K. Li, H. Sun, F. Ren, K. W. Ng, T. T. D. Tran, R. Chen, and C. J. Chang-Hasnain. Tailoring the optical characteristics of microsized InP nanoneedles directly grown on silicon. *Nano Letters*, 14(1) :183–190, 2014.
- [31] D. Tedeschi, M. De Luca, H. A. Fonseka, Q. Gao, F. Mura, H. Hoe, S. Rubini, F. Martelli, C. Jagadish, M. Capizzi, and A. Polimeni. Long-lived Hot Carriers in III-V Nanowires. *Nano Letters*, 16(5) :3085–3093, 2016.
- [32] R. Trommer, H. Muller, M. Cardona, and P. Vogl. Dependence of the phonon spectrum of inp on hydrostatic pressure. *Physics Review B*, 21(10) :4869–4878, 1980.

- [33] C. S. Menoni, H. D. Hochheimer, and I. L. Spain. High-pressure study of photoluminescence in indium phosphide at low temperature. *Physics Review B*, 33(8) :5896–5898, 1986.
- [34] S.-H. Wei and A. Zunger. Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors : Chemical trends. *Physics Review B*, 60(8) :5404–5411, 1999.
- [35] N. E. Christensen and I. Gorczyca. Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure. *Physics Review B*, 50(7) :4397–4415, 1994.
- [36] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard. Valence-band physics and the optical properties of gan epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry. *Physics Review B*, 52(24) :28–31, 1995.
- [37] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, and J. J. Song. Strain effects on excitonic transitions in GaN : Deformation potentials. *Physics Review B*, 54(19) :460–463, 1996.
- [38] W Shan, W Walukiewicz, J W Ager Iii, K M Yu, Y Zhang, S S Mao, R Kling, C Kirchner, and A Waag. Pressure-dependent photoluminescence study of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(2005) :98–101, 2005.
- [39] T. Soma, Y. Takahashi, and H. Matsuo Kagaya. Pressure-volume relations and bulk modulus under pressure of tetrahedral compounds. *Solid State Communications*, 53(9) :801–803, 1985.
- [40] C. S. Menoni and I. L. Spain. Equation of state of InP to 19 GPa. *Physical Review B*, 35(14) :7520–7525, 1987.
- [41] P. Y. Yu and B. Welber. High pressure photoluminescence and resonant raman study of GaAs. *Solid State Communication*, 25 :209–211, 1978.
- [42] J. Wallentin, K. Mergenthaler, M. Ek, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.-E. Pistol, and M. T. Borgstrom. Highly Doped InP Nanowires. *Nano Letters*, 11 :2286–2290, 2011.
- [43] S. Perera, T. Shi, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Illuminating the Second Conduction Band and Spin - Orbit Energy in Single Wurtzite InP Nanowires. *Nano Letters*, 13 :5367–5372, 2013.
- [44] Z. Zanolli, L. E. Froberg, M. T. Bjork, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. Fabrication, optical characterization and modeling of strained core - shell nanowires. *Thin Film Solid*, 515 :793–796, 2006.
- [45] D. Ferrand and J. Cibert. Strain in crystalline core-shell nanowires. *The European Physical Journal Applied Physics*, 67(3) :30403, 2014.
- [46] M. Möller, M. M. de Lima Jr, A. Cantarero, T. Chiaramonte, M. A. Cotta, and F. Iikawa. Optical emission of InAs nanowires. *Nanotechnology*, 23(37) :375704, 2012.
- [47] L. C. O. Dacal and A. Cantarero. Ab initio calculations of indium arsenide in the wurtzite phase : structural, electronic and optical properties. *Materials Research Express*, 1(1) :015702, 2014.

# Chapitre 4

## Boîtes quantiques d'InAs(P) dans des NFs d'InP

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>102</b>
<b>4.2</b>	<b>Croissance de boîtes quantiques (BQs) et disques quantiques (DQs) d'InAs</b> . . . . .	<b>103</b>
4.2.1	Procédure de croissance . . . . .	103
4.2.2	Cas des BQs de $H/D \sim 1$ . . . . .	104
4.2.3	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	107
<b>4.3</b>	<b>Spectres d'émission des BQs et des DQs</b> . . . . .	<b>110</b>
4.3.1	Cas des BQs ( $H/D \sim 1$ ) et effet de la température de croissance des BQs . . . . .	110
4.3.2	Cas des DQs ( $H/D \sim 0,1$ ) . . . . .	112
4.3.2.1	Spectres des DQs entre 0,8 et 1,2 eV . . . . .	112
4.3.2.2	Spectres des DQs entre 1,2 eV et 1,5 eV : autres origines	116
<b>4.4</b>	<b>Modélisation pour les énergies d'émission des BQs et DQs</b> . . . . .	<b>118</b>
4.4.1	Contribution due à la contrainte . . . . .	118
4.4.1.1	Cas des BQs avec $H/D \sim 1$ . . . . .	118
4.4.1.2	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	119
4.4.2	Contribution due au confinement . . . . .	119
4.4.3	Dimension des BQs et DQs et énergie d'émission . . . . .	120
<b>4.5</b>	<b>Etude en température</b> . . . . .	<b>122</b>
<b>4.6</b>	<b>Propriétés de polarisation</b> . . . . .	<b>124</b>
4.6.1	Introduction . . . . .	124
4.6.2	Dispositif de mesure . . . . .	126
4.6.3	Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$ . . . . .	127
4.6.4	Cas des BQs avec $H/D \sim 1$ . . . . .	131
4.6.5	Influence de la source d'excitation . . . . .	131
4.6.6	Cas d'un PQ radial . . . . .	132
<b>4.7</b>	<b>Étude sur des BQs d'InAsP</b> . . . . .	<b>133</b>
4.7.1	Croissance des BQs d'InAsP . . . . .	134
4.7.2	Propriétés optiques des BQs d'InAsP . . . . .	134
<b>4.8</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>138</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>139</b>

---

## 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé les conditions de nucléation et croissance pour obtenir des NFs d'InP pure Wz sur Si(111), soit quasiment exempts de pièges pour les porteurs dans le volume des NFs. Dans ce chapitre, nous allons plus particulièrement étudier l'introduction d'un émetteur dans ces NFs : une boîte quantique (BQ) d'InAs ou d'InAsP.

Nous détaillerons d'abord la procédure de croissance pour obtenir des rapports d'aspect Hauteur/Diamètre ( $H/D$ ) allant de l'unité, cas des BQs, jusqu'à un rapport très faible de 0,1, cas de ce que nous appellerons des disques quantiques (DQs). La Figure 4.1 situe ces objets parmi ceux qui sont typiquement étudiés.

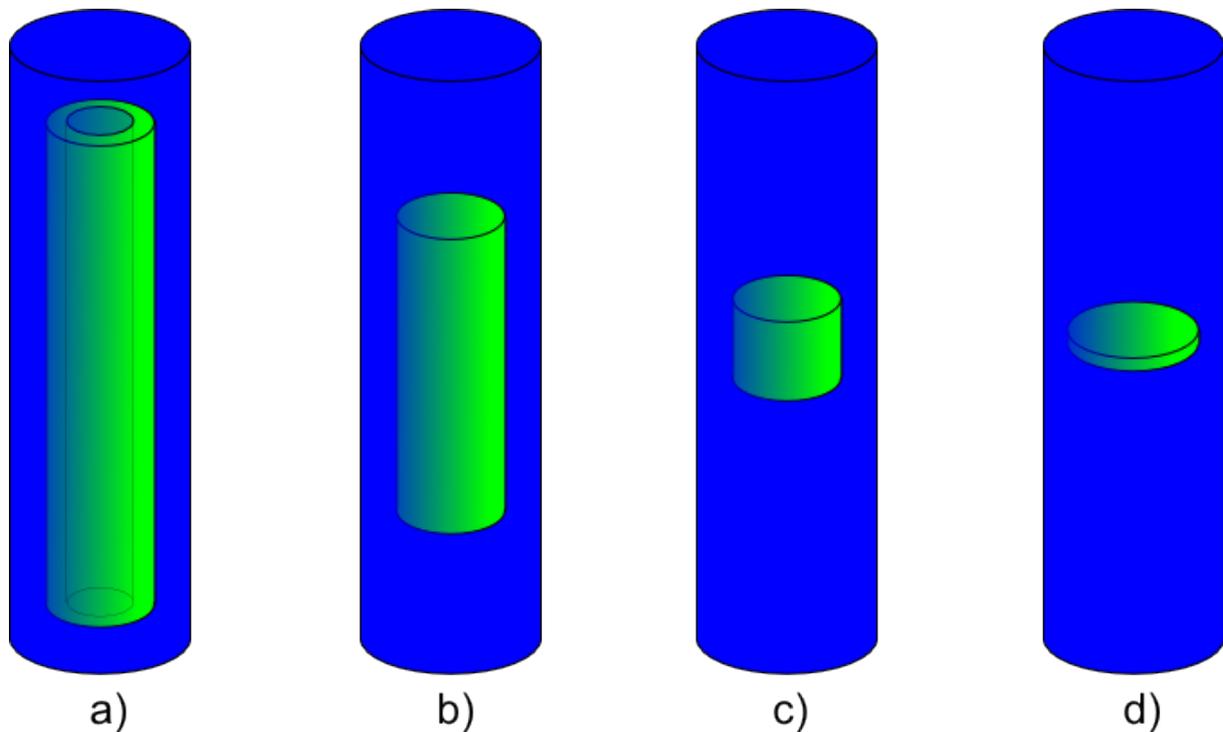


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des différents objets quantiques qui sont étudiés : a) le puits quantique radial (PQR), b) le bâtonnet quantique (BaQ), c) la boîte quantique (BQ) avec  $H/D \sim 1$  et d) le disque quantique (DQ) avec  $H/D \sim 0,1$ .

On étudiera ensuite les propriétés de PL de ces objets en fonction du rapport  $H/D$ , cas des BQs ou des DQs d'InAs, et de leur composition, cas des BQs d'InAsP. Nous décrirons quelques modèles utiles pour rendre compte des énergies d'émission de ces objets, en particulier en fonction du rapport  $H/D$  ou de la composition.

Enfin, une attention particulière sera portée à l'étude de la polarisation de la lumière émise par ces objets.

## 4.2 Croissance de boîtes quantiques (BQs) et disques quantiques (DQs) d'InAs

### 4.2.1 Procédure de croissance

L'objectif est d'insérer dans des NFs d'InP un segment d'InAs avec un rapport d'aspect  $H/D \leq 1$ . L'insertion d'un tel segment consiste, pendant la croissance axiale du NF, à substituer le flux de phosphore par un flux d'arsenic, pendant un temps  $t_{BQ}$  pour le substituer à nouveau par le flux de phosphore. Pour limiter, voire supprimer la formation d'alliages InAsP et ainsi obtenir les interfaces les plus abruptes possibles, une procédure a été mise au point à l'INL [1] avec les caractéristiques suivantes (Figure 4.2) : 1 - les commutations P/As et As/P sont réalisées pendant une interruption de croissance avec le cache général et le cache indium fermés, 2 - la vanne de phosphore (respectivement d'arsenic) est laissée ouverte (1 mn 40 s ou 10 s suivant l'interface) après que la croissance a été interrompue avec la fermeture du cache général, 3 - un temps de 10 s est aussi laissé après la fermeture de la vanne de phosphore (respectivement d'arsenic) avant d'ouvrir la vanne d'arsenic (respectivement de phosphore), pour permettre à la gouttelette de catalyseur de se vider en phosphore (respectivement en arsenic), lors de la fabrication de l'interface InP/InAs (respectivement InAs/InP), 4 - un temps de 10 s est laissé après l'ouverture de la vanne d'arsenic (respectivement de phosphore) avant la reprise de croissance, 5 - la croissance est reprise par ouverture simultanée du cache général et du cache indium. Des interfaces très abruptes ont ainsi été produites avec cette procédure (voir ci-après).

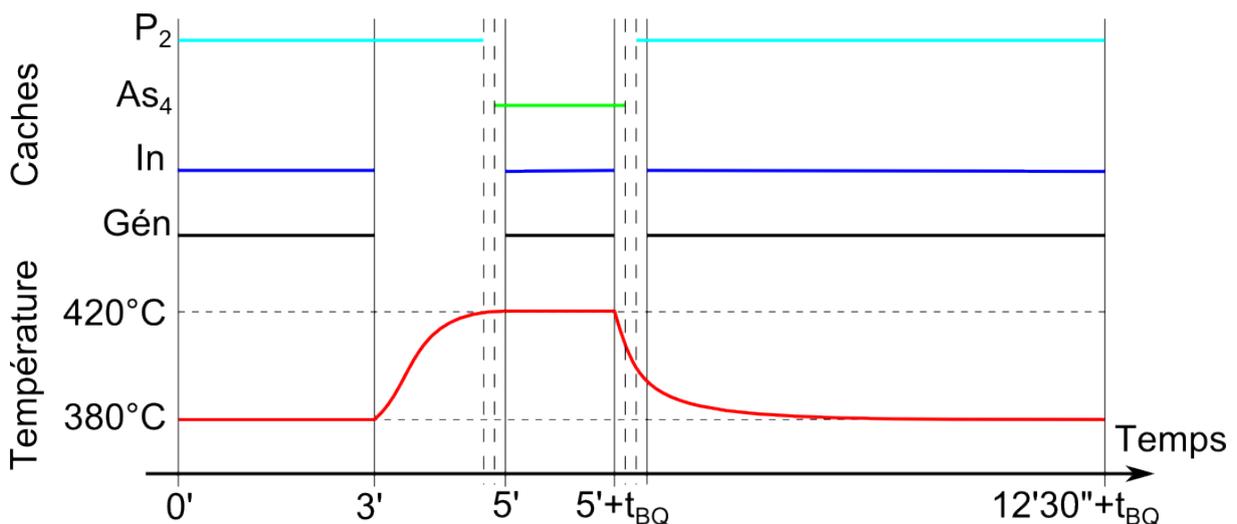


FIGURE 4.2 – Procédure de croissance utilisée.

Nous avons vu qu'au cours de la croissance axiale d'un NF, la nucléation sur les flancs des NFs est cependant possible. Dans le cas de la croissance d'une BQ d'InAs, cette croissance radiale conduit à celle d'une hétérostructure InAs/InP radiale en dessous de la BQ [2]. Pour l'éviter, il est possible modifier les paramètres de croissance

pour favoriser la croissance axiale par rapport à la croissance radiale, notamment en augmentant la température de croissance [3]. Nous avons ainsi augmenté la température de croissance de 380°C à 420°C pendant la première interruption de croissance, et fait croître la BQ à cette température pendant  $t_{BQ}$ , puis la température a été abaissée à 380°C. Pour s'assurer de l'absence de croissance radiale, la BQ peut aussi être insérée le plus tôt possible dans le NF d'InP [4] afin de diminuer la distance à parcourir par les adatoms pour atteindre le catalyseur au sommet du NF et donc éviter la croissance sur ses facettes. Ce temps a été limité à 3 mn, ce qui correspond à une longueur de NF d'environ 140 nm (voir Chapitre 2). Enfin, toujours afin de limiter la croissance radiale de l'InAs, la croissance du segment d'InAs est réalisée avec de l'As<sub>4</sub>, c'est-à-dire sans avoir recours au cracker de la cellule d'arsenic (maintenu à 600°C).

Notons enfin que le temps de croissance de l'InP supérieur est de 7 mn, soit une longueur d'environ 340 nm. Au vu des diamètres des gouttelettes de catalyseur après le démarrage de la croissance (environ 10 nm) et des NFs d'InP en fin de croissance (environ 50 nm), on peut également estimer l'épaisseur de la coquille d'InP autour des BQs d'InAs, soit environ 20 nm.

Les échantillons réalisés avec cette procédure seront référencés en fonction de la vitesse de croissance 2D de l'InAs,  $v_{2D}$ , en monocouches (MCs) par seconde mesurée par oscillations RHEED, et du temps  $t$  en seconde de croissance de la BQ, soit par NFs-BQ[ $v_{2D} | t$ ].

#### 4.2.2 Cas des BQs de $H/D \sim 1$

Pour cet échantillon, nous avons utilisé le même flux d'indium pour faire croître les NFs d'InP et les BQs d'InAs, soit avec un flux d'indium égal à 2,9 Å/s ( $v_{2D} = 1$  MC/s) pour une pression équivalente dans le flux ( $PEF_{In}$ ) de  $5,5 \times 10^{-7}$  Torr. Le temps de croissance totale de l'InP est de 600 s (180 s avant la BQ et 420 s après), celui de la BQ est de  $t_{BQ} = 2$  s, et le rapport  $P_V/P_{III}$  est de 20 pour l'InP et l'InAs ( $PEF_{P_2} = PEF_{As_4} = 1,1 \times 10^{-5}$  Torr).

La Figure 4.3 présente des images MEB et TEM de l'échantillon obtenu, dénommé donc NFs-BQ[1 | 2].

Il est à noter que la croissance de la BQ d'InAs ne modifie pas la morphologie globale des NFs : on obtient à nouveau des NFs majoritairement verticaux, entre 800 nm et 1  $\mu$ m de long et avec un diamètre d'environ 40 nm. Leur longueur est plus importante qu'attendue ( $\sim 500$  nm), indiquant une vitesse de croissance axiale de l'InP de 1,3 à 1,7 nm/s (au lieu des 0,8 nm/s attendu). Au contraire, leur diamètre est plus petit qu'attendu (50 nm), indiquant une vitesse radiale de l'InP de 0,015 à 0,022 nm/s (au lieu de 0,03 nm/s attendu). Pour cet échantillon, on peut donc supposer que la croissance axiale a été privilégiée par rapport à la croissance radiale, sans doute en raison d'un diamètre de gouttelettes plus petit compris entre 8,5 et 13 nm, tel que mesuré pour les

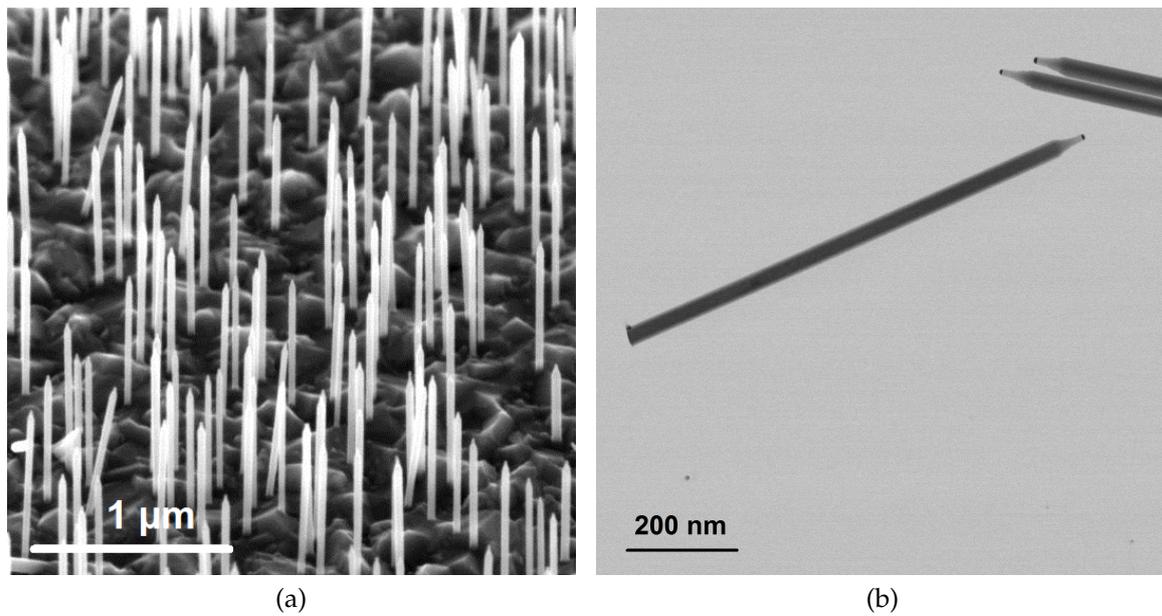


FIGURE 4.3 – a) Image MEB (inclinée à 45°) et b) image TEM en fond clair (G. Patriarche-C2N) des NFs de l'échantillon NFs-BQ[1 | 2].

NFs de la Figure 4.3b, comparativement au diamètre des gouttelettes de l'échantillon NFV600 qui était de l'ordre de  $17 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$  (voir Chapitre 2). Ces vitesses de croissance axiale des NFs d'InP qui sont de l'ordre de 3 à 5 fois plus rapides que la vitesse de croissance de l'InP 2D sont tout à fait typiques des vitesses de croissance axiale de NFs d'InP verticaux.

La Figure 4.4 montre une image STEM-HAADF et le profil correspondant, d'un NF orienté en axe de zone  $\langle 10\text{-}10 \rangle$ , indiquant donc que les facettes de ces NFs sont de type  $\{10\text{-}10\}$ .

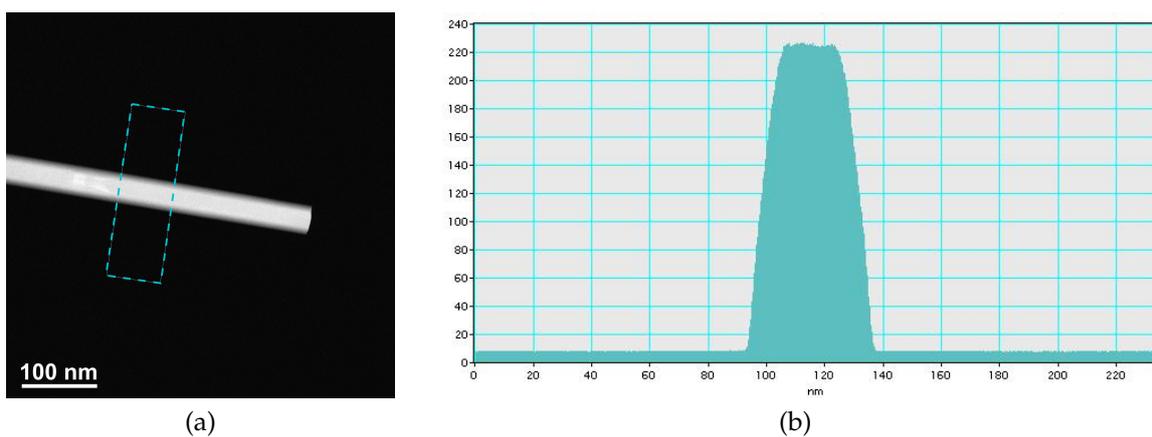


FIGURE 4.4 – NF de l'échantillon NFs-BQ[1 | 2] : a) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 10\text{-}10 \rangle$ ) et b) profil correspondant (G. Patriarche-C2N).

Des images STEM-HAADF (Figure 4.5) ont également été réalisées pour rendre compte de la taille des BQs d'InAs. Leurs dimensions sont comprises entre 10 et 16 nm de hauteur et entre 11 et 14 nm de diamètre, mesurées sur une dizaine de NFs. Ces BQs ont un rapport H/D voisin de 1. L'épaisseur de la coquille d'InP autour des BQs

d'InAs est de l'ordre de 13 nm. On remarque que le diamètre est voisin de celui des gouttelettes de catalyseur.

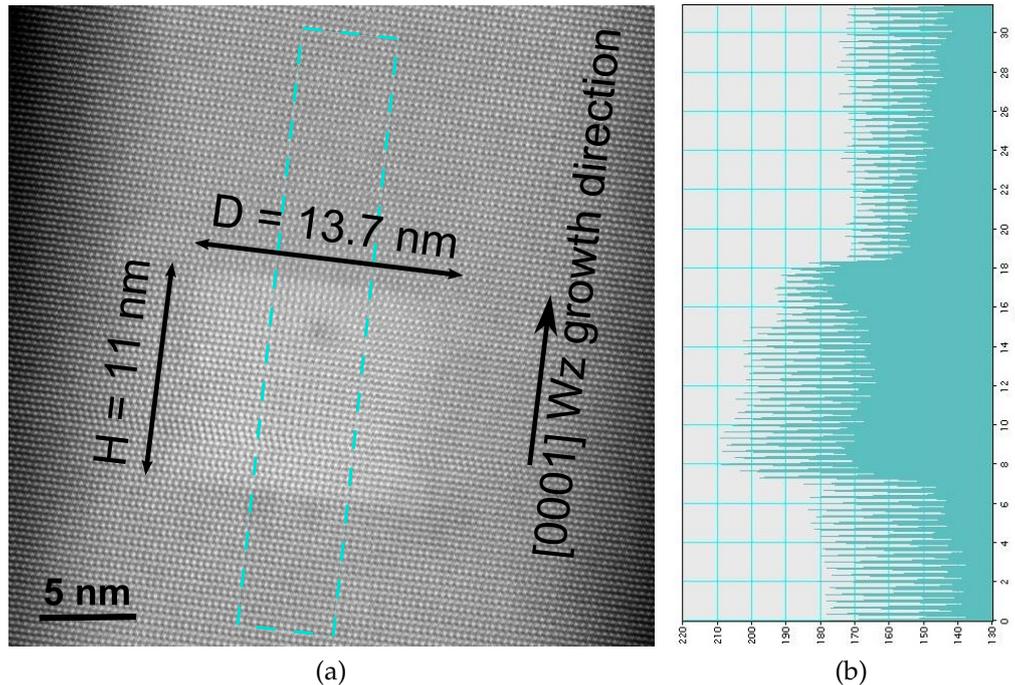


FIGURE 4.5 – NF de l'échantillon NFs-BQ[1 | 2] : a) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 11-20 \rangle$ ) d'une BQ d'InAs et b) profil HAADF correspondant (G. Patriarche-C2N).

Leur hauteur indique une vitesse de croissance axiale de l'InAs de 5 à 8 nm/s, c'est-à-dire 4 fois plus élevée que la vitesse de croissance axiale correspondante de NFs d'InP qui est de 1,3 à 1,7 nm/s. Ceci est à mettre en relation avec le taux d'incorporation de l'arsenic qui est souvent admis comme étant plus élevé que celui du phosphore [5, 6]. On peut cependant aussi imaginer une poursuite de la croissance de l'InAs après l'interruption de croissance, jusqu'à la purge totale en arsenic du catalyseur. La hauteur des BQs, mesurée sur une dizaine de BQs, en fonction de leur diamètre, montre une très forte dispersion avec cependant une tendance à l'augmentation de la hauteur avec le diamètre (Figure 1.6), tendance qui est contraire à celle attendue pour une croissance VLS-EJM VLS limitée par la diffusion de surface (voir Chapitre 1).

Des profils HAADF (Figure 4.5b) réalisés autour de ces BQs montrent le caractère extrêmement abrupt des interfaces InP/InAs et InAs/InP, dont l'épaisseur est de 1 voire 2 MCs. De telles interfaces ont déjà été observées dans des NFs d'InAs/InP [7, 8] et GaAs/GaP [9, 10]. Ce caractère abrupt a été attribué à la faible solubilité de l'arsenic et du phosphore dans le catalyseur (or ou gallium), qui conduit donc à des purges rapides de ce catalyseur lors de la commutation de l'élément V. On peut aussi supposer que la procédure que nous avons utilisée pour ces commutations soit aussi la raison du caractère très abrupt de nos interfaces, comme cela a été observé récemment pour des NFs de GaAs/GaP pour lesquels une telle procédure a été utilisée [11].

Enfin, la Figure 4.7 montre une image STEM-HAADF traitée par GPA (pour Geometrical Phase Analysis), réalisée autour d'une BQ. L'axe  $x$  correspond ici à l'axe de

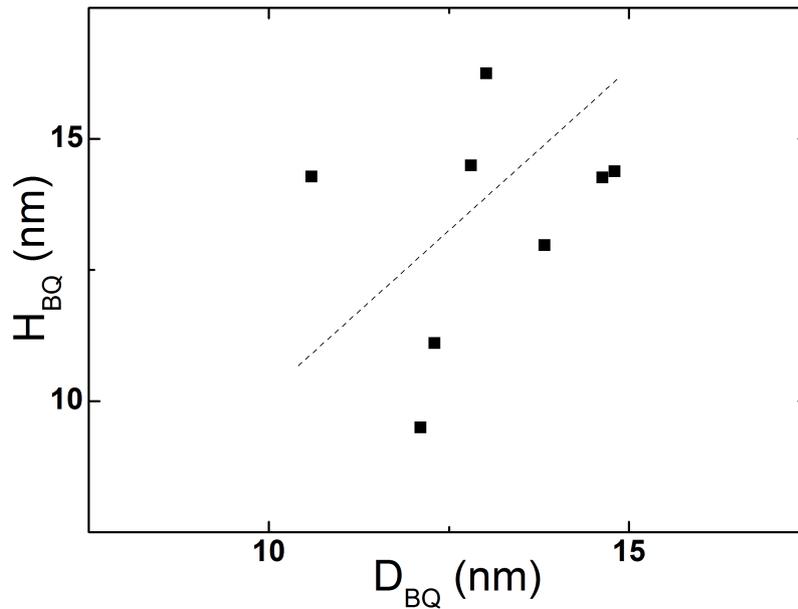


FIGURE 4.6 – Évolution de la hauteur des BQs[1|2] en fonction de leur diamètre. La ligne pointillée est un guide pour l'œil.

croissance [0001] des NFs et l'axe  $y$  est selon la direction [10-10].

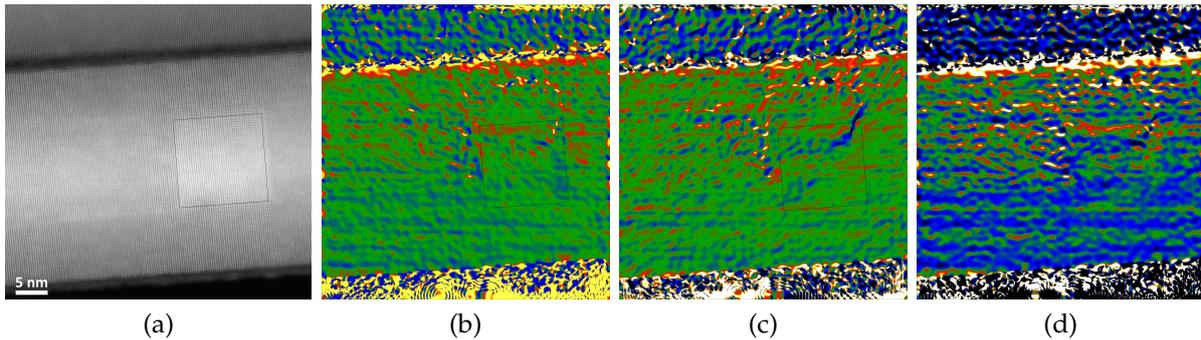


FIGURE 4.7 – NF de l'échantillon NFs-BQ[1|2] : a) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 11-20 \rangle$ ) d'une BQ d'InAs et cartographies des champs de déformation b)  $\epsilon_{xx}$ , c)  $\epsilon_{yy}$  et d)  $\epsilon_{xy}$  (G. Patriarche-C2N).

Au regard des champs de déformation  $\epsilon_{xx}$  selon l'axe de croissance du NF,  $\epsilon_{yy}$  selon la direction [10-10] perpendiculaire et  $\epsilon_{xy}$  de cisaillement, on ne constate donc aucune déformation dans ou autour de la BQ. Ce résultat semble indiquer que la BQ est complètement contrainte élastiquement par la coquille d'InP. On notera cependant que la profondeur d'analyse en STEM-HAADF est de l'ordre de 10-15 nm et que le traitement GPA pourrait moyenniser les déformations de la coquille (épaisseur voisine de 10 nm) et d'une partie de la BQ (dont le diamètre est de 14 nm).

### 4.2.3 Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$

Un rapport  $H/D$  inférieur à 0,5 peut a priori être atteint en conservant le même flux d'indium de 2,9 Å/s et en descendant à la limite possible de 1 s pour le temps de

croissance. Un échantillon NFs-BQ[1 | 1] a ainsi été réalisé pour confronter les limites de la croissance avec ce flux d'indium.

La Figure 4.8a présente une image MEB de ces NFs-BQ[1 | 1] et une image STEM-HAADF d'une BQ.

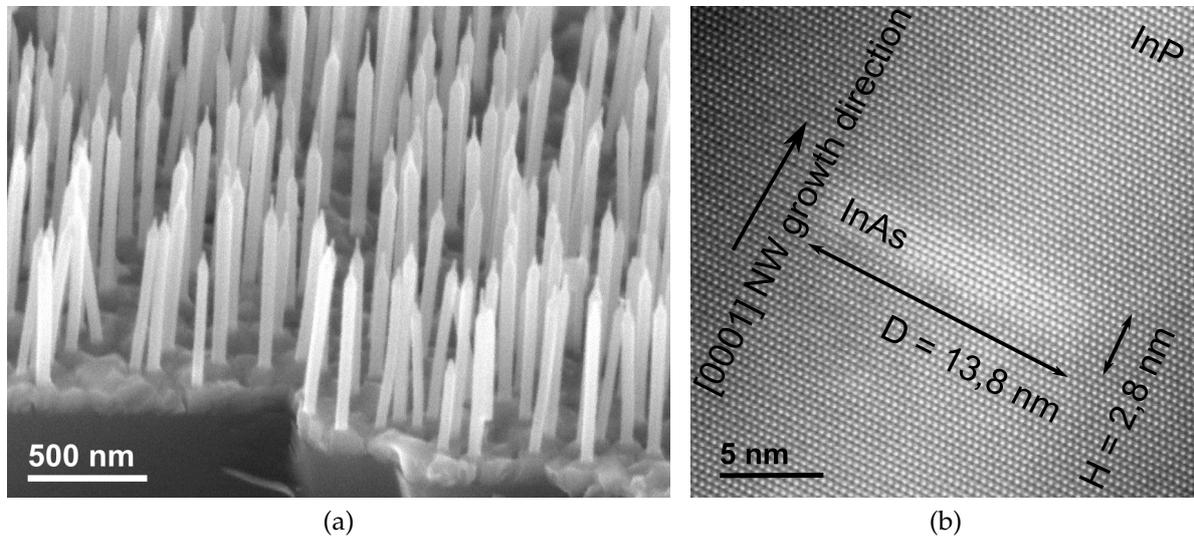


FIGURE 4.8 – a) Images MEB (incliné à 45°) des NFs-BQ[1 | 1]. b) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 11-20 \rangle$ ) d'une BQ (ou DQ) (G. Patriarche-C2N).

Les diamètres mesurés sur six BQs donnent une moyenne de 13 nm comme vu précédemment, et les hauteurs s'échelonnent de 2 à 2,8 nm. Cette valeur de hauteur indiquerait une vitesse de croissance axiale de l'InAs 2 à 2,8 nm/s, qui est à comparer à la vitesse de 5 à 8 nm/s mesurée pour les NFs-BQ[1 | 2]. Ce résultat est à mettre sur le compte du temps d'incubation de la gouttelette de catalyseur qui est nécessaire pour initier la croissance des NFs. Le rapport  $H/D$  est ainsi égal à 0,15 – 0,2, c'est-à-dire bien inférieur à la valeur de 0,5 qui pourrait être attendue au regard (naïf) du simple temps de croissance. Au regard de ce faible rapport  $H/D$ , ces segments ont été nommés disques quantiques (DQs, soit NFs-DQ[1 | 1] par la suite). L'image HAADF (Figure 4.8b) montre une interface InP/InAs toujours aussi abrupte. L'interface InAs/InP l'est un peu moins et apparaît être de 2 à 3 MC d'épaisseur.

Afin d'avoir plus de latitude et pouvoir diminuer encore  $H/D$  lors de la croissance des BQs (DQs) d'InAs, nous avons diminué le flux d'indium à 0,58 Å/s (0,2 MC/s), pour une  $PEF_{In} = 2 \times 10^{-7}$  Torr, en utilisant une deuxième cellule d'indium. Le rapport  $P_V/P_{III}$  était égal à 30 pour l'InAs avec une  $PEF_{As_4} = 6 \times 10^{-6}$  Torr. Le temps de croissance de l'InAs a été fixé à 4 s.

La Figure 4.9 présente une image MEB et une image STEM-HAADF de ces NFs-DQ[0,2 | 4].

Les images STEM de ces échantillons montrent des BQs (DQs) très fines, de diamètre toujours très proche de celui du catalyseur et de hauteur comprise entre 1 et 2,2 nm, c'est à dire voisine de 3 MCs d'InAs pour les BQs (DQs) les plus fines. Il y correspond une vitesse de croissance axiale de l'InAs comprise entre 0,25 et 0,55 nm/s.

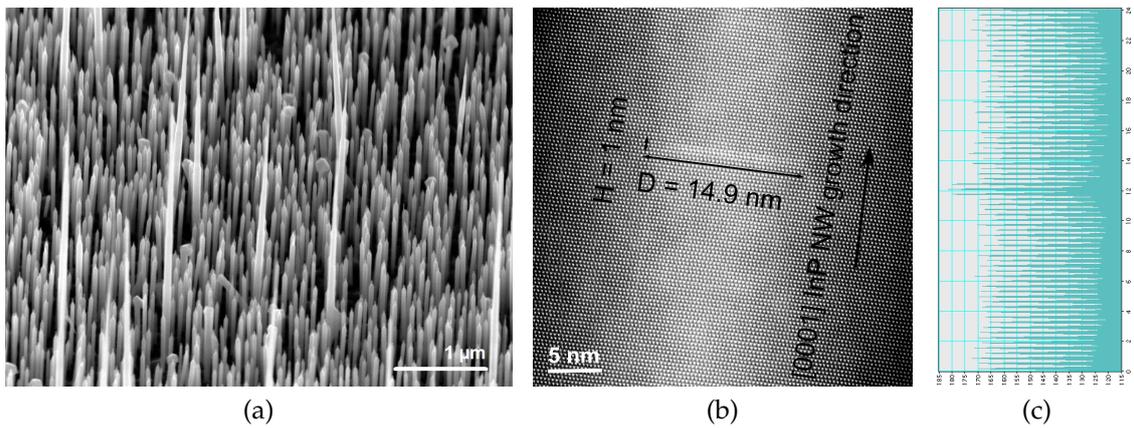


FIGURE 4.9 – a) Images MEB (inclinée à 45°) des NFs-DQ[0,2|4]. b) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 11-20 \rangle$ ) d'une BQ (ou DQ). c) Profil HAADF correspondant de la BQ (DQ) (G. Patriarche-C2N).

Une mesure de la hauteur des BQs (DQs) en fonction de leur diamètre, réalisée sur une dizaine de BQs (DQs), montre une tendance à la diminution de la hauteur avec l'augmentation du diamètre (Figure 4.10). La croissance de l'InAs semble donc ici mieux suivre les modèles développés pour la croissance VLS-EJM lorsque celle-ci est limitée par la diffusion de surface [12]. On ne peut cependant pas exclure une poursuite de la croissance de l'InAs après l'interruption de croissance. Le caractère abrupt des interfaces peut à nouveau être mis en avant au regard du profil HAADF (Figure 4.9c), ce qui est remarquable pour des BQs (DQs) aussi fines.

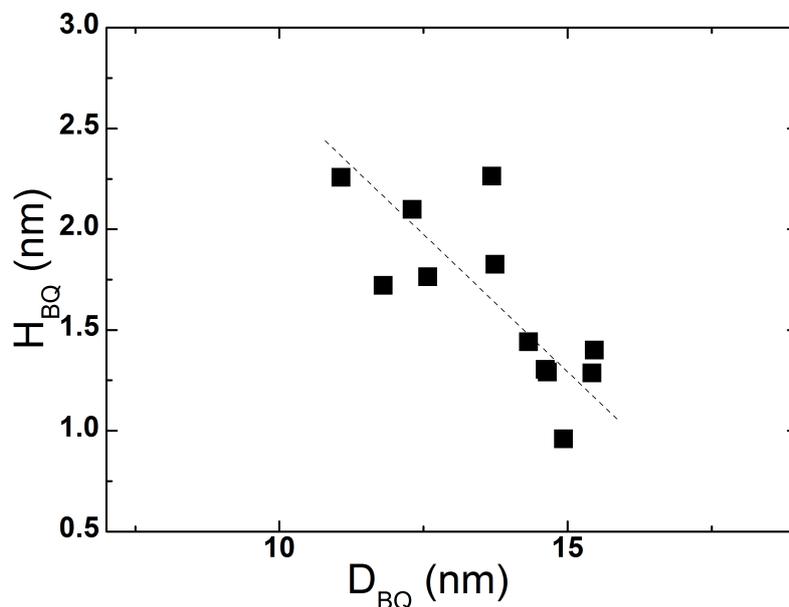


FIGURE 4.10 – Évolution de la longueur des BQs[0,2|4] en fonction de leur diamètre. La ligne pointillée est un guide pour l'œil.

Des BQs avec des rapports d'aspect  $H/D$  proche de 0,1 (0,07 pour le plus petit) ont donc été réalisées avec notre procédure de croissance, ce qui les place au plus petit des rapport  $H/D$  relevés dans la littérature, à l'exception des véritables disques quantiques DQs, mais qui sont beaucoup plus larges [13] (Tableau 4.1).

	Diamètre (nm)	Hauteur (nm)	Volume (nm <sup>3</sup> )	H/D
Harmand <i>et al.</i> (LPN) [3]	12	22	2500	1,83
	18	11	2800	0,61
Sköld <i>et al.</i> (Université de Lund) [14]	9-22	3-8	190-3000	0,35
van Weert (Philips) <i>et al.</i> [15]	30	10	7100	0,33
Huber <i>et al.</i> (NRC) [16]	28	6-8	3700-4900	0,21-0,29
Zhang <i>et al.</i> (NTT) [17]	210	1,5	52000	0,007
Ce travail	14	2,8	430	0,2
	15	1	180	0,07

TABLEAU 4.1 – Différents rapports H/D de BQs InAs/InP relevés dans la littérature et comparaison avec nos résultats.

Nous retiendrons de cette étude qu'il est possible de fabriquer des BQs d'InAs/InP très minces (DQs), de l'ordre de quelques MCs, par VLS-EJM avec des interfaces très abruptes. On retiendra aussi que la hauteur de ces BQs (DQs) de faible rapport H/D ne peut pas être prévue à partir de la seule vitesse de croissance axiale, qui peut être déduite de celle d'un NF dont le temps de croissance est suffisamment long pour négliger à la fois le temps d'incubation des gouttelettes du catalyseur et les effets de purge de ces gouttelettes après l'interruption de la croissance. Ce n'est que par des mesures *a posteriori*, telles que par imagerie TEM, que l'on pourra connaître la hauteur effective de telles BQs (DQs).

### 4.3 Spectres d'émission des BQs et des DQs

Pour cette étude, le dispositif d'excitation est identique à celui utilisé pour l'étude des NFs d'InP, et une barrette InGaAs remplace la barrette CCD pour la détection.

#### 4.3.1 Cas des BQs ( $H/D \sim 1$ ) et effet de la température de croissance des BQs

Nous avons effectué des mesures de PL d'un ensemble de NFs sur des échantillons du type NFs-BQ[1|2], avec des températures de croissance de la BQ différentes. Le spectre de PL à 12 K présenté sur la Figure 4.11 est celui de l'échantillon NFs-BQ[1|2], avec les BQs d'InAs crues à même température que le NF d'InP, soit 380°C.

On observe 3 pics principaux, un pic assez fin (largeur à mi-hauteur d'environ 30 meV) et peu intense à 0,84 eV, et deux pics à 1,175 eV et 1,325 eV, plus larges (respectivement 90 et 70 meV) et plus intenses.

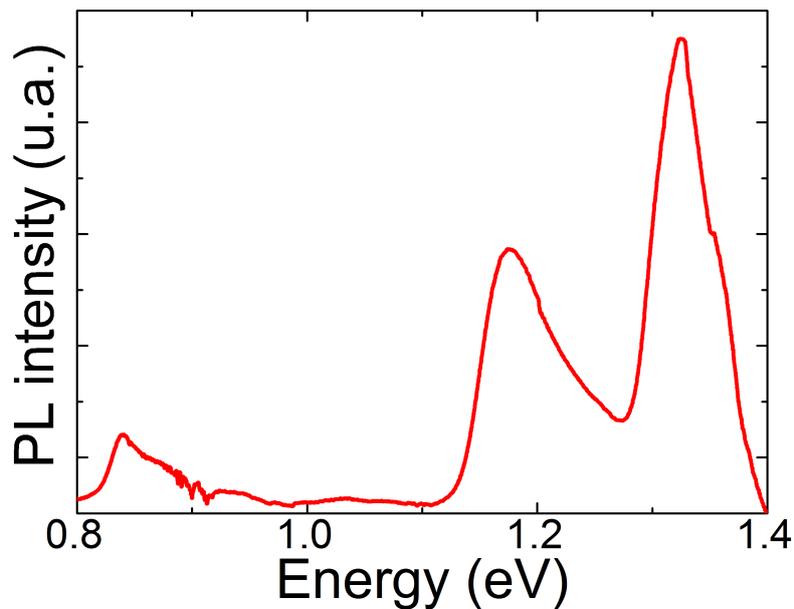


FIGURE 4.11 – Spectre de PL à 12 K de l'échantillon NFs-BQ[1|2], avec les BQs crues à 380°C.

Le pic situé à 0,84 eV est attribué à la BQ (cela sera vérifié par la suite par le calcul). Sa largeur ainsi que l'asymétrie du pic peuvent être expliquées par la distribution en taille. En effet, l'énergie d'émission de la BQ se décale d'autant plus que la taille de la structure est petite.

Les deux pics les plus intenses d'énergie supérieure peuvent être attribués à des PQRs d'InAs de différentes épaisseurs, tel qu'il est possible de voir sur certaines images STEM en dessous de la BQ sous la forme de zones plus claires (Figure 4.12a), et qui est confirmé par la cartographie EDX de l'arsenic (Figure 4.12b) qui montre une présence d'arsenic plus importante. Tel que mentionné dans la littérature pour ce type de NFs [18], les épaisseurs de ces PQRs peuvent être évaluées à une et deux MCs. Cela montre que la croissance radiale d'InAs est présente à la température de croissance de 380°C.

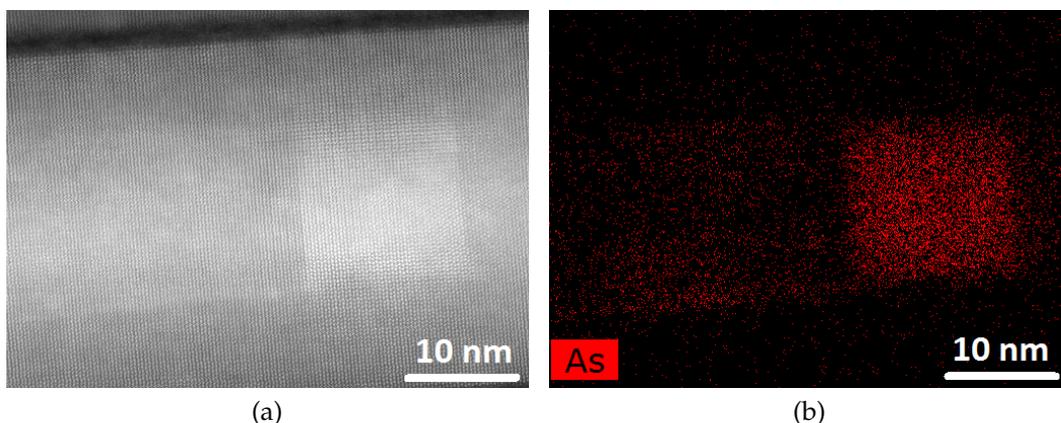


FIGURE 4.12 – a) Image STEM-HAADF (axe de zone  $\langle 11-20 \rangle$ ) d'une BQ d'InAs de l'échantillon NFs-BQ[1|2] et b) cartographie EDX de l'arsenic correspondante (G. Patriarche-C2N).

les BQs d'InAs crues à la température de 420°C.

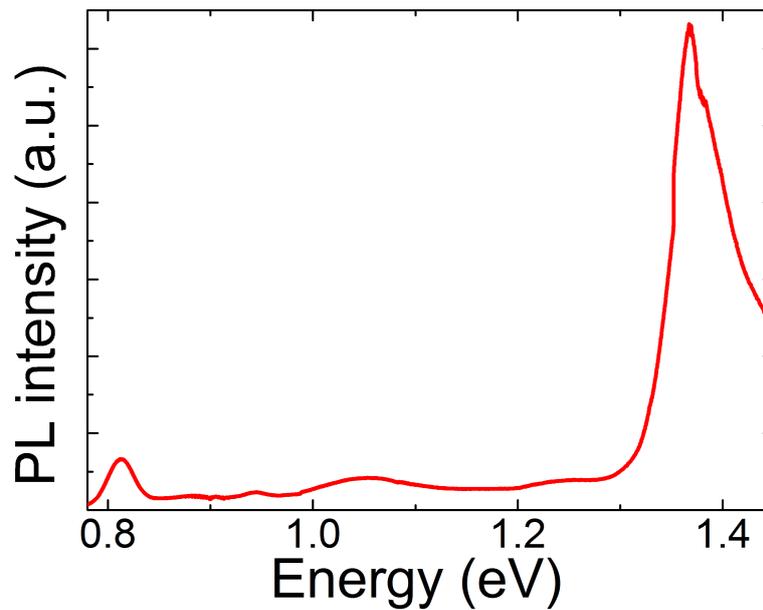


FIGURE 4.13 – Spectre de PL à 12 K de l'échantillon NFs-BQ[1 | 2], avec les BQs crues à 420°C.

Les pics dont l'origine a été attribuée à des PQRs ont quasiment disparu, mais une autre contribution apparaît vers 1,37 eV. On peut d'abord supposer que celle-ci vient d'une transition de type II dans l'InP, à cause d'une densité accrue de fautes d'empilement autour de la BQ due à l'augmentation de la température de croissance [3]. Cependant, cette augmentation de température n'est *a priori* pas suffisante pour introduire des segments cubiques [19], comme semble l'indiquer l'image STEM-HAADF de la Figure 4.12a qui montre une structure pure Wz autour de la BQ d'InAs. L'énergie d'émission est aussi elle-même un peu basse pour une transition de type II. Il est possible d'imaginer un PQR partiel d'une MC qui induirait un confinement quantique latéral supplémentaire. La croissance radiale a ainsi été limitée, mais pas complètement supprimée. Une analyse plus détaillée de ce point sera réalisée par la suite.

Le pic attribué à la BQ s'est quant à lui légèrement décalé vers les basses énergies, certainement en raison d'une vitesse de croissance axiale plus élevée à 420°C qu'à 380°C, ce qui conduit à une BQ de plus grande hauteur et donc à un confinement moindre.

### 4.3.2 Cas des DQs ( $H/D \sim 0,1$ )

#### 4.3.2.1 Spectres des DQs entre 0,8 et 1,2 eV

Nous étudions maintenant les DQs avec un rapport d'aspect  $H/D \sim 0,1$ . Là où, pour les BQs avec une hauteur de l'ordre de 13 nm, le décalage de l'énergie d'émission par une légère variation de hauteur est attendu comme faible [4], on devrait observer

pour les DQs d'importants décalages avec une même variation de hauteur [13] (ceci est schématisé Figure 4.14).

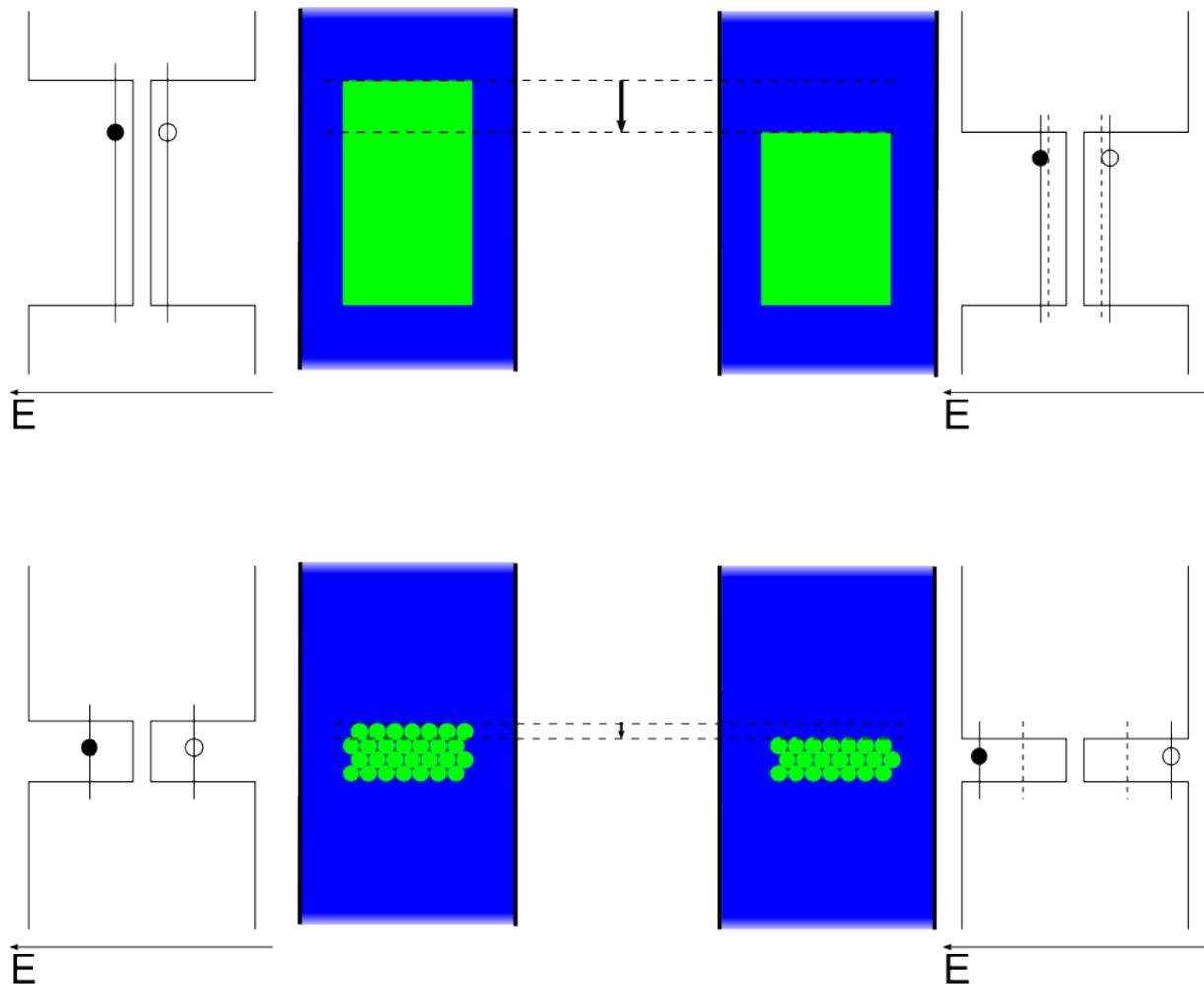


FIGURE 4.14 – Représentation schématique de l'évolution du confinement avec une faible variation de hauteur, dans le cas d'une BQ et dans celui d'un DQ.

La Figure 4.15 présente le spectre de PL à 12 K de l'échantillon NFs-DQ[1 | 1].

La caractéristique marquante de ce spectre est le grand nombre de pics relativement fins, sur une plage restreinte d'énergie d'émission comprise entre 0,8 et 1,2 eV, donc différente de la gamme où étaient observés les PQRs. Il faut souligner que c'est un ensemble de NFs (d'une densité voisine de  $40 \mu\text{m}^{-2}$ ) qui est observé avec un faisceau laser de diamètre voisin de  $1 \text{ mm}^2$ . Il va donc être observé une grande population de DQs qui statistiquement vont avoir une hauteur qui pourra fluctuer d'un DQ à l'autre. Par ailleurs, les DQs sont suffisamment courts pour qu'une variation d'une seule MC sur leur hauteur ne conduise plus à un élargissement d'un pic, mais à un décalage suffisamment grand de l'énergie d'émission pour que les pics associés puissent être résolus.

Des largeurs à mi-hauteur comprises entre 20 et 40 meV sont mesurées, sensiblement équivalentes à celles rapportées pour des ensembles de BQs d'InAs auto-assemblées selon le mode de croissance Stranski-Krastanov ou bien formées à partir

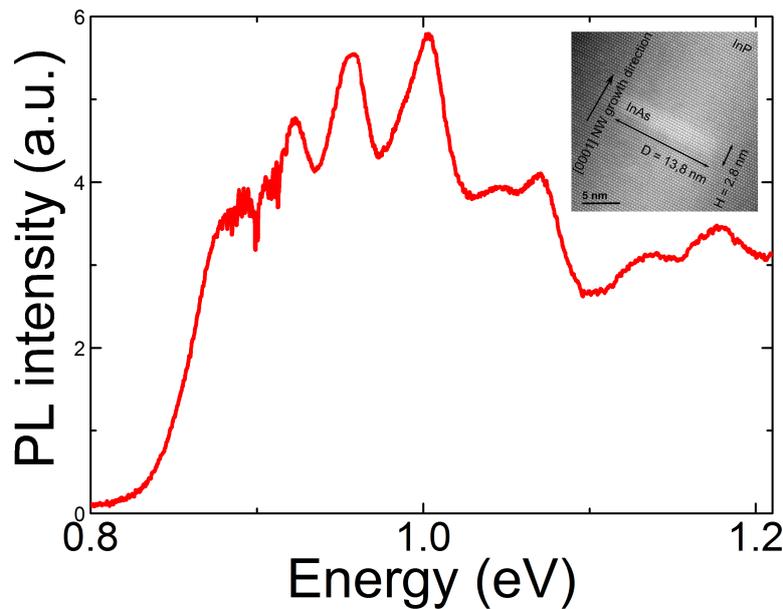


FIGURE 4.15 – Spectre de PL à 12 K de l'échantillon NFs-DQ[1 | 1]. En insert, rappel de l'image TEM correspondante.

de gouttelette d'élément III (*droplet epitaxy* en anglais) sur substrat III-V [20, 21, 22, 23]. De récents travaux rapportent également des résultats très prometteurs pour des BQs d'InAs épitaxiées directement sur Si [24] ou en passant par une couche tampon [25]. Nous verrons dans le paragraphe 4.4.2 que l'élargissement observé pour les pics associés aux DQs doit être grande partie attribué à la dispersion des diamètres de ceux-ci.

La Figure 4.16a et 4.16b présente les spectres de PL à 12 K des échantillons NFs-DQ[0,2 | 4] et NFs-DQ[0,2 | 3].

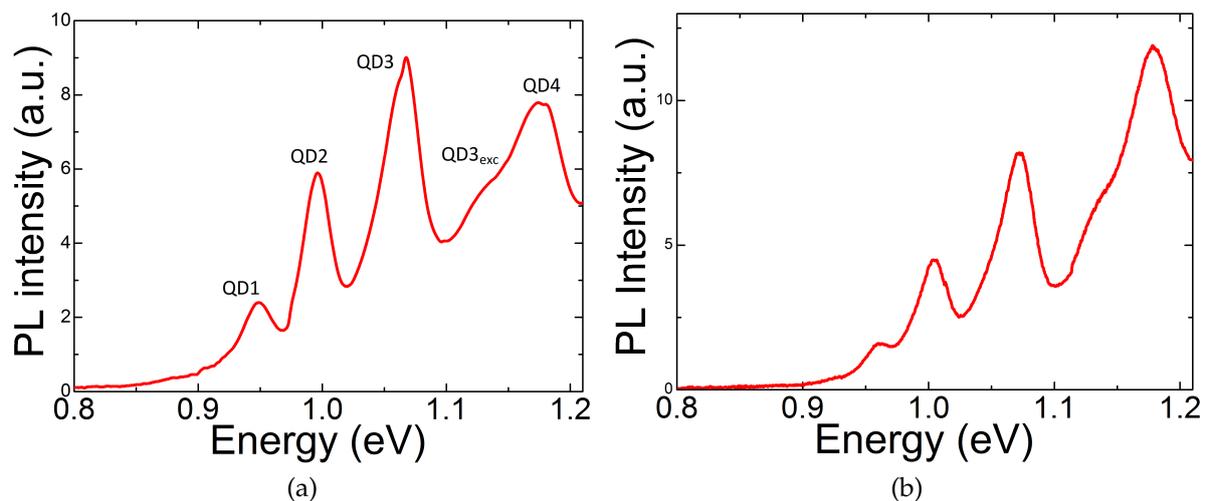


FIGURE 4.16 – Spectres de PL à 12 K a) de l'échantillon NFs-DQ[0,2 | 4], avec  $v_{2D} = 0,2$  MC/s et  $t_{DQ} = 4$  s (en insert, rappel de l'image TEM correspondant) et b) de l'échantillon NFs-DQ[0,2 | 3], avec  $v_{2D} = 0,2$  MC/s et  $t_{DQ} = 3$  s.

La même configuration est observée, avec quelques énergies en commun entre les échantillons NFs-DQ[1 | 1] et NFs-DQ[0,2 | 4] (notamment les pics à environ 0,95 et 1 eV). Globalement, les pics de plus basse énergie ont disparu et ceux de plus haute ont

gagné en intensité, et l'écart entre chaque pic augmente. Ce décalage de la distribution des énergies d'émission est le signe direct d'un décalage identique dans la distribution des tailles de DQs vers de plus faibles hauteurs. La Figure 4.16b confirme cette tendance : les pics se retrouvent à des énergies identiques, mais le temps de croissance des DQs étant le plus court pour l'échantillon NFs-DQ[0,2|3], la distribution en intensité pour chaque pic s'est encore décalée vers les pics de plus haute énergie.

Cependant cette distribution en intensité n'est pas respectée par tous les pics. Si la distribution en taille des DQs suivait une fonction de type gaussienne, on s'attendrait à ce que l'intensité issue de chaque pic fasse de même. Or, cela ne semble pas être le cas du pic noté  $DQ3_{exc}$  sur la Figure 4.16. Cela pourrait se comprendre si le pic  $DQ4$  ne faisait pas partie de cette distribution, car par exemple issu d'un PQR, mais des mesures ultérieures montreront que l'émission du PQR se situe à plus haute énergie, et que les pics  $DQ1$  à  $4$  sont bien issus de structures similaires.

Une étude de l'émission de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4] en fonction de la puissance d'excitation  $P$  peut nous aider à préciser cet état des faits. La Figure 4.17 montre l'évolution de l'intensité  $I$  des pics référencés Figure 4.16, intégrée entre les minima de part et d'autre de chaque pic de  $DQ1$  à  $DQ3$ , et entre un minima d'une part et le point d'inflexion entre  $DQ3_{exc}$  et  $DQ4$  d'autre part pour ceux-ci. Un ajustement aux points expérimentaux avec un modèle en  $I = aP^b$  indiquent que les pics  $DQ1$  à  $DQ3$  voient leur intensité augmenter quasiment linéairement ( $0,97 < b < 1,1$ ), jusqu'à une puissance du laser d'environ 4 mW (Figure 4.17a). Au delà, un effet de saturation apparaît, ce qui est attendu pour des BQs excitées par un laser continu [26, 27], quand la densité de porteurs devient suffisante pour que la possibilité de recombinaison dans la BQ devienne équivalente au taux d'émission des BQs.

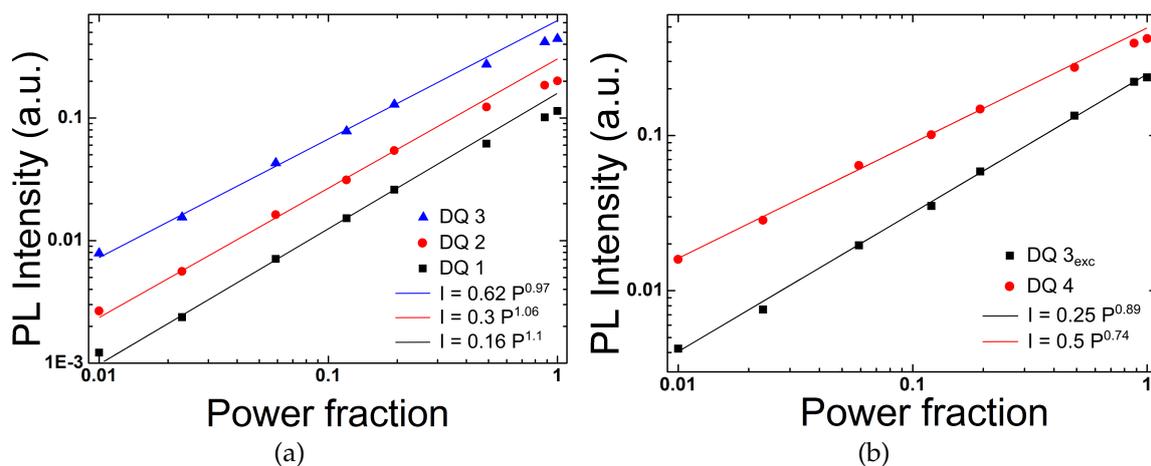


FIGURE 4.17 – Intensité intégrée de PL de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4] pour a) les pics notés  $DQ1$  à  $DQ3$  et b) les pics notés  $DQ3_{exc}$  et  $DQ4$ , en fonction de la puissance d'excitation. Les lignes pleines sont les ajustements de l'équation  $I = aP^b$  aux données expérimentales.

Pour les pics  $DQ3_{exc}$  et  $DQ4$ , les choses se passent de manière légèrement différente. L'intensité du  $DQ3_{exc}$  évolue bien de façon linéaire mais ne présente pas de sa-

turation jusqu'à puissance nominale. A l'inverse, l'intensité du  $DQ4_{exc}$  suit bien une loi de puissance, mais sous-linéaire ( $b = 0,74$ ), et une légère saturation est observée à la même puissance que pour les pics DQ1 à 3. Il s'avère qu'à basse puissance, ces deux pics sont de moins en moins résolues et l'intensité vient majoritairement de la queue de l'émission à plus haute énergie. Il est possible de retrouver une loi linéaire avec une saturation plus prononcée pour le DQ4 en soustrayant un fond approximé comme schématisé Figure 4.18b.

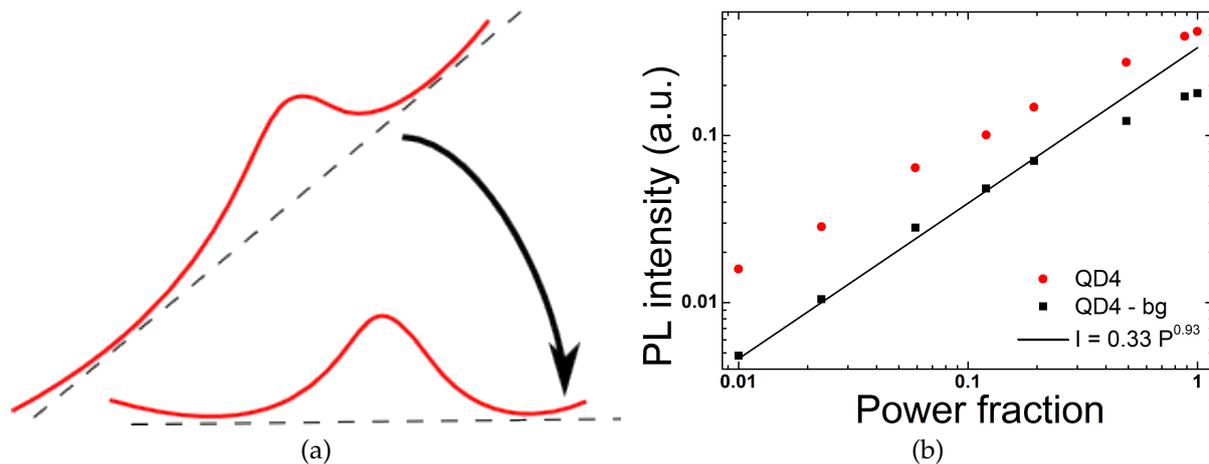


FIGURE 4.18 – a) Représentation schématique de la soustraction d'un fond. b) Intensité intégrée de PL du pic noté DQ4, avec et sans soustraction du fond. La ligne pleine est l'ajustement de l'équation  $I = aP^b$  aux données expérimentales.

Bien qu'il soit difficile de conclure, l'hypothèse principale concernant le  $DQ3_{exc}$  est qu'il est un état excité d'un des pics moins énergétiques (l'écart avec DQ3 par exemple est proche de ce qui est observé dans [28, 29]). De même, il est possible de distinguer un épaulement à la gauche de DQ2 et DQ3 pouvant avoir une origine identique.

#### 4.3.2.2 Spectres des DQs entre 1,2 eV et 1,5 eV : autres origines

L'émission à plus haute énergie est étudiée plus attentivement avec la barrette CCD (Figure 4.19) en raison des différents comportements observés.

De prime abord, il est utile de rappeler que le spectre des NFs d'InP crûs sans BQ (présenté au Chapitre 2) montre une bande d'émission autour de 1,37 eV, bien qu'extrêmement faible (deux ordres de grandeur en dessous de la Wz). Dans le cas d'une croissance avec BQ, outre la présence de l'émission de l'InP Wz, plusieurs tendances sont ainsi visibles pour les pics attribués tour à tour à un PQ radial d'InAs(P) ou à un mélange de phases d'InP : pour l'échantillon NFs-BQ[1 | 2] crû à la température constante de 380°C (noté NFs-BQ[1 | 2]<sub>380</sub>), le pic à 1,33 eV semble pouvoir être attribué sans ambiguïté à une MC d'InAs grâce à la littérature, comme vu précédemment, ce qui peut également être confirmé par la très faible intensité du pic InP. En effet, contrairement à une BQ qui est très localisée et comporte peu d'états électroniques, un PQ réparti sur une grande partie du NF piège une majorité des porteurs. Pour le reste, où la BQ

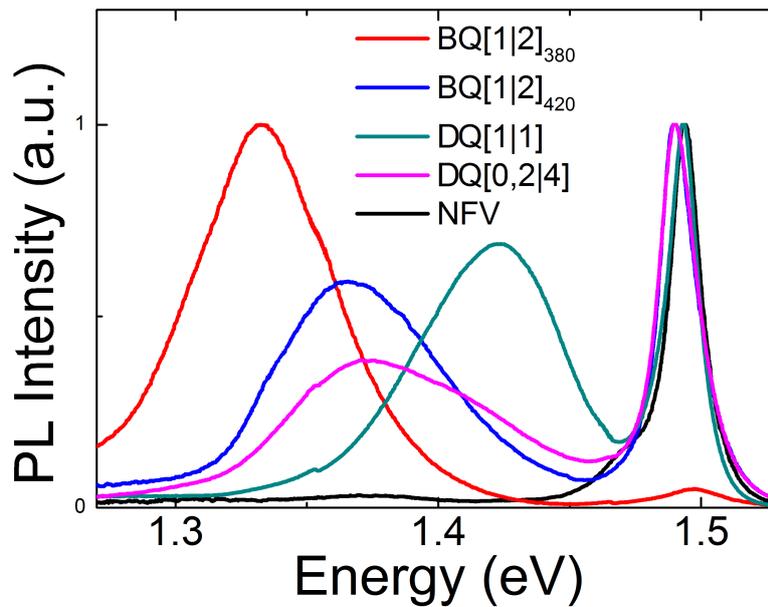


FIGURE 4.19 – Spectres à haute énergies des différents échantillons de NFs-BQ et NFs-DQ, normalisés par rapport au pic le plus intense. Le spectre de NFs sans BQ (échantillon NFV600) est ajoutée pour comparaison.

a été crue à 420°C, un décalage important par rapport à cette énergie est observé : à partir de 1,365 eV pour l'échantillon NFs-BQ[1 | 2]<sub>420</sub>, et jusqu'à 1,42 eV pour l'échantillon NFs-DQ[1 | 1]. A plus basse puissance d'excitation, une deuxième contribution apparaît vers 1,42 eV pour les échantillons NFs-BQ[1 | 2]<sub>420</sub> et NFs-DQ[0,2 | 4].

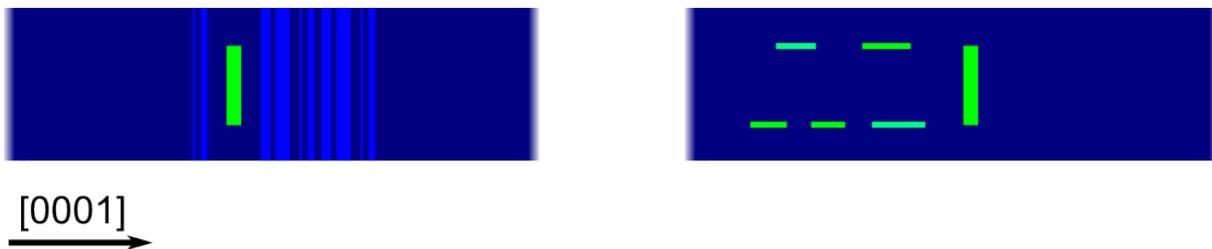


FIGURE 4.20 – Représentation schématique des structures parasites possibles, avec à gauche la présence d'inclusions ZB en bleu clair, et à droite la présence de PQs radiaux partiels d'InAs en vert.

Plusieurs structures peuvent être à l'origine de ces émissions : des PQRs partiels, dûs à l'adsorption d'arsenic sur les flancs des NFs ou la couche de mouillage, avec ou sans désorption de phosphore, ou des mélanges de phases d'InP (Figure 4.20).

La contribution à 1,42 eV étant présente pour tous les échantillons à l'exception du seul échantillon NFs-BQ[1 | 2]<sub>380</sub>, elle peut être attribuée à la présence d'un mélange ZB-Wz en raison d'une plus grande température de croissance comme observé par Harmand *et al.* [3]. Pour les trois échantillons réalisés à la même température de 420°C, la contribution vers 1,37 eV est absente pour l'échantillon NFs-DQ[1 | 1], où l'exposition à l'arsenic est la plus courte, ce qui va dans le sens de la présence de structures parasites d'InAs comme origine de la bande à 1,37 eV, si l'exposition au flux d'arsenic est trop longue, et ce, même à 420°C.

## 4.4 Modélisation pour les énergies d'émission des BQs et DQs

Nous allons tenter de faire correspondre les énergies des pics observés précédemment aux tailles de BQs relevées sur les images TEM grâce à des calculs de confinement, et en prenant en compte la contrainte exercée par l'InP qui forme une coquille autour des BQs.

### 4.4.1 Contribution due à la contrainte

Nous allons d'abord évaluer le décalage  $E_{gc,InAs} - E_{g,InAs}$  de la bande interdite avec la contrainte exercée par l'InP du NF sur la BQ ou le DQ d'InAs.

#### 4.4.1.1 Cas des BQs avec $H/D \sim 1$

Pour estimer simplement la contrainte, nous faisons la supposition que la BQ est suffisamment grande pour utiliser uniquement modèle de déformation cœur-coquille. Nous pouvons ainsi refaire appel aux calculs de Ferrand et Cibert [30] vus au chapitre précédent.

$$\epsilon_{zz} = \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} \chi f_{||} \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\theta\theta} + \epsilon_{rr} = 2 \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} \chi (f_{\perp} + B_s) \quad (4.2)$$

$$B_s = - \frac{(C_{11} + C_{12})f_{\perp} + C_{13}f_{||}}{(C_{11} - C_{12})[\eta + (1 - \eta)\chi] + C_{11} + C_{12}} \quad (4.3)$$

Avec ici des BQs incluses dans des NFs de diamètres moyens respectivement égaux à 13 nm et 40 nm, soit  $\eta \simeq 0,106$ , et toujours  $f_{||} \simeq f_{\perp} \simeq -0,031$ . L'énergie d'émission de la bande A est alors modifiée de la façon suivante [31] :

$$E_{gc,InAs} = E_{g,InAs} + \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi} \chi f_{||} [(a_{cz} - D_1 - D_3) + 2(a_{ct} - D_2 - D_4)(1 + B_s)] \quad (4.4)$$

où les  $a_i$  et  $D_i$  sont respectivement les potentiels de déformation interbandes hydrostatiques et les potentiels de déformation de valence. Comme pour beaucoup des paramètres des l'InP et l'InAs en phase Wz, en raison de l'existence de ces matériaux sous cette phase uniquement en morphologie NF, les valeurs des potentiels de déformation sont uniquement disponibles par la théorie, soit à partir des paramètres de la phase ZB, soit récemment par des méthodes ab initio. Nous avons estimés dans la partie précédente à partir de travaux de Zanolli *et al.* [32] des paramètres assez proches de

ceux obtenus par la méthode HSE utilisée par Hajlaoui *et al.*, qui a également donné pour l'InP les résultats les plus conformes à l'expérience (cf Chapitre 3). Cela peut être comparé aux résultats obtenus avec ces paramètres, ainsi que ceux issus de la ZB [4]. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

	D'après [32]	[31]	[4]
$(a_{cz} - D_1 - D_3) + 2(a_{ct} - D_2 - D_4)(1 + B_s)$	-8,9 eV	-10,2 eV	-8,15 eV
$E_{gc,InAs} - E_{g,InAs}$	0,25 eV	0,288 eV	0,226 eV

TABLEAU 4.2 – Valeurs des potentiels de déformation et du décalage de la bande interdite correspondant.

On constate bien une surestimation de la contrainte par les paramètres obtenus par HSE, et une sous-estimation par les paramètres de la ZB d'environ 10%.

#### 4.4.1.2 Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$

Les DQs avec un rapport  $H/D \sim 0,1$  sont trop fins pour pouvoir utiliser un modèle cœur-coquille. On considère alors la contrainte biaxiale subie par une couche 2D, perpendiculairement à l'axe du NF. De plus on admet à cause de sa finesse que le DQ est complètement contraint dans le plan ( $0xy$ ). Ainsi :

$$\epsilon_{xx} \simeq \epsilon_{yy} \simeq \frac{\epsilon_{\perp}}{2} \simeq f_{\perp} \quad (4.5)$$

$$\epsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} f_{\text{perp}} \quad (4.6)$$

Le décalage de la bande interdite vaut alors  $E_{gc,InAs} - E_{g,InAs} = 0,07eV$ .

#### 4.4.2 Contribution due au confinement

Pour évaluer le décalage dû à la petite hauteur des DQs, des calculs de confinement tirés des travaux de Nedzinskas *et al.* [33] sont effectués.

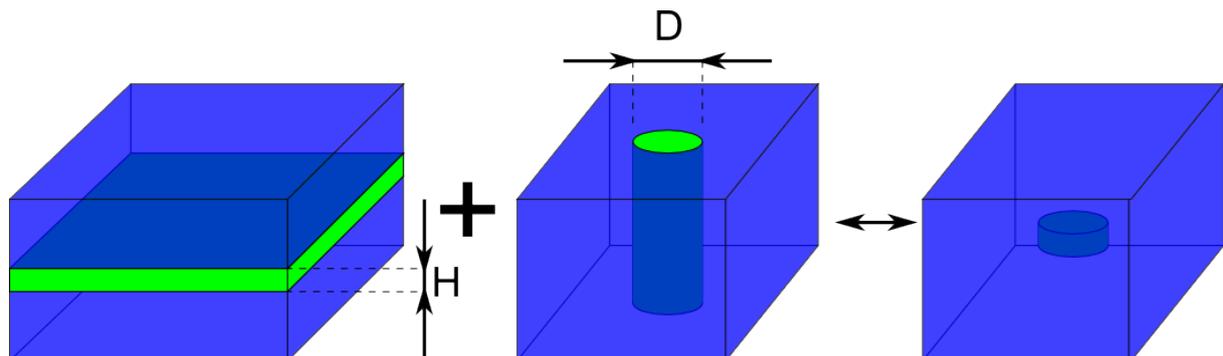


FIGURE 4.21 – Système considéré par Nedzinskas *et al.*.

Ces travaux se basent sur une approximation de l'hamiltonien dans une BQ pour permettre une séparation des variables ( $\hat{H} = \hat{H}(z) + \hat{H}(\rho) + \hat{W}(z, \rho)$ , où  $\hat{W}(z, \rho)$  est un potentiel de couplage, traité comme perturbation), en prenant en compte la discontinuité de masse effective  $m^*$  qui existe à la frontière de deux semiconducteurs grâce au paramètre  $\mu = m_{InAs}^*/m_{InP}^*$ . Ainsi l'énergie de l'état fondamental peut être déduite analytiquement avec la somme de deux contributions calculées séparément, venant respectivement des puits de potentiel axial et radial (Figure 4.21), par les équations implicites :

$$\tan\left(\frac{\pi}{2}v\right) = \mu \frac{\sqrt{\delta_z^2 - v^2}}{v} \quad (4.7)$$

$$\frac{J_{-1}(\pi u)}{J_0(\pi u)} = -\mu \frac{\sqrt{\delta_\rho^2 - u^2}}{u} \frac{K_{-1}(\pi \sqrt{(\delta_\rho^2 - u^2)/\mu})}{K_0(\pi \sqrt{(\delta_\rho^2 - u^2)/\mu})} \quad (4.8)$$

avec  $\delta_z = \sqrt{2m_{||,InAs}^* U_{InAs} H / \pi \hbar}$ ,  $v = \delta_z \sqrt{1 + \epsilon_z / U_{InAs}}$ ,  $\delta_\rho = \sqrt{2m_{\perp,InAs}^* U_{InAs} D / 2\pi \hbar}$ , et  $u = \delta_\rho \sqrt{\epsilon_\rho / U_{InAs}}$ .  $U_{InAs}$  est la hauteur de la barrière de potentiel ressentie par les porteurs dans l'InAs devant l'InP (après prise en compte de la contrainte sur l'InAs, mais en négligeant celle exercée sur l'InP),  $\epsilon_z$  la contribution au confinement liée à la hauteur H de la BQ (ou DQ), comptée à partir de la bande de l'InP, et  $\epsilon_\rho$  la contribution liée au diamètre D de la BQ (ou DQ).  $J_p$  et  $K_p$  sont respectivement les fonctions de Bessel de première et de deuxième espèce d'ordre  $p$ .

Les masses effectives des porteurs dans l'InAs Wz semblent encore soumises à débat [34, 35, 36], et cette dernière étude montre une augmentation des masses avec le confinement pour de très petits diamètres ( $\leq 3$  nm) mais les valeurs se stabilisent assez rapidement. Ce sont celles de [34] qui seront utilisées ici. Les hauteurs de barrières entre l'InAs et l'InP Wz sont évaluées à partir des décalages connus entre l'InAs et l'InP en phase ZB et ceux entre phases ZB et Wz obtenues à partir de [37] (Figure 4.22).

Des corrections sont tout de même prises en compte, car le couplage parallèle/perpendiculaire n'est pas négligeable pour des BQs (ou DQs) de si petit volume.

#### 4.4.3 Dimension des BQs et DQs et énergie d'émission

Pour l'échantillon NFs-BQ[1|2], les dimensions des BQs évaluées sur les images TEM donne une moyenne de 13 nm autant pour la hauteur que pour le diamètre, ce qui donne, une fois toutes les contributions prises en compte, une émission autour de 0,839 eV. C'est en excellent accord avec l'émission observée vers 0,84 eV, ce qui valide notre approche, notamment en ce qui concerne la surestimation des paramètres de l'InAs par la méthode HSE.

En ce qui concerne l'échantillon NFs-DQ[0,2|4], les calculs sont présentés Figure

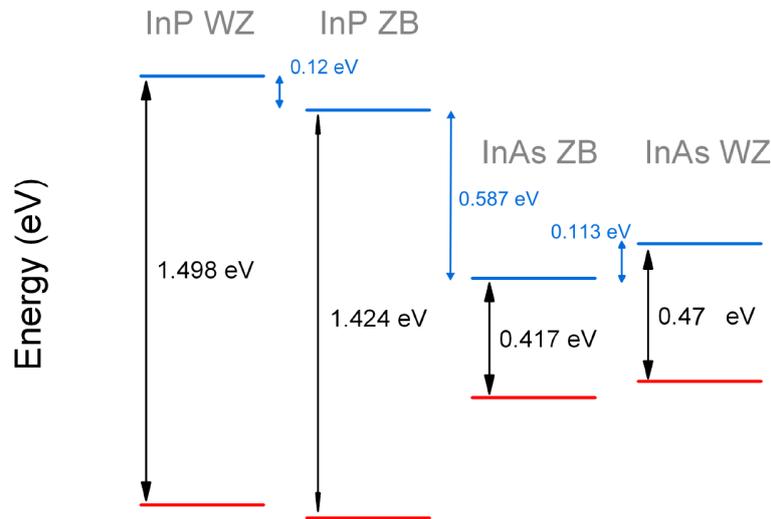


FIGURE 4.22 – Décalage entre les bandes de valence et de conduction pour l'InP et l'InAs, ZB et Wz.

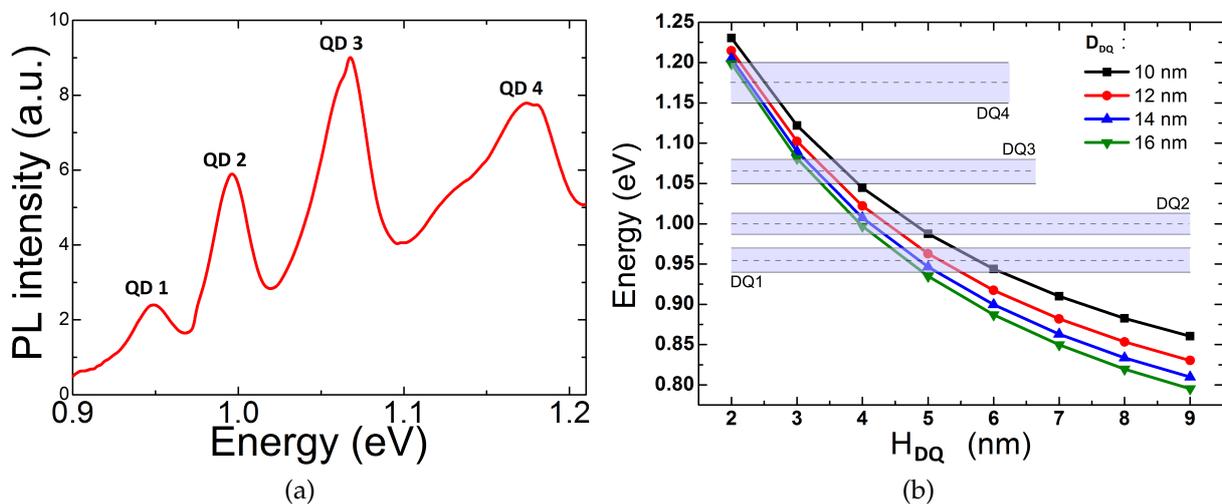


FIGURE 4.23 – a) Spectre de PL à 14 K de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4]. En insert, l'image TEM correspondante. b) Énergies d'émission d'un DQ en fonction de sa hauteur et pour quatre valeurs de son diamètre, calculées grâce à la référence [33]. Les lignes pointillées marquent les énergies des pics relevés sur a), et les zones grisées de part et d'autre représentent leur largeur à mi-hauteur respective.

4.23, où les énergies principales d'émission relevées en PL sont reportées et symbolisées par les traits en pointillés. Les zones grisées s'étendent sur les largeurs à mi-hauteur respectives. Celles-ci se recoupent avec des tailles variant entre 2 et 6 MCs, ce qui correspond aux observations TEM. Ces calculs montrent également l'élargissement possible des pics pour une dispersion en diamètre de quelques nm, ce qui est aussi constaté sur les images TEM. Cependant, chaque pic donne deux valeurs de hauteur en MC possibles. La contrainte en  $z$  a été ignorée dans un premier temps, mais une contrainte prise équivalente au désaccord de maille décale tellement les énergies qu'il n'est plus possible de faire correspondre les pics successifs à un nombre de MCs croissant une par une. Une contrainte intermédiaire permettrait de faire correspondre exactement les énergies de DQ4 à DQ1 à des hauteurs de respectivement 3 à 6 MCs.

## 4.5 Etude en température

Un des principales caractéristiques recherchées pour les BQs de semi-conducteurs est une bonne tenue de l'émission à température ambiante, pour pouvoir créer des dispositifs opérant sans système cryogénique. Ainsi les différents échantillons dont l'énergie d'émission est suffisamment élevée pour pouvoir être détectée par l'InGaAs sont étudiés en PL jusqu'à température ambiante.

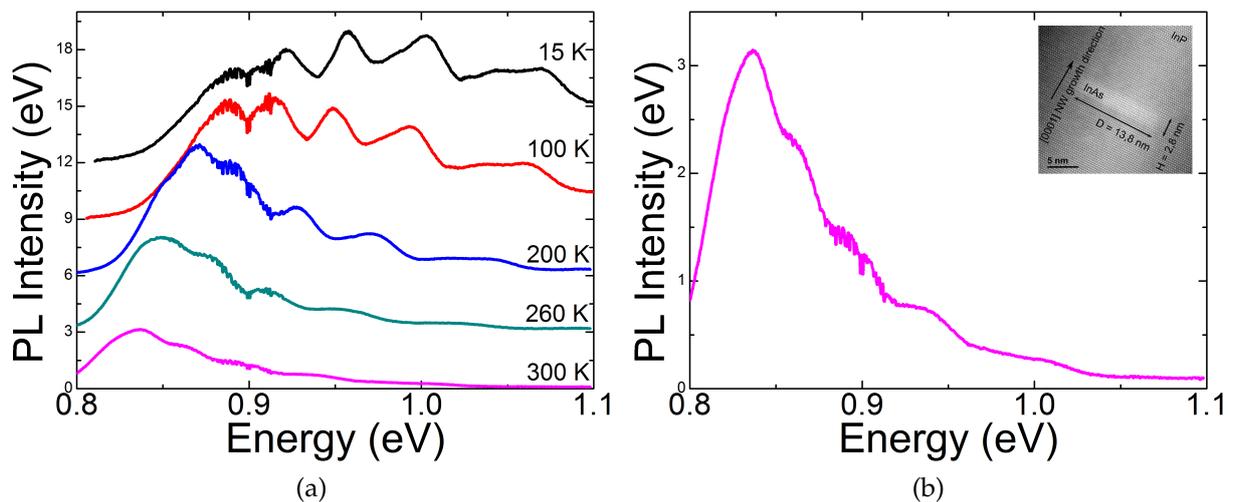


FIGURE 4.24 – a) Spectres PL de l'échantillon NFs-DQ[1|1] entre 15 K et 300 K. b) Spectre PL de l'échantillon NFs-DQ[1|1] à 300 K. En insert, rappel de l'image TEM correspondante.

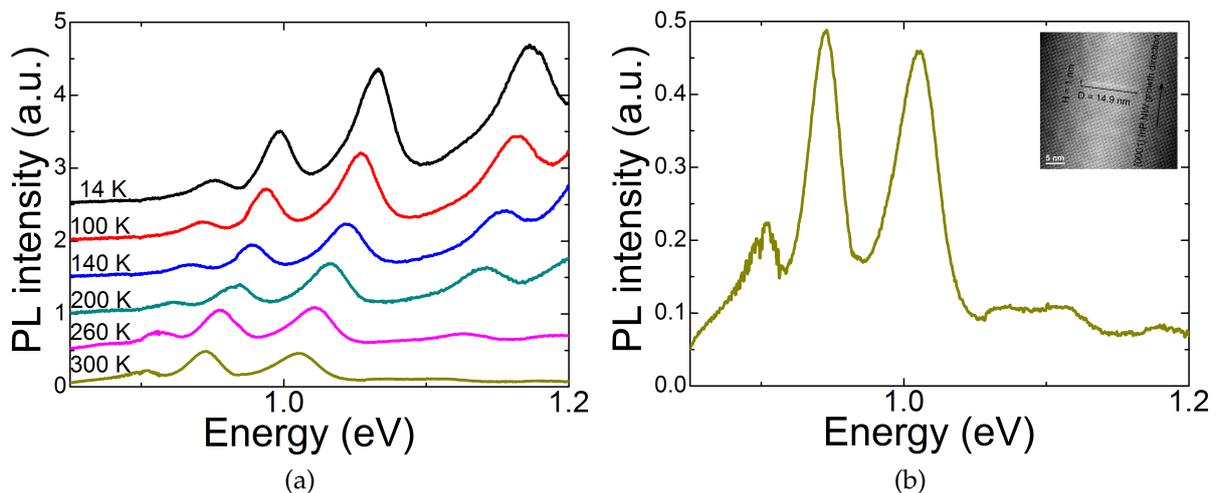


FIGURE 4.25 – a) Spectres PL de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4] entre 15 K et 300 K. b) Spectre PL de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4] à 300 K. En insert, rappel de l'image TEM correspondante.

La Figure 4.24 montre l'évolution de l'émission des BQs de l'échantillon NFs-DQ[1|1] en fonction de la température. Toutes les contributions ne se comportent pas de la même manière : plus l'émission est de basse énergie, moins l'intensité intégrée entre les minima de part et d'autre de chaque pic diminue. Notamment le pic de plus basse énergie conserve à 300 K près de 50 % de l'intensité intégrée qu'ils avaient à 15 K, alors

que les deux suivants s'abaissent à moins d'un tiers et d'un quart respectivement. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus le confinement augmente, plus la barrière de potentiel ressentie par les porteurs à l'intérieur du puits d'InAs diminue, ce qui facilite leur éjection par agitation thermique. Les largeurs à mi-hauteur des pics principaux sont voisines de 30 meV, soit un très faible élargissement de l'émission à température ambiante.

La même tendance est observée Figure 4.25 pour l'échantillon NFs-DQ[0,2|4], et quelque rapports d'intensité  $I(300\text{ K})/I(15\text{ K})$  sont répertoriés dans le Tableau 4.3. Ces rapports-ci sont d'autant plus pertinents que les pics sont mieux résolus.

Energie à 15 K (eV)	0,95	1	1,06	1,17
$I(300\text{ K})/I(15\text{ K})$	0,7	0,7	0,4	0,06

TABLEAU 4.3 – Rapports d'intensités intégrées entre 15 et 300 K de quelques pics de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4].

On retrouve de nouveau des largeurs à mi-hauteur entre 30 et 40 meV, soit qui varient assez peu avec la température.

La Figure 4.26 montre l'évolution de la position de certains des pics principaux des échantillons NFs-DQ[1|1] et NFs-DQ[0,2|4] en fonction de la température, avec pour repère le modèle de Varshni ajusté pour l'énergie à 0 K, les autres paramètres ayant été fixés à ceux de l'InAs massif ZB ( $\alpha = 0,276\text{ meV/K}$  et  $\beta = 93\text{ K}$  [38]).

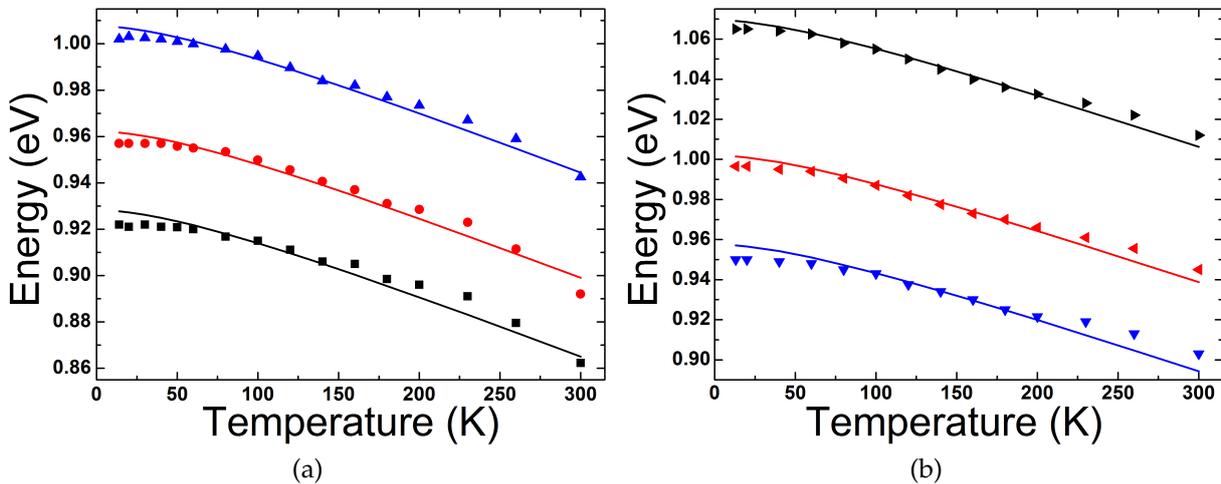


FIGURE 4.26 – Évolution de l'énergie de trois des pics principaux des échantillons a) NFs-DQ[1|1] et b) NFs-DQ[0,2|4] en fonction de la température. Les lignes pleines sont des ajustements du modèle de Varshni par rapport à l'énergie, les autres paramètres étant fixés à ceux de l'InAs massif ZB.

Les points expérimentaux suivent en grande partie le modèle, avec les divergences les plus importantes pour les températures extrêmes. Pour les ensembles de BQs, les divergences à température ambiante sont souvent expliquées par des redistributions des porteurs vers les plus grandes BQs, soit un décalage rapide vers les plus basses

énergies [39, 40]. Ici, la localisation de BQs uniques dans chaque NF empêche ceci d'arriver. On peut ici mettre en cause la difficulté à résoudre les pics, surtout en ce qui concerne l'échantillon NFs-DQ[1 | 1].

Les écarts au modèle à basse température peuvent quant à eux s'expliquer par une recombinaison excitonique plutôt que bande à bande [41] comme observé au Chapitre 2 pour l'InP, et qui redevient progressivement bande à bande au fur et à mesure que la température augmente, par activation thermique.

## 4.6 Propriétés de polarisation

### 4.6.1 Introduction

Comme évoqué dans le Chapitre 1, il faut s'assurer d'accorder l'état de polarisation de l'émission des objets insérés (que ce soit des BaQ, des BQs, des DQs ou bien des PQs) voire les NFs eux-mêmes, dans une structure photonique pour garantir un couplage optimal en fonction de l'application visée.

Quelques études, théoriques ou expérimentales, ont déjà été réalisées sur l'état de polarisation dans des NFs d'InAs/InP en fonction des objets insérés (Figure 4.1). Pour évaluer cette polarisation, on utilise le degré de polarisation linéaire (DLP pour *degree of linear polarization*) défini par :

$$DLP = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} \quad (4.9)$$

Pour des PQRs d'InAs insérés dans des NFs d'InP, des polarisations perpendiculaires [42] ou parallèles [2] à l'axe du NF ont été observées, avec des degrés de polarisation linéaire (DLP) respectivement de -0,48 et jusqu'à +0,73, avec des méthodes d'observation relativement similaires (NF unique détaché du substrat d'origine et reposant sur un nouveau substrat, InP ou Si). La principale différence est le diamètre du NF, de 140 nm dans le premier cas et de 75 nm dans l'autre. Ainsi il a été conclu par Hadj Alouane *et al.* que le confinement diélectrique est en grande partie responsable de la valeur qu'ils obtiennent.

Pour des systèmes comportant des BQs de différentes morphologies (différents rapports H/D) comme des BaQs [43, 1], des BQs [15, 44, 45, 43] ou des DQs [13]), une tendance semble indiquer que la polarisation va de perpendiculaire à l'axe de croissance du NF pour les DQs ou les BQs de rapport d'aspect H/D  $\lesssim 1$ , à parallèle pour des BaQs. Parmi ces travaux, [15] et [45] obtiennent des résultats contradictoires sur les mêmes structures, suivant si la mesure est effectuée depuis le sommet du NF ou par le côté. Différentes valeurs issues de la littérature pour le système InAs/InP sont rassemblées dans le Tableau 4.4. Pour accéder au dipôle intrinsèque de la BQ, il est en fait crucial, en plus de l'influence du confinement diélectrique, de considérer l'environ-

nement électromagnétique de l'émetteur qui est susceptible de modifier le diagramme de rayonnement.

Réf.	Objet	Diamètre	Position/Substrat	Collection	DLP
[42]	PQR	140 nm	Allongé/InP	Facettes	-0,44 ; -0,41
[2]	PQR	75 nm	Allongé/Si	Facettes	0,73 ; 0,24 ; 0,3
[15]	BQ	45 nm	Debout/InP	Sommet	0,1 (absorption) - 0,2 (émission)
			Allongé/SiO <sub>2</sub> /Si	Facettes	0,78 (absorption) - 0,72 (émission)
[45]	BQ	60 nm	Allongé/SiO <sub>2</sub> /Si	Sommet	0,35
				Facettes	0,7
[1]	BQ	100–150 nm	Allongé/Grille TEM	Facettes	-0,14 – -0,58
	BaQ				0,67 – 0,92
[13]	DQ	240 nm	Allongé/Si ou SiO <sub>2</sub>	Facettes	~0,7

TABLEAU 4.4 – Récapitulatif des valeurs de DLP relevées dans la littérature pour le système InAs/InP.

Plus précisément, pour le cas tout d'abord d'un NF unique dans un milieu homogène et isotrope (vide, air, liquide, matrice, Figure 4.27a et b), il a été précisé que pour un comportement de guide d'onde, les modes de guide privilégiés doivent être polarisés perpendiculairement à l'axe des NFs. Cependant, il peut exister un contraste important d'indice optique entre les NFs, souvent supérieur à 3 pour des semiconducteurs, et la matrice. S'il est nécessaire pour un confinement du champ dans le NF dans le cas d'un rôle de guide d'onde, il peut entraîner une inhibition des modes de guide si le NF est trop fin devant les longueurs d'onde en jeu [46, 47]. C'est cet effet qui est nommé confinement diélectrique.

En pratique, les mesures sur NF unique se font généralement sur un NF détaché puis reporté sur un substrat où il est étendu (Figure 4.27.c)), ce qui est également le cas pour de nombreux dispositifs impliquant un NF contacté aux extrémités. La nouvelle structure photonique à considérer est alors l'ensemble substrat+NF, et là encore le diagramme d'émission est modifié : l'émission s'effectue principalement en direction du matériau de plus haut indice [45] et sa polarisation peut être altérée [29]. Par un nouveau changement de structure, Casedei *et al.* parviennent à basculer la polarisation de la lumière absorbée par un NF en ajoutant des nano-antennes d'or.

*Remarque : Même pour un NF tel qu'après croissance, la lumière est émise préférentiellement vers le substrat. L'ajout d'un miroir [48] permet d'augmenter la collection de la lumière depuis le dessus.*

Enfin, les NFs eux-mêmes, crûs en ensemble (Figure 4.27.d)), peuvent influencer leurs voisins. S'il est assez dense, l'ensemble peut s'assimiler à une couche composite homogène (cela sera détaillé au chapitre suivant). Là encore il est possible d'ajouter la

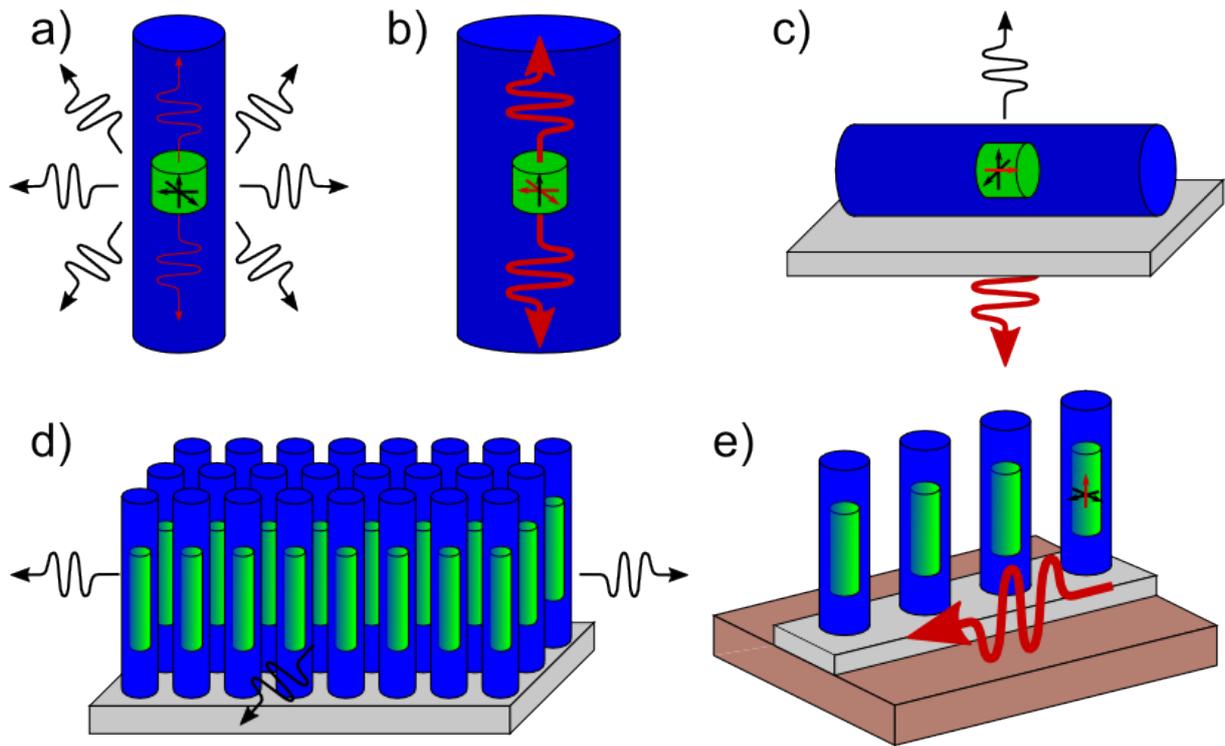


FIGURE 4.27 – Schéma de différentes structures photoniques impliquant des NFs : a) NF unique dans le vide avec un diamètre petit devant la longueur d'onde d'intérêt, b) avec un diamètre grand devant cette longueur d'onde, c) NF unique couché sur un substrat, d) ensemble dense de NFs, e) réseau linéaire de NFs sur un guide d'onde.

contribution d'un substrat : le démonstrateur du projet INSCOOP, décrit en introduction, est un ensemble de NFs organisés en réseau linéaire sur un guide d'onde (Figure 4.27.e)), et un nouveau profil d'émission est privilégié le long du guide.

Des études ont été effectuées par le passé au sein de l'équipe pour évaluer le dipôle intrinsèque de NFs-BaQ et NFs-BQ à partir de leur émission et par le calcul en tenant compte et du confinement diélectrique, et de l'influence du substrat [29]. Des polarisations parallèles à l'axe des NFs pour des BaQs d'InAs et perpendiculaires pour des BQs d'InAsP sont ainsi mesurées pour des diamètres réduits  $D/\lambda$  supérieurs à 0,075. Dans le but de pousser ces études plus loin par rapport aux différentes morphologies de BQ d'InAs, celles-ci ont été crues en visant les plus petites hauteurs possibles. Il faudra noter que le diamètre réduit est ici voisin de 0,03, et que le confinement diélectrique devrait ainsi être d'autant plus présent.

## 4.6.2 Dispositif de mesure

Pour rendre compte de l'état de polarisation de l'émission, des études de PL sont cette fois-ci réalisées en collectant l'émission sur la tranche de l'échantillon (Figure 4.28). En effet, les NFs ayant été crûs en grande majorité verticaux, cette méthode permet d'accéder à l'orientation extrinsèque du dipôle. Cette méthode a par ailleurs déjà été utilisées pour des structures comme des BQs autoassemblées [49, 50, 51] ou des

PQs [52] afin de connaître l'implication des trous lourds par rapport aux trous légers dans les transitions, celles-ci entraînant différents états de polarisation. Notons que cette méthode a été récemment utilisée pour l'étude de NFs d' InP [53], ce qui nous renforce dans la démarche que nous avons suivie.

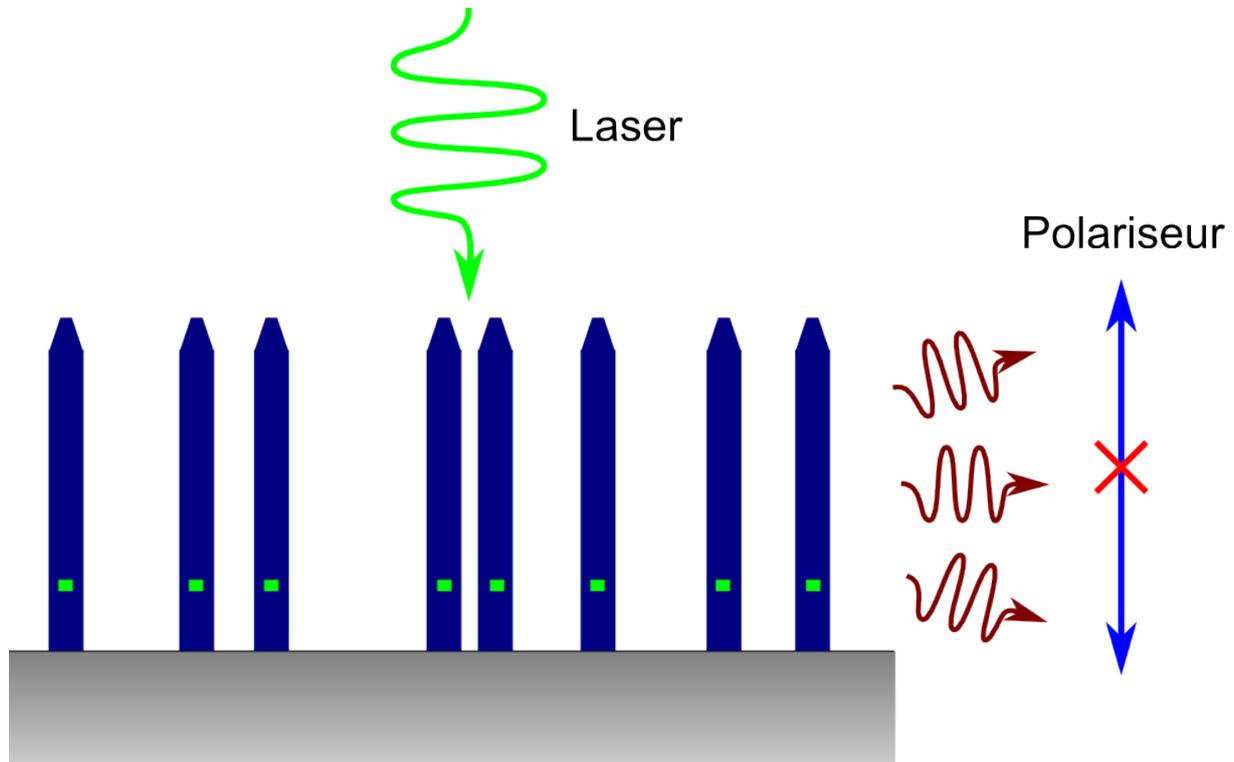


FIGURE 4.28 – Représentation schématique de la méthode de mesure de PL résolue en polarisation. L'excitation est réalisée parallèlement à l'axe des NFs, tandis que l'émission est collectée perpendiculairement, après passage dans un polariseur.

Les NFs sont donc excités par dessus, et la lumière est collectée selon la tranche de l'échantillon par un objectif de microscope d'ouverture numérique de 0,4. Une caméra IGA est utilisée pour focaliser la collection sur la tranche, puis le signal récupéré est focalisé dans un monochromateur équipé d'une barrette CCD IGA. Un polariseur est ajouté sur le trajet optique pour obtenir un spectre résolu en polarisation linéaire. Le banc expérimental est calibré avec une lampe au tungstène. Des fonctions de transfert ont été introduites pour corriger toute anisotropie de polarisation introduite par le banc. Il est à noter que ce travail a été réalisé avec un réseau comportant peu de traits par mm : l'anisotropie introduite doit donc être faible. Enfin notons que les mesures n'ont pu être effectuées qu'à température ambiante.

#### 4.6.3 Cas des DQs avec $H/D \sim 0,1$

La première étude est effectuée sur l'échantillon NFs-DQ[0,2 | 4], avec le même laser que précédemment, soit avec une longueur d'onde de 532 nm et une puissance de 22 mW, et toujours non focalisé (la taille de la tache fait environ 1 mm de diamètre).

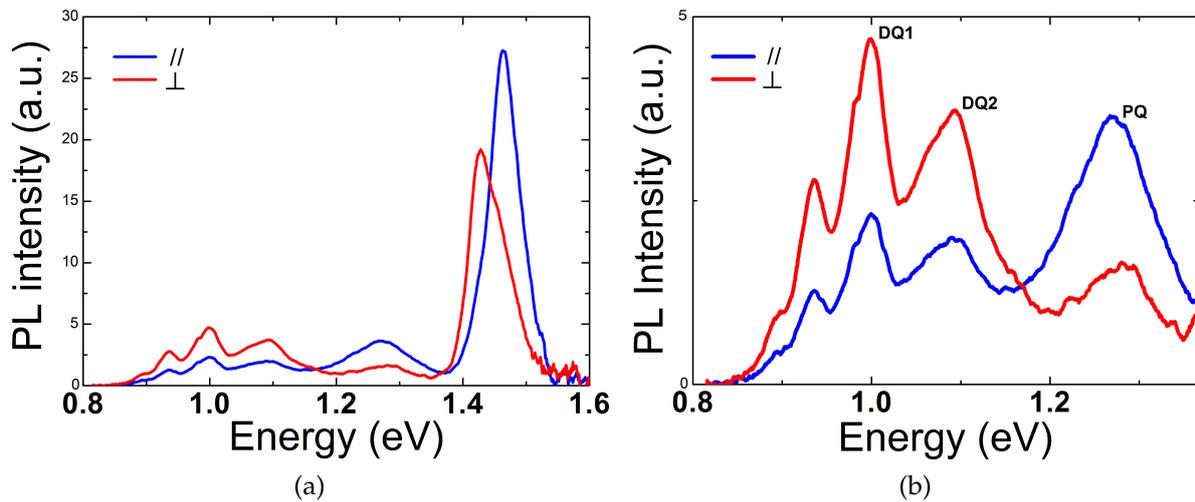


FIGURE 4.29 – Spectres de PL résolus en polarisation linéaire de l'échantillon NFs-DQ[0,2|4] a) de 0,8 à 1,6 eV et b) agrandi sur l'émission des DQs entre 0,8 et 1,4 eV.

La Figure 4.29 montre les spectres obtenus pour une polarisation parallèle (//) et perpendiculaire ( $\perp$ ) à l'axe des NFs. Ces notations seront utilisées pour toutes les mesures sur la tranche, avec  $\perp$  pour l'orientation verticale du polariseur (posé comme origine de l'angle d'inclinaison), et // pour son orientation horizontale (incliné à  $90^\circ$ ).

Bien que les énergies d'émission sont identiques à celles obtenues précédemment en collectant par le haut, les intensités comparées entre les pics ont changé en faveur des pics de plus haute énergie. Ceci semble indiquer que les DQs sont plus petits en moyenne que ceux qui avaient été étudiés précédemment sur cet échantillon. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les NFs mesurés sont situés au bord de l'échantillon, et que ceux-ci auraient une vitesse de croissance axiale plus faible, peut être en raison d'une plus faible réévaporation de l'arsenic par le substrat [54].

On constate l'anisotropie de l'émission, notamment avec une intensité perpendiculaire plus importante pour les 4 premiers pics (situés à environ 0,9 eV, 0,94 eV, 1 eV et 1,1 eV) attribués aux DQs, malgré le confinement diélectrique amené par les NFs. Par contre, le pic situé à environ 1,27 eV que nous avons attribué à un PQR (pic situé vers 1,37 eV à 12 K) et le pic attribué aux NFs d'InP situé à environ 1,43 eV sont polarisés parallèlement à l'axe des NFs.

La Figure 4.30 montre l'évolution de la valeur du DLP calculée à partir des spectres de la Figure 4.29 en fonction de l'énergie.

Les pics associés aux DQs compris entre 0,8 et 1,1 eV, présentent un DLP négatif, entre -0,3 et -0,4. Le pic large situé à environ 1,27 eV est polarisé parallèlement à l'axe des NFs, avec un DLP de +0,4. Le pic de la bande A de l'InP Wz, situé à environ 1,43 eV, est polarisé perpendiculairement à l'axe des NFs, avec un DLP de -0,45, comme prévu théoriquement pour cette bande dans le matériau Wz (règle de sélection [55, 56]) et observé expérimentalement sur des NFs InP : -0,49 pour [57], -0,42 pour [58], entre -0,3 et -0,6 pour [59], et entre -0,25 et -0,75 pour [53].

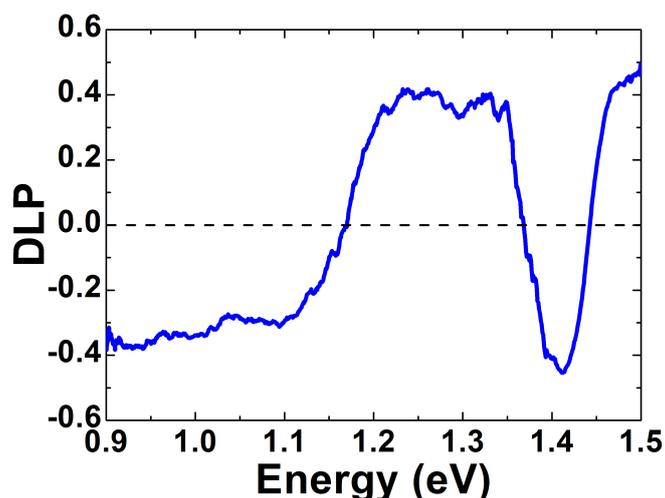


FIGURE 4.30 – Valeur de DLP en fonction de l'énergie d'émission, calculée à partir de la Figure 4.29.

Les émissions attribuées aux DQs qui montrent un DLP négatif suivent bien la tendance dégagée dans le paragraphe 4.6.1, notamment en ce qui concerne les DQs avec un faible rapport  $H/D$  ( $\sim 0,1$ ). Notons que l'étude expérimentale de van Weert *et al.* [15] donne des valeurs extrinsèques positives de DLP, certainement à cause du confinement diélectrique. On peut aussi relever un DLP d'environ  $-0,67$  pour les DQs étudiés par Birowosuto *et al.* [13]. Cette valeur est plus élevée que la notre sans doute parce que le diamètre des NFs, voisin de 200 nm, est suffisamment grand pour limiter le confinement diélectrique. Enfin, pour le pic situé vers 1,27 eV, le DLP devient fortement positif. Ceci est en accord avec son attribution à un PQR, qui serait toujours présent sur les flanc des NFs. Cela sera conforté dans la suite.

Une étude exhaustive en fonction de l'angle d'inclinaison du polariseur a ensuite été réalisée.

La Figure 4.31 montre une cartographie colorimétrique de l'intensité de PL en fonction de l'angle d'inclinaison du polariseur et de l'énergie d'émission. On peut distinguer 4 zones en énergie où l'intensité de PL est importante, qui correspondent aux 4 pics relevés plus haut. Les 3 zones de plus basse énergie voient l'intensité de PL atteindre un maximum autour de  $0^\circ/180^\circ$ , soit perpendiculairement à l'axe des NFs, et un minimum vers  $90^\circ$ . C'est exactement l'inverse pour la dernière zone, à plus haute énergie. Cela confirme ainsi l'anisotropie de polarisation de l'émission des NFs-DQ, avec un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du NF pour les DQs, et parallèlement pour ce qu'on suppose être un PQR.

La Figure 4.32 montre les résultats d'analyses résolues en polarisation, tracées en coordonnées polaires, spécifiques aux trois pics situés respectivement à 1 eV, 1,1 eV et 1,27 eV, et notées respectivement DQ1, DQ2 et PQ sur la Figure 4.29b. En ce qui concerne les DQ1 et DQ2, c'est l'intensité maximale qui est reportée, tandis que le signal a été intégré entre 1,2 et 1,35 eV pour PQ en raison de la largeur du pic et de son

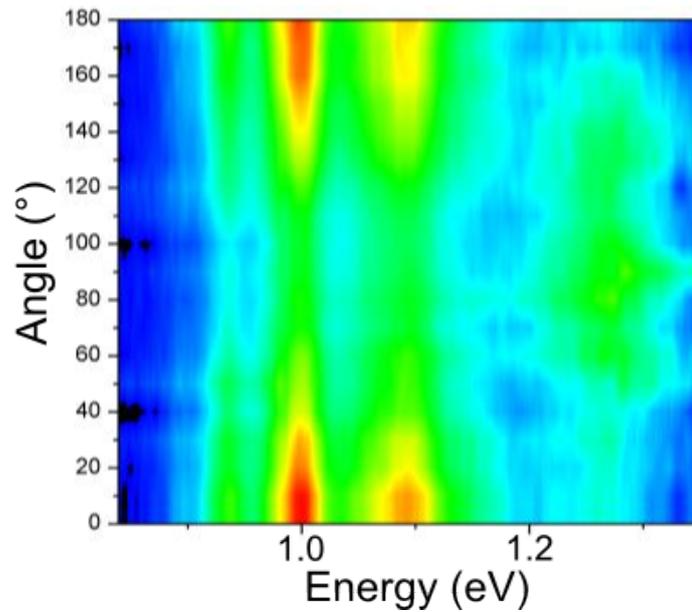


FIGURE 4.31 – Cartographie colorimétrique de l'intensité de PL en fonction de l'angle du polariseur par rapport à l'axe des NFs en ordonnée, et de l'énergie d'émission en abscisse.

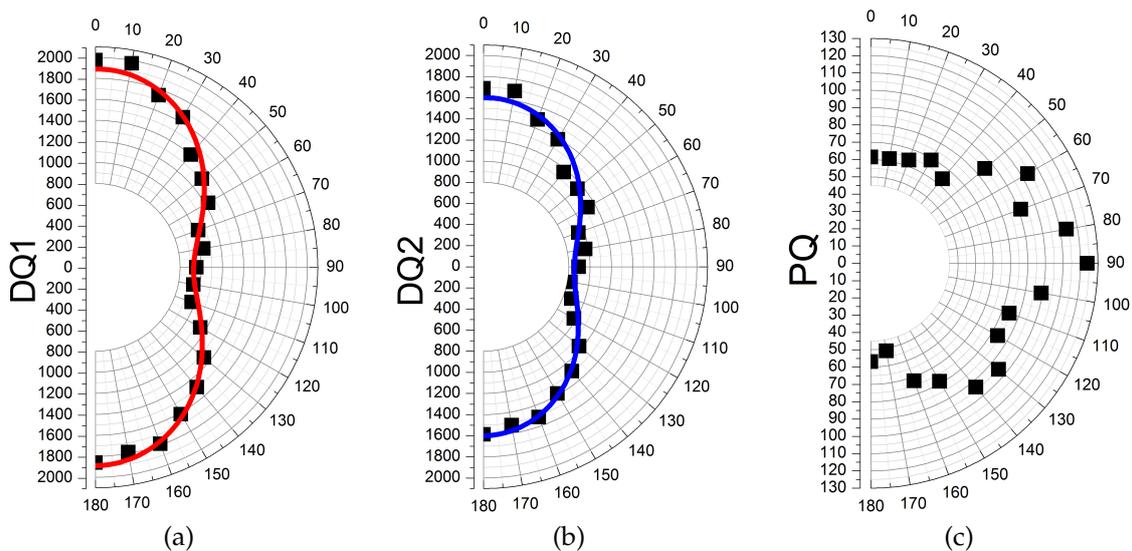


FIGURE 4.32 – Tracés en coordonnées polaires de l'intensité de PL des pics nommés a) DQ1, b) DQ2 et c) PQ, en fonction de l'angle du polariseur ( $\theta = 0$  pour l'axe du polariseur aligné sur celui du NF). Les courbes pleines bleue et rouge sont des ajustements de l'équation 4.10 aux points expérimentaux.

faible rapport signal sur bruit. L'anisotropie et l'opposition entre DQ1/2 et PQ sont à nouveau soulignée et, dans le cas de DQ1 et DQ2, il est possible de modéliser simplement l'évolution de l'intensité avec l'équation standard :

$$Int(\theta) = \alpha + \beta \cos^2(\theta - \theta_0) \quad (4.10)$$

avec  $\theta_0$  ne dépassant pas le degré. Des valeurs de DLP de -0,35 pour DQ1 et -0,3 pour DQ2 sont à nouveau déduites.

La situation semble plus complexe pour le pic PQ polarisé parallèlement à l'axe

des NFs. Le modèle usuel reproduit mal l'évolution de l'intensité (le  $R^2$  correspondant n'est que de 0,75, contre 0,98 et 0,94 respectivement pour les deux autres pics), ce qui peut déjà être un indice de l'origine différente de ce pic.

#### 4.6.4 Cas des BQs avec $H/D \sim 1$

La même étude appliquée aux BQs de rapport  $H/D \sim 1$  révèle des résultats similaires, à savoir une polarisation perpendiculaire à l'axe des NFs. Par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des BaQs de rapport  $H/D \geq 5$  [29] pour lesquels la polarisation était parallèle à l'axe des NFs, nous en avons déduit que le basculement de polarisation s'effectue pour des valeurs de  $H/D$  comprises entre 1 et 5. Nous n'avons pu préciser cette valeur au cours de ce travail, mais il sera intéressant d'explorer cette plage de dimensions pour en apprendre plus sur ce basculement.

#### 4.6.5 Influence de la source d'excitation

L'échantillon NFs-DQ[0,2|3] a également été étudié en polarisation (Figure 4.33 et 4.34), avec une source d'excitation légèrement différente, en prévision des travaux abordés dans le chapitre suivant : c'est cette fois-ci un laser rouge qui est focalisé, pour diminuer l'absorption dans un éventuel matériau encapsulant les NFs.

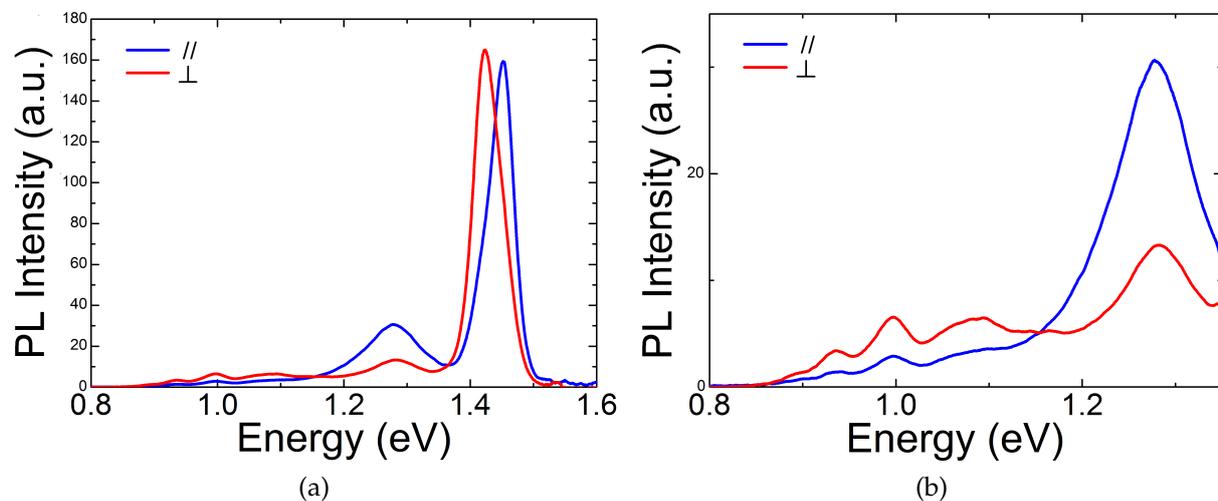


FIGURE 4.33 – Spectre de PL résolue en polarisation linéaire de l'échantillon NFs-DQ[0,2|3] a) de 0,8 à 1,6 eV et b) agrandi sur l'émission des DQs entre 0,8 et 1,4 eV.

La méthode d'excitation ne change pas les résultats expérimentaux, ce qui est logique étant donné que la longueur d'onde d'excitation est toujours plus petite que celle des transitions étudiées, la bande A de l'InP Wz étant la plus petite de celles-ci.

Le pic à 1,27 eV qui montre une polarité inverse de celle des autres pics est à nouveau présent. Il est toujours très intense à basse température, ce qui oriente une fois de plus vers l'hypothèse d'une origine liée à un PQR. Des valeurs positives de DLP ont déjà été mesurées pour de telles structures au sein de notre équipe [2]. Pour valider

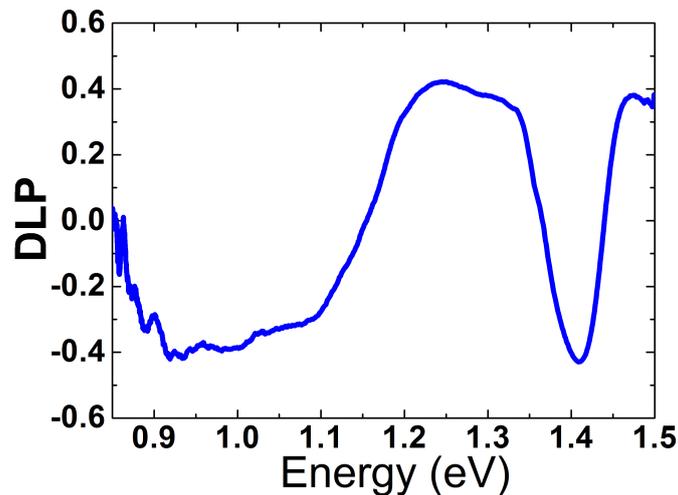


FIGURE 4.34 – Valeur de DLP en fonction de l'énergie d'émission, calculée à partir de la Figure 4.33.

cette hypothèse, un échantillon de NFs d'InP comportant un PQR d'InAs délibéré a été réalisé.

#### 4.6.6 Cas d'un PQ radial

La réalisation de cet échantillon commence par une étape de croissance axiale d'InP identique à celle de l'échantillon NFV. La température est ensuite abaissée à 340°C, et le PQ est crû pendant 30 s avec le même flux d'indium utilisé pour les DQs, mais avec un rapport  $P_V/P_{III}$  plus important pour favoriser la croissance radiale [60]. La croissance est terminée par une autre étape de croissance radiale d'InP à la même température de 340°C, pendant 10 mn. L'échantillon, nommé NFPQ, a été caractérisé tout d'abord en PL à basse température (Figure 4.35).

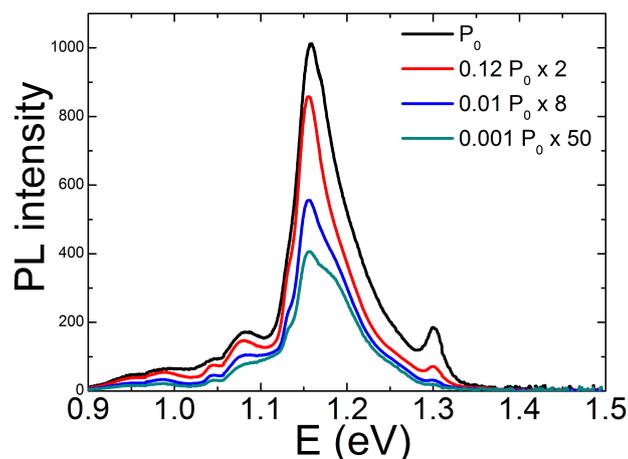


FIGURE 4.35 – Spectre de PL à 14 K de l'échantillon NFPQ en fonction de la puissance d'excitation.

Le premier constat est la disparition du pic de l'InP Wz. La plupart des porteurs se recombinent dans le PQ en raison de l'alignement de bandes de type I et de la grande surface de la structure. Le spectre comporte néanmoins plusieurs contributions : les

pics principaux situés vers 1,08 eV, 1,16 eV et 1,3 eV sont attribués à des épaisseurs différentes de PQs dans la population des NFs [61, 18] et/ou à des variations de cette épaisseur au sein d'un même NF [62]. Ces énergies peuvent être attribuées respectivement à des épaisseurs de 3, 2 et 1 MC d'InAs. Leur largeur à mi-hauteur importante, notamment celle du pic le plus intense qui est supérieure à 50 meV, peut s'expliquer au regard des spectres à basse puissance d'excitation qui montrent la présence d'autres pics de moindre importance. Des variations de composition dues à des échanges entre P et As, ou des variations d'épaisseur très localisées pourraient être à l'origine de ces pics [18, 62].

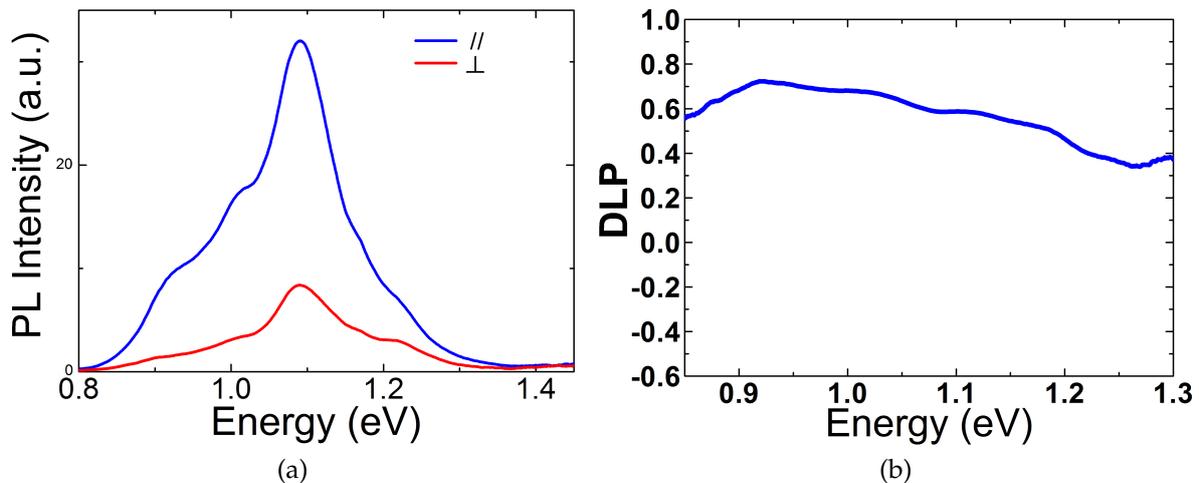


FIGURE 4.36 – Spectre de PL résolue en polarisation linéaire de l'échantillon NFPQ a) de 0,8 à 1,6 eV et b) agrandi sur l'émission des BQ entre 0,8 et 1,4 eV.

Cet échantillon a ensuite été étudié en polarisation avec le même dispositif que précédemment (Figure 4.36). La polarisation est fortement orientée selon l'axe des NFs, ainsi que le confirme le tracé du DLP en fonction de l'énergie d'émission qui oscille entre +0,4 et +0,7. Il est intéressant de noter une augmentation du DLP avec la longueur d'onde d'émission, soit avec l'épaisseur du PQ. Ainsi le pic vers 1,21 eV a un DLP proche de +0,4, très similaire à celui du pic PQ relevé sur la Figure 4.29b ce qui conforte l'hypothèse faite d'associer ce pic à un PQR. L'énergie plus élevée de ce dernier pic, alors qu'on lui a attribué l'épaisseur minimale d'une MC, peut signifier que le PQ formé n'est que partiel, ajoutant ainsi un confinement axial.

## 4.7 Étude sur des BQs d'InAsP

Pour compléter ce travail, une étude a été réalisée sur des BQs d'InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> pour évaluer l'influence de la composition de ces BQs sur l'énergie d'émission

### 4.7.1 Croissance des BQs d'InAsP

Le même processus d'insertion a été appliqué, à savoir que la croissance des BQs démarre 3 mn après le début de la croissance des NFs, à une température de 420°C. Pour limiter l'impact sur le confinement, et donc sur l'énergie d'émission, des possibles variations de hauteur des BQs consécutives aux différences de taux d'incorporation entre le phosphore et l'arsenic dans les différents échantillons réalisés avec des compositions d'InAsP différentes, les BQs ont été réalisées avec une hauteur visée relativement importante. Le modèle utilisé précédemment indique des variations qui ne sont plus que de l'ordre de quelques meV pour des hauteurs voisines de 30 nm. Pour atteindre cette dimension, nous avons utilisé le même flux d'indium que pour les échantillons NFs-DQ[1|1] et NFs-BQ[1|2], soit 1 MC/s, avec un temps de croissance de 5 s. Par une extrapolation très simpliste à partir des hauteurs des BQs dans ces échantillons, la hauteur attendue pour ces BQ[1|5] devraient être dans le gamme 30-40 nm. Différents rapports  $R_{As-P} = \frac{P_{As}}{P_{As}+P_P}$  des pressions équivalentes dans les flux (PEF) d'arsenic ( $As_4$ ) et de phosphore ( $P_2$ ) ont été utilisés, soit : 90%, 70%, 60%, 50% et 30% d'As, correspondant respectivement à des mélanges As-P de : 90-10, 70-30, 60-40, 50-50 et 30-70

### 4.7.2 Propriétés optiques des BQs d'InAsP

La Figure 4.37 présente les spectres de PL à 14 K des NFs-BQ réalisés avec ces différentes valeurs de  $R_{As-P}$ , soit la pression partielle de phosphore dans le flux d'élément V.

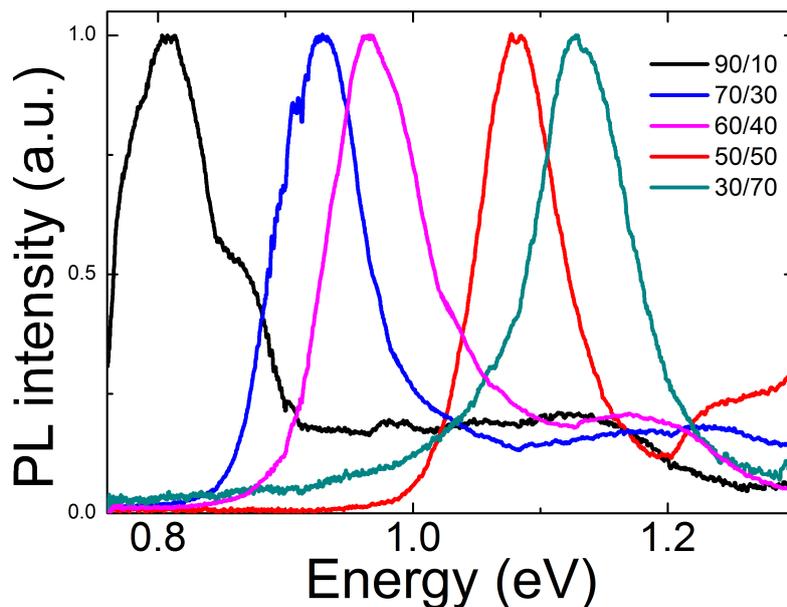


FIGURE 4.37 – Spectres de PL à 14 K des NFs-BQ obtenus avec différents rapports  $R_{As-P}$  des BEP différents, normalisés à l'intensité maximale.

Comme attendu, plus la composition en phosphore de la BQ augmente, plus l'éner-

gie d'émission augmente. On constate aussi que les pics sont relativement larges (autour de 80 meV) comparés à ceux obtenus pour des BQs d'InAs. Ils restent cependant équivalents à ceux mesurés dans d'autres travaux [3, 63].

Afin de rendre compte de l'évolution de l'énergie d'émission de ces BQs d'InAsP avec la composition en phosphore (arsenic), nous avons modélisé l'influence des différents effets à prendre en compte, à savoir : la composition, le profil de contrainte et le confinement.

### Composition :

L'évolution de la bande interdite du matériau ternaire massif en fonction de sa composition peut être décrit par la loi de Vegard, développée pour décrire la variation du paramètre de maille d'un alliage [64] :

$$E = x_P E_{g,InP} + (1 - x_P) E_{g,InAs} + C x_P (1 - x_P) \quad (4.11)$$

où  $x_P$  est la fraction atomique de phosphore dans la BQ,  $E_{g,InP}$  la bande interdite de l'InP, et  $E_{g,InAs}$  celle de l'InAs. La quantité  $x_P$  n'est pas connue directement, car l'arsenic et le phosphore n'ont pas le même taux d'incorporation en surface. Persson *et al.* [6] déterminent, à partir d'un modèle développé par L. Samuelson *et al.* [65] et de mesures de spectroscopie par rayons X, une relation entre  $x_P$  et la pression partielle de phosphore  $f_P = 1 - R_{As-P}$  dans le flux de la forme :

$$x_P = \left[ 1 + \beta \frac{P_{As}}{P_P} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{\alpha}{\beta} \left( \frac{1}{f_P} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (4.12)$$

avec  $\frac{\alpha}{\beta}$  le rapport entre les taux d'incorporation de l'arsenic et du phosphore, qui peut varier en fonction de la température du substrat et du rapport  $P_V/P_{III}$ , mais qui est attendu autour de quelques unités.

Un paramètre de courbure  $C$  est ensuite ajouté pour rendre compte d'une légère dépendance non linéaire. Persson *et al.* trouvent une valeur ( $C = 0,2$ ) supérieure à celle recommandée par Vurgaftman *et al.* ( $C = 0,1$  [38]) pour l'InAsP en phase ZB, mais qui reste en accord avec la gamme de valeurs qu'ils ont relevée dans la littérature ( $C = 0,09 - 0,38$ ). De même, Wang *et al.* [66] ont récemment étudié l'InGaAs, et constatent un bon accord avec la valeur de la phase ZB, une fois le décalage de largeur de bande interdite en passant à la Wz pris en compte.

### Contrainte :

La BQ est à nouveau suffisamment grande pour considérer le modèle pour des structures cœur-coquille contraintes. Comme vu précédemment, la BQ va être compri-

mée par la coquille d'InP, et donc non seulement la force exercée par celle-ci va évoluer avec la composition de la BQ, mais également les potentiels de déformation vont être modifiés continûment, ainsi donc que leur impact sur l'énergie. L'évolution du paramètre de maille avec la composition d'InAsP est décrite par la loi de Vegard, et donc le désaccord de maille entre l'InP et l'InAsP s'écrit :

$$f_{\perp,||,InAsP} = \frac{a_{\perp,||,InP} - (x_P a_{\perp,||,InP} + (1 - x_P) a_{\perp,||,InAs})}{a_{\perp,||,InAs}} \quad (4.13)$$

$$= \frac{(1 - x_P)(a_{\perp,||,InP} - a_{\perp,||,InAs})}{a_{\perp,||,InAs}} \quad (4.14)$$

$$= (1 - x_P) f_{\perp,||,InAs} \quad (4.15)$$

L'évolution des potentiels de déformation avec la contrainte (composition) est également généralement approchée par cette loi [38, 67].

Ainsi le décalage en énergie s'écrira :

$$\Delta_{strain} = \frac{1 - \eta}{\eta + (1 - \eta)\chi'} \chi' (1 - x_P) f_{\perp,||,InAs} A' \quad (4.16)$$

où les grandeurs  $\chi'$  et  $A'$  sont celles définies au chapitre précédent, modifiées par la loi de Vegard.  $\eta$  est toujours le carré du rapport entre le rayon de la BQ et celui du NF.

### Confinement :

La hauteur de la BQ a été suffisamment augmentée pour négliger le confinement dans la direction axiale. Concernant la direction radiale, il faut prendre en compte que la masse des porteurs dans l'InAsP ainsi que la profondeur du puits de potentiel de l'InAs<sub>1-x<sub>P</sub></sub>P<sub>x<sub>P</sub></sub> inclus dans l'InP vont varier continûment avec la composition. Nous avons donc calculé l'énergie totale de confinement pour quelques compositions avec le modèle utilisé au paragraphe 4.4.3 et puis nous les avons interpolées. L'énergie de confinement résultante est tracée Figure 4.38.

On peut remarquer un comportement de l'énergie de confinement non trivial en fonction de la composition, en raison des nombreux paramètres impliqués.

### Résultat :

Toutes ces contributions énoncées précédemment ont été ajoutées pour rendre compte de l'évolution théorique de l'énergie d'émission des BQs en fonction de la pression partielle de phosphore  $f_P$ . Les valeurs expérimentales des énergies des pics de la Figure

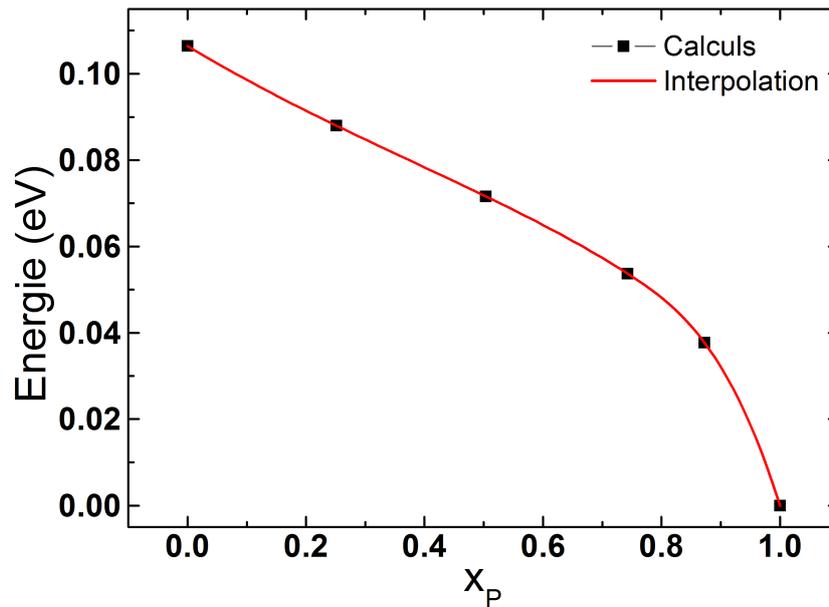


FIGURE 4.38 – Énergie de confinement en fonction de la fraction de phosphore  $x_P$  dans la BQ.

4.37 ont été reportées sur la Figure 4.39 en fonction de  $f_P$ . Les barres d'incertitude représentent les largeurs à mi-hauteur des pics.

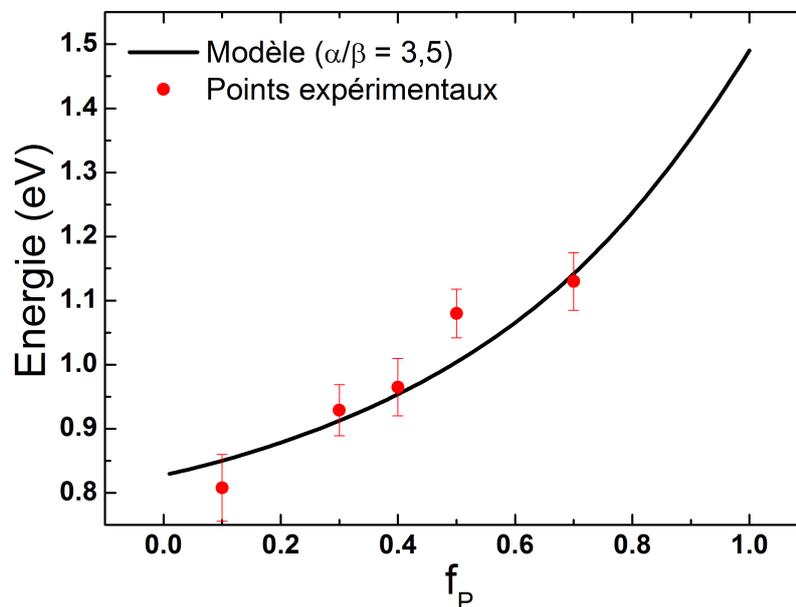


FIGURE 4.39 – Énergie des BQs d'InAsP en fonction de la pression partielle de phosphore  $f_P$ . Les points expérimentaux sont en rouge et la courbe noire est déduite du modèle utilisé avec  $\alpha/\beta = 3,5$ .

Le modèle s'ajuste au mieux pour un rapport  $\frac{\alpha}{\beta} \simeq 3,5$ , valeur qui est comparable aux valeurs obtenues dans [6] et [5] avec des techniques de croissance (EJC et gsEJM) voisines de la ssEJM et pour des températures de croissance proches.

## 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance et la caractérisation optique de BQs et DQs d'InAs(P) de taille et composition variables, incluses dans des NFs d'InP.

La croissance donne lieu à une population de NFs de morphologie et d'orientation identiques à celles obtenues sans insertion, ainsi qu'à des BQs (DQs) aux interfaces extrêmement abruptes, résolues à la MC près, et ce grâce à une optimisation de la procédure de croissance *via* l'utilisation du cache général du réacteur d'épitaxie. Avec cette procédure, des DQs parfaitement définies d'une hauteur aussi faible que 3 MCs d'InAs ont été réalisées.

La caractérisation optique de populations de NFs avec des BQs de  $H/D \sim 1$  ont révélé un pic de PL unique, après élimination du PQR, avec une largeur à mi-hauteur d'une trentaine de meV. Les DQs de  $H/D \sim 0,1$  conduisent à un spectre de PL complexe où la contribution de chaque population de DQs d'épaisseur correspondant à un nombre de MCs donné est parfaitement définie. Ce résultat est obtenu en raison du confinement important associé à cette échelle de taille. Nous avons ensuite pu attribuer par le calcul chaque pic à une hauteur de DQ.

La polarisation de la lumière émise par de tels objets a été étudiée, et il a été observé pour chaque cas ( $H/D \sim 1$  et  $H/D \sim 0,1$ ) une polarisation perpendiculaire à l'axe des NFs telle qu'elle peut être attendue pour une structure Wz. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de s'affranchir du confinement diélectrique imposant une polarisation parallèle à cet axe tel qu'observé pour des BaQs.

Finalement, nous avons réalisé une étude de l'énergie d'émission de BQs d'InAsP en fonction de leur composition, qui confirme le fort potentiel d'accord en longueur d'onde de cet alliage dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications.

Cette étude démontre le fort potentiel du système NF-BQ ou QD d'InP/InAs(P) pour fabriquer des émetteurs III-V sur silicium avec lequel il est possible d'accorder en polarisation comme en longueurs d'onde.

## Bibliographie

- [1] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, J. B. Barakat, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Polarization properties of single and ensembles of InAs/InP quantum rod nanowires emitting in the telecom wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 113(19) :193101, 2013.
- [2] M. H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Wurtzite InP/InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths on Si substrate. *Nanotechnology*, 22 :405702, 2011.
- [3] J.-C. Harmand, F. Jabeen, L. Liu, G. Patriarche, K. Gauthron, P. Senellart, D. Elvira, and A. Beveratos. InP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> quantum dots in InP nanowires : A route for single photon emitters. *Journal of Crystal Growth*, 378 :519–523, 2013.
- [4] R. Anufriev. *Optical Properties of InAs/InP Nanowire Heterostructures*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2013.
- [5] J. E. Cunningham, M.D. Williams, R.N. Pathak, and W. Jan. Non-linear As(P) incorporation in GaA(1-y)Py on GaAs and InAs(1-y)Py on InP. *Journal of Crystal Growth*, 150 :492–496, 1995.
- [6] A. I. Persson, M. T. Björk, S. Jeppesen, J. B. Wagner, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. InAs 1-x P x Nanowires for Device Engineering. *Nano Letters*, 6(3) :403–407, 2006.
- [7] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. One-dimensional Steeplechase for Electrons Realized. *Nano Letters*, 2 :87–89, 2002.
- [8] M. W. Larsson, J. B. Wagner, M. Wallin, H. Paul, L. Froberg, L. E. and Samuelson, and L. R. Wallenberg. Strain mapping in free-standing heterostructured wurtzite InAs/InP nanowires. *Nanotechnology*, 18 :015504, 2007.
- [9] M. T. Borgstrom, M. A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet, and E. P. A. M. Bakkers. Interface study on heterostructured GaP – GaAs nanowires. *Nanotechnology*, 17 :4010–4013, 2006.
- [10] F. Jabeen, G. Patriarche, F. Glas, and J. C. Harmand. GaP/GaAs1-xPx nanowires fabricated with modulated fluxes : A step towards the realization of superlattices in a single nanowire. *Journal of Crystal Growth*, 323(1) :293–296, 2011.
- [11] G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler, F. Glas, and J.-C. Harmand. Abrupt GaP/GaAs Interfaces in Self-Catalyzed Nanowires. *Nano Letters*, 15(9) :6036–6041, 2015.
- [12] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, a. a. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu B. Samsonenko, and V. M. Ustinov. Diffusion-induced growth of GaAs nanowiskers during molecular beam epitaxy : Theory and experiment. *Physical Review B*, 71(20) :205325, 2005.
- [13] M. D. Birowosuto, G. Zhang, A. Yokoo, M. Takiguchi, and M. Notomi. Spontaneous emission inhibition of telecom-band quantum disks inside single nanowire on different substrates. *Optics Express*, 22(10) :11713, 2014.
- [14] N. Sköld, M. E. Pistol, K. A. Dick, C. Pryor, J. B. Wagner, L. S. Karlsson, and L. Samuelson. Microphotoluminescence studies of tunable wurtzite InAs<sub>0.85</sub>P<sub>0.15</sub> quantum dots embedded in wurtzite InP nanowires. *Physical Review B*, 80 :041312, 2009.

- [15] M. H. M. van Weert, N. Akopian, F. Kelkensberg, U. Perinetti, M. P. van Kouwen, J. G. Rivas, M. T. Borgström, R. E. Algra, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Orientation-dependent optical-polarization properties of single quantum dots in nanowires. *Small*, 5(19) :2134, 2009.
- [16] T. Huber, A. Predojević, M. Khoshnegar, D. Dalacu, P. J. Poole, H. Majedi, and G. Weihs. Polarization entangled photons from quantum dots embedded in nanowires. *Nano letters*, 14(12) :7107–7114, 2014.
- [17] G. Zhang, K. Tateno, M. D. Birowosuto, M. Notomi, T. Sogawa, and H. Gotoh. Controlled 1.1-1.6  $\mu\text{m}$  luminescence in gold-free multi-stacked InAs/InP heterostructure nanowires. *Nanotechnology*, 26(11) :115704, 2015.
- [18] B. Pal, K. Goto, M. Ikezawa, Y. Masumoto, P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Type-II behavior in wurtzite InP/InAs/InP core-multishell nanowires. *Applied Physics Letters*, 93(7) :073105, 2008.
- [19] N. Chauvin, M. H. H. Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, and G. Patriarche. Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurtzite InP nanowires grown on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 100 :011906, 2012.
- [20] Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa, and N. Yokoyama. Molecular beam epitaxial growth of InAs self-assembled quantum dots with light-emission at 1.3 $\mu\text{m}$ . *Journal of Crystal Growth*, 208 :93–99, 2000.
- [21] S. Sanguinetti, T. Mano, M. Oshima, T. Tateno, M. Wakaki, and N. Koguchi. Temperature dependence of the photoluminescence of InGaAs/GaAs quantum dot structures without wetting layer. *Applied Physics Letters*, 81(16) :3067–3069, 2002.
- [22] E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray. Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots. *Physical Review B*, 67(24) :245318, 2003.
- [23] L. Kong, Z. C. Feng, Z. Wu, and W. Lu. Temperature dependent and time-resolved photoluminescence studies of InAs self-assembled quantum dots with InGaAs strain reducing layer structure. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :013512, 2009.
- [24] S.K. Jana, P. Mukhopadhyay, S. Kabi, N.N. Halder, A. Bag, S. Ghosh, and D. Biswas. Growth and Characterization of Self-Assembled InAs Quantum Dots on Si (100) for Monolithic Integration by MBE. *Transactions on Nanotechnology*, 13(5) :917–925, 2014.
- [25] J. Kwoen, K. Watanabe, S. Iwamoto, and Y. Arakawa. InAs Quantum Dots Grown Directly on Unpatterned Si ( 100 ) On-Axis Substrates. *MBE2016*, 2016.
- [26] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atature, E. Dreiser, J. Hu, P. M. Petroff, and A. Imamoglu. Deterministic Coupling of Single Quantum Dots to Single Nanocavity Modes. *Science*, 308 :1158–1162, 2005.
- [27] J. Claudon, N. Gregersen, P. Lalanne, and J.-M. Gérard. Harnessing light with photonic nanowires : fundamentals and applications to quantum optics. *ChemPhysChem*, 14(11) :2393–2402, 2013.
- [28] L. Bouzaïene, L. Sfaxi, M. Baira, H. Maaref, and C. Bru-Chevallier. Power density and temperature dependent multi-excited states in InAs/GaAs quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(1) :257–262, 2011.

- [29] R. Anufriev, J.-B. Barakat, and G. Patriarche. Optical polarization properties of InAs/InP quantum dot and quantum rod nanowires. *Nanotechnology*, 26(39) :395701.
- [30] D. Ferrand and J. Cibert. Strain in crystalline core-shell nanowires. *The European Physical Journal Applied Physics*, 67(3) :30403, 2014.
- [31] C. Hajlaoui, L. Pedesseau, F. Raouafi, F. B. Cheikhlarbi, J. Even, and J. Jancu. First-principles density functional theory study of strained wurtzite InP and InAs. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46 :505106, 2013.
- [32] Z. Zanolli, F. Fuchs, J. Furthmüller, U. Von Barth, and F. Bechstedt. Model GW band structure of InAs and GaAs in the wurtzite phase. *Physical Review B*, 75(24) :245121, 2007.
- [33] R. Nedzinskas, V. Karpus, B. Čechavičius, J. Kavaliauskas, and G. Valušis. Electron energy spectrum in cylindrical quantum dots and rods : approximation of separation of variables. *Physica Scripta*, 90(6) :065801, 2015.
- [34] A. De and C. E. Pryor. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase. *Physical Review B*, 81(15) :155210, 2010.
- [35] L. C. O. Dacal and A. Cantarero. Ab initio calculations of indium arsenide in the wurtzite phase : structural, electronic and optical properties. *Materials Research Express*, 1(1) :015702, 2014.
- [36] F. Ning, L.-M. Tang, Y. Zhang, and K.-Q. Chen. First-principles study of quantum confinement and surface effects on the electronic properties of InAs nanowires. *Journal of Applied Physics*, 114(22) :224304, 2013.
- [37] A. Belabbes, C. Panse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Electronic bands of III-V semiconductor polytypes and their alignment. *Physical Review B*, 86(7) :075208, 2012.
- [38] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :5815, 2001.
- [39] A. Polimeni, A. Patane, M. Henini, L. Eaves, and P. C. Main. Temperature dependence of the optical properties of InAs/Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As self-organized quantum dots. *Physical Review B*, 59(7) :5064–5068, 1999.
- [40] L. M. Kong, Z. C. Feng, Z. Y. Wu, and W. Lu. Emission dynamics of InAs self-assembled quantum dots with different cap layer structures. *Semiconductor Science And Technology*, 23 :075044, 2008.
- [41] E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni, and L. Pavesi. High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide. *Physical Review B*, 45(4) :1638–1644, 1992.
- [42] Y. Masumoto, Y. Hirata, P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Polarized photoluminescence from single wurtzite InP/InAs/InP core-multishell nanowires. *Applied Physics Letters*, 98(21) :211902, 2011.
- [43] M. Zieliński. Fine structure of light-hole excitons in nanowire quantum dots. *Physical Review B*, 88(11) :115424, 2013.
- [44] Y.-M. Niquet and D. Mojica. Quantum dots and tunnel barriers in InAs/InP nanowire heterostructures : Electronic and optical properties. *Physical Review B*, 77(11) :115316, 2008.

- [45] G. Bulgarini, M. E. Reimer, and V. Zwiller. Optical polarization properties of a nanowire quantum dot probed along perpendicular orientations. *Applied Physics Letters*, 101(11) :111112, 2012.
- [46] J. Wang. Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires. *Science*, 293(5534) :1455–1457, 2001.
- [47] G. Bulgarini, M. E. Reimer, T. Zehender, M. Hocevar, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Spontaneous emission control of single quantum dots in bottom-up nanowire waveguides. *Applied Physics Letters*, 100(12) :121106, 2012.
- [48] M. E. Reimer, G. Bulgarini, N. Akopian, M. Hocevar, M. Bouwes Bavinck, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Bright single-photon sources in bottom-up tailored nanowires. *Nature Communications*, 3 :737, 2012.
- [49] T. Kita, O. Wada, H. Ebe, Y. Nakata, and M. Sugawara. Polarization-independent photoluminescence from columnar InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(10 B) :1143–1145, 2002.
- [50] K. F. Karlsson, V. Troncale, D. Y. Oberli, A. Malko, E. Pelucchi, A. Rudra, and E. Kapon. Optical polarization anisotropy and hole states in pyramidal quantum dots. *Applied Physics Letters*, 89(25) :251113, 2006.
- [51] Y. H. Huo, B. J. Witek, S. Kumar, J. R. Cardenas, J. X. Zhang, N. Akopian, R. Singh, E. Zallo, R. Grifone, D. Kriegner, R. Trotta, F. Ding, J. Stangl, V. Zwiller, G. Bester, a. Rastelli, and O. G. Schmidt. A light-hole exciton in a quantum dot. *Nature Physics*, 10(1) :46–51, 2014.
- [52] V. Y. Aleshkin, B. N. Zvonkov, I. G. Malkina, Y. N. Safyanov, A. L. Chernov, and D. O. Filatov. Polarization of in-plane photoluminescence from InAs/Ga(In)As quantum-well layers grown by metallorganic vapor-phase epitaxy. *Semiconductors*, 32(10) :1119–1124, 1998.
- [53] M. De Luca, A. Zilli, H. A. Fonseca, S. Mokkaapati, A. Miriametro, H. H. Tan, L. M. Smith, C. Jagadish, M. Capizzi, and A. Polimeni. Polarized light absorption in wurtzite InP nanowire ensembles. *Nano Letters*, 15(2) :998–1005, 2015.
- [54] M. R. Ramdani, J.-C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, and L. Travers. Arsenic pathways in self-catalyzed growth of GaAs nanowires. *Crystal Growth and Design*, 13(1) :91–96, 2013.
- [55] J. L. Birman. Some Selection Rules for Band-Band Transitions in Wurtzite Structure. *Physical Review*, 114(6) :1490–1492, 1959.
- [56] S. Chuang and C. Chang. KP Method for Strained Wurtzite Semiconductors. *Physical Review B*, 54(4) :2491–2504, 1996.
- [57] A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Polarization and temperature dependence of photoluminescence from zincblende and wurtzite InP nanowires. *Applied Physics Letters*, 91(26) :263104, 2007.
- [58] G. L. Tuin. Master Thesis : Optical characterization of Wurtzite Indium Phosphide. 2010.
- [59] E. G. Gadret, G. O. Dias, L. C. O. Dacal, M. M. de Lima, C. V. R. S. Ruffo, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, T. Chiaramonte, M. A. Cotta, L. H. G. Tizei, D. Ugarte, and A. Can-

- tarero. Valence-band splitting energies in wurtzite InP nanowires : Photoluminescence spectroscopy and ab initio calculations. *Physical Review B*, 82(12) :125327, 2010.
- [60] K. Naji. *Croissance de Nanofils d'InP sur silicium par Épitaxie par Jets Moléculaires en mode Vapeur - Liquide - Solide*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 2010.
- [61] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Fabrication of InP/InAs/InP core-multishell heterostructure nanowires by selective area metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(13) :133105, 2006.
- [62] R. Thierry, G. Perillat-Merceroz, P. H. Jouneau, P. Ferret, and G. Feuillet. Core-shell multi-quantum wells in ZnO/ZnMgO nanowires with high optical efficiency at room temperature. *Nanotechnology*, 23(8) :085705, 2012.
- [63] P. Kuyanov and R. R. LaPierre. Photoluminescence and photocurrent from InP nanowires with InAsP quantum dots grown on Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 26(31) :315202, 2015.
- [64] L. Von Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1) :17–26, 1921.
- [65] L. Samuelson, P. Omling, and H. G. Grimmeiss. Alloying mechanisms in MOVPE GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 61(2) :425–426, 1983.
- [66] X. Wang, I. Zardo, S. Yazji, K. W. Ng, W. S. Ko, C. J. Chang-Hasnain, J. J. Finley, G. Abstreiter, and W. E. T. Al. Valence Band Splitting in Wurtzite InGaAs Nanoneedles Studied by Photoluminescence Excitation. *ACS Nano*, 8 :11440–11446, 2014.
- [67] S. Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.



# Chapitre 5

## Modification de l'émission d'un NF par ajout d'une coquille diélectrique

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>146</b>
<b>5.2</b>	<b>Calculs préliminaires</b>	<b>147</b>
<b>5.3</b>	<b>Croissance d'une coquille de a-Si</b>	<b>149</b>
<b>5.4</b>	<b>Emission d'un NF individuel</b>	<b>152</b>
<b>5.5</b>	<b>Influence du dépôt de a-Si sur les propriétés optiques des NFs-BQ</b>	<b>154</b>
5.5.1	PL à basse température et à température ambiante	154
5.5.1.1	PL de l'InP	154
5.5.1.2	PL de l'InAs	156
5.5.2	PL résolue en polarisation	158
<b>5.6</b>	<b>Discussion des résultats de PL</b>	<b>159</b>
5.6.1	Impact d'un effet de membrane	160
5.6.2	Modification de l'efficacité d'absorption	163
5.6.3	Impact des phénomènes non radiatifs	164
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>168</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>

---

## 5.1 Introduction

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est d'évaluer l'effet d'une coquille de fort indice déposé sur des NFs-BQ d'InAs/InP. Notre but est d'optimiser l'émission de ces NFs-BQ en travaillant sur leur environnement électromagnétique. En effet, l'émetteur est inséré dans un NF de section hexagonale (que l'on peut assimiler à un cylindre [1]), de longueur très grande devant son diamètre, pouvant jouer le rôle de guide d'onde car présentant un fort indice de réfraction par rapport à l'air : l'indice de réfraction de l'InP ZB,  $n_{InP\ ZB} = 3,2$  à  $1,3\ \mu\text{m}$  [2]. Cet indice est souvent utilisé à défaut d'études expérimentales sur l'InP en phase Wz. Notons que quelques études théoriques existent cependant, et qu'elles donnent, pour une longueur d'onde  $\lambda \rightarrow 0$ , un indice  $n_{InP\ Wz,\perp} = 3,65$  et  $n_{InP\ Wz,\parallel} = 3,69$  [3], ou  $n_{InP\ Wz,\perp} = 3,58$  et  $n_{InP\ Wz,\parallel} = 3,23$  [4]. Ces valeurs montrent l'anisotropie qui est présente dans la plupart des propriétés de la structure Wz. Une telle structure plongée dans l'air d'indice proche de 1, conduit à un contraste d'indice qui, ajouté au faible diamètre du NF devant les longueurs d'onde considérées, entraîne un confinement diélectrique qui peut inhiber l'émission spontanée (ES) polarisée perpendiculairement à l'axe du NF [5]. Le taux d'ES normalisé  $\frac{\gamma}{\Gamma_0}$  est estimé pour un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe d'un NF (avec  $D \ll \lambda$ ) d'indice  $n$  plongé dans un milieu d'indice  $n_c$ , selon [6] :

$$\frac{\gamma}{\Gamma_0} = \frac{p^2}{\frac{n}{n_c} \left[ \left( \frac{n}{n_c} \right)^2 - 1 + p \right]^2} \quad (5.1)$$

avec  $\gamma$  le taux d'ES du dipôle dans le NF,  $\Gamma_0$  celui du dipôle dans l'InP massif et  $p$  un facteur géométrique égal à 2 pour un NF. Une telle inhibition sera pénalisante pour les NFs-BQ présentées au chapitre précédent car leur dipôle est justement orienté perpendiculairement à l'axe du NF.

Par ailleurs, il a été montré que le rôle de guide d'onde d'un NF peut conduire à une inhibition de tous les modes non guidés [7] (Figure 5.1) : il existe un rapport diamètre sur longueur d'onde  $D/\lambda$  au voisinage duquel l'émission de la BQ se couple idéalement au mode fondamental du guide et à aucun autre mode radiatif. Notre objectif a donc été de faire croître une coquille autour des NFs-BQ d'InAsInP pour atteindre ce rapport.

Plusieurs travaux impliquant une structure cœur/coquille hybride cristalline/amorphe ou semiconducteur/polymère peuvent être recensés. Certains utilisent le gain d'absorption/la chute de la réflectivité dans une grande partie du spectre visible, pour fabriquer des cellules solaires [8, 9], d'autres les propriétés ferroélectriques de polymères pour agir sur le cœur [10]. Un brevet exploite ce type de structure pour un nouveau type de batterie [11]. La contrainte appliquée sur le cœur d'un NF pouvant être induite par une coquille de silice est également mise à profit pour modifier l'énergie d'émission [12, 13]. Une grande partie de ces travaux obtiennent une amélioration des propriétés

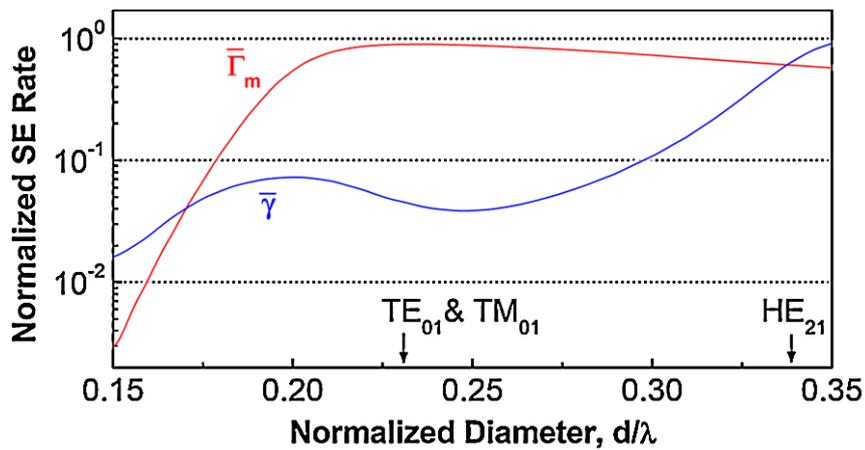


FIGURE 5.1 – Taux  $\bar{\Gamma}_m$  d’ES d’une BQ d’InAs dans le mode guidé d’un NF de GaAs, normalisé par le taux d’ES dans le matériau massif, en fonction du rapport  $D/\lambda$ . Comparaison avec le taux  $\bar{\gamma}$  d’ES dans tous les autres modes [7].

optiques, mais essentiellement par la passivation des défauts de surface [14, 15, 16, 17], une trop grande épaisseur de coquille entraînant uniquement une absorption supplémentaire, sans constatation d’un confinement diélectrique moins important. A notre connaissance, la seule tentative d’utilisation d’une coquille diélectrique pour atteindre un diamètre de NF idéal pour un comportement de type guide d’onde a été reportée par Crémel *et al.* [18], mais aucun résultat n’est communiqué sur l’efficacité réelle de la structure.

## 5.2 Calculs préliminaires

Pour des calculs préliminaires, deux cas sont envisagés : 1 - celui d’une coquille d’InP, que l’on peut faire croître radialement, comme étudié dans le Chapitre 3, et 2 - celui d’une coquille hétérogène, de fort indice également.

Nous avons simulé par calcul FDTD [19] le cas d’un NF-BQ assimilé à un cylindre de  $1 \mu\text{m}$  de long placé dans le vide, dans lequel est positionné un dipôle émettant à  $1,3 \mu\text{m}$  au centre du NF. Comme indice de réfraction, nous avons pris celui de l’InP ZB à cette longueur d’onde,  $n_{\text{InP ZB}} = 3,2$ , qui est assez proche des valeurs théorique de l’InP Wz avec  $\lambda \rightarrow 0$ . L’objet formé est finalement assimilé à une cavité de Fabry-Perot, bien qu’en réalité l’interface entre la base du NF et le substrat de silicium présente un contraste d’indice bien moindre. En pratique, le sommet des NFs crûs au cours de cette thèse est conique (cette forme pouvant se révéler un atout pour la collection du mode guidé à l’extérieur du NF [20]) et le catalyseur est toujours présent. Ainsi la valeur de l’ES calculée en intégrant le vecteur de Poynting autour du NF et en la normalisant par rapport à l’émission du même dipôle placé dans de l’InP massif ([21, 22]) reste approximative. L’évolution de l’ES en fonction du diamètre du NF est représentée sur la Figure 5.2.

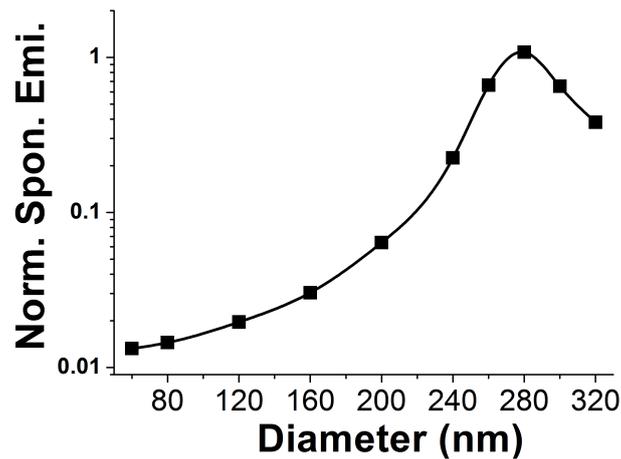


FIGURE 5.2 – Évolution du taux d'ES d'un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe d'un NF d'InP, normalisé par le taux d'ES dans le matériau massif, en fonction du diamètre du NF.

Il ressort clairement de cette simulation que pour un diamètre de NF d'environ 280 nm, l'émission n'est plus inhibée par rapport au matériau massif. Des NFs possédant un tel diamètre nécessitent un temps de croissance radiale important.

Nous avons donc envisager de déposer un autre matériau permettant d'atteindre de tels diamètres dans un temps plus court. Il fallait garder à l'esprit, au regard de la formule 5.1 que ce matériau devait posséder un fort indice, proche de l'InP. L'influence de l'indice du milieu dans lequel est plongé un NF d'InP sur le facteur d'inhibition est en effet proportionnel au rapport  $n/n_c$  à la puissance cinq. La Figure 5.3 montre à quel point un NF fin plongé dans l'air inhibe l'émission.

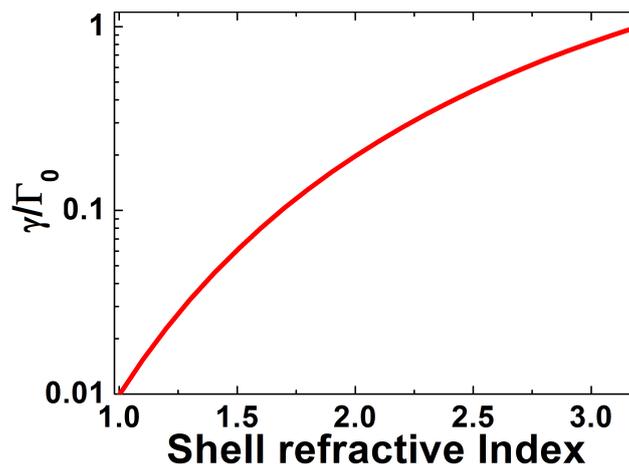


FIGURE 5.3 – Taux d'ES normalisé d'un dipôle placé dans un NF d'InP en fonction de l'indice  $n_c$  du milieu (*shell*) dans lequel il est plongé.

Le choix du silicium amorphe (a-Si) est intéressant car son indice est très proche de celui de l'InP : une valeur théorique est de 3,52 à  $1,3 \mu\text{m}$  [23]. L'indice du a-Si déposé à l'INL varie entre 3,15 et 3,35. Des calculs FDTD ont été réalisés (Figure 5.4) pour un dipôle émettant à  $1,3 \mu\text{m}$  ( $\sim 0,95 \text{ eV}$ ) placé au centre d'un NF d'un micron de long avec une orientation perpendiculaire à l'axe. Un diamètre de 60 nm a été choisi pour le

NF d'InP. L'émission spontanée est calculée en fonction du diamètre final du NF et de l'indice de réfraction du a-Si.

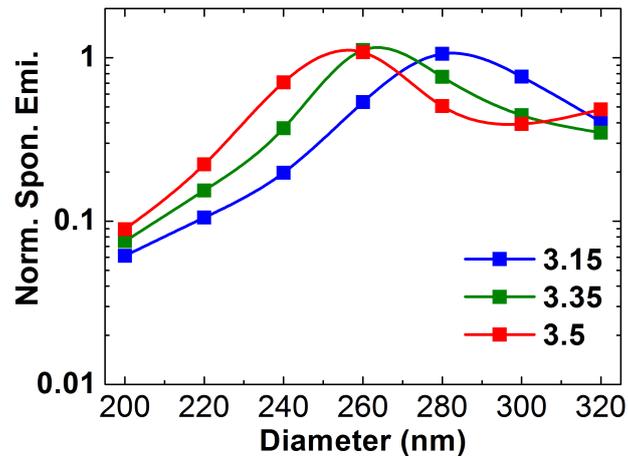


FIGURE 5.4 – Taux d'émission spontanée d'un dipôle placé dans un NF d'InP recouvert de a-Si en fonction du diamètre total de la structure, pour trois valeurs possibles d'indice du a-Si.

L'émission est grandement améliorée, de plus d'un ordre de grandeur, pour des NFs de diamètre final compris entre 240 et 280 nm. C'est donc le diamètre qui a été visé pour la suite de cette étude.

### 5.3 Croissance d'une coquille de a-Si

Les dépôts de a-Si ont été réalisés par déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) par Sébastien Cueff de l'équipe Photonique de l'INL. La température de l'échantillon pendant le dépôt est de 300°C. Le plasma a été réalisé dans un mélange gazeux de 80 sccm (centimètre cube standard) de silane dilué à 5% dans de l'argon et 200 sccm d'argon, avec une puissance RF de 100 W. Des premiers essais ont été effectués sur un échantillon sacrificiel, clivé en trois parties, pour déterminer la vitesse de dépôt du a-Si par PECVD sur des NFs, pour deux dépôts planaires d'épaisseur de 250 nm et 1  $\mu$ m (Figure 5.5).

On remarque tout d'abord que le dépôt se fait de manière très conforme. La surface des NFs est devenue très rugueuse et le sommet de ceux-ci ont perdu la forme habituelle de crayon pour adopter celle d'une demi-sphère. Il faudra en tenir compte lors de calculs plus avancés pour déterminer notamment la collection de la lumière à la sortie du NF. Bien que les NFs de l'échantillon de référence présentent des morphologies très variées, on retrouve en majorité des NFs verticaux en forme classique de "crayon", avec un diamètre moyen de  $50 \pm 10$  nm. Après le dépôt planaire de 250 nm de a-Si, le diamètre des NFs verticaux augmente à  $210 \pm 30$  nm, soit une épaisseur de coquille de a-Si de  $80 \text{ nm} \pm 10$  nm. Après un dépôt de 1  $\mu$ m, le diamètre augmente à  $560 \pm 70$  nm,

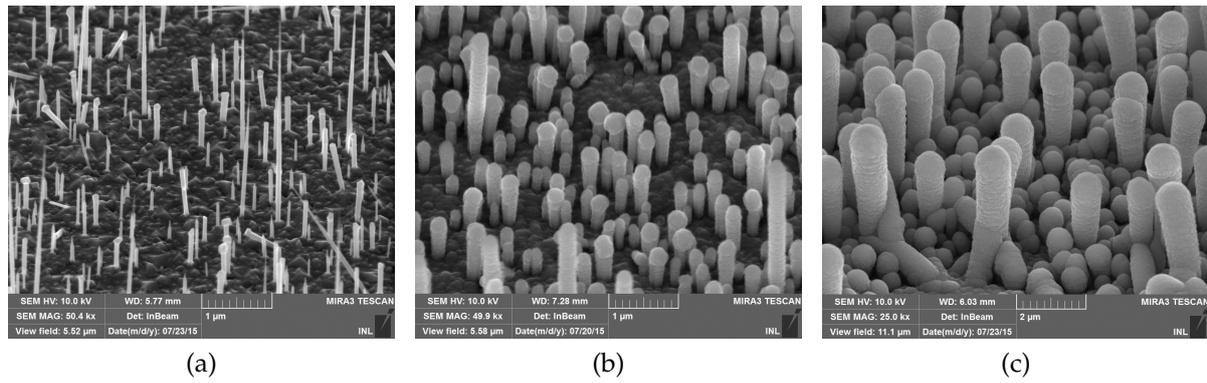


FIGURE 5.5 – Images MEB des échantillons tests pour le dépôt de a-Si avec : a) l'échantillon de référence sans dépôt, b) après un dépôt planaire de 250 nm de a-Si, c) après un dépôt planaire de 1  $\mu\text{m}$  de a-Si.

soit une épaisseur de coquille a-Si de  $255 \pm 30$  nm. Une très grande plage de diamètre peut ainsi être balayée grâce à cette méthode.

La différence entre l'épaisseur du dépôt planaire et celle de la coquille de a-Si sur les NFs s'explique par la surface supplémentaire à recouvrir sur les flancs des NFs. Si on considère le volume  $V = Se$  d'une couche 2D de a-Si d'épaisseur  $e$  sur une surface  $S$ , la présence des NFs diminue l'épaisseur de a-Si déposé sur la surface  $S$  et sur les facettes des NFs, à volume constant et en supposant que le dépôt est parfaitement conforme, jusqu'à une valeur  $e'$ , tel que :

$$V = V_{2D} + V_{coquille} \quad (5.2)$$

$$= Se' + \pi[(e' + r)^2 - r^2]HdS \quad (5.3)$$

où  $H$  et  $r$  sont respectivement la hauteur et le rayon des NFs, et  $d$  leur densité. On admet que le volume que remplace le pied d'un NF se retrouve à son sommet.

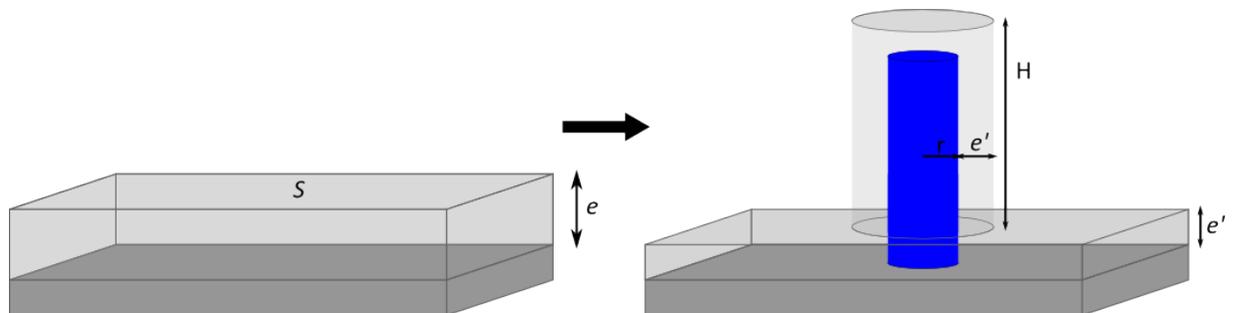


FIGURE 5.6 – Illustration de la diminution d'épaisseur de a-Si déposé avec la présence d'un NF.

$e'$  peut alors s'exprimer en fonction de  $e$  selon :

$$e' = \frac{\sqrt{(1 + 2\pi r Hd)^2 + 4\pi e Hd} - (1 + 2\pi r Hd)}{2\pi Hd} \quad (5.4)$$

Soit le diamètre final des NFs :

$$D_{final} = 2r + e' = 2r + \frac{\sqrt{(1 + 2\pi r H d)^2 + 4\pi e H d} - (1 + 2\pi r H d)}{2\pi H d} \quad (5.5)$$

$D_{final}$  est reportée avec les points expérimentaux Figure 5.7 où un bon accord peut être noté.

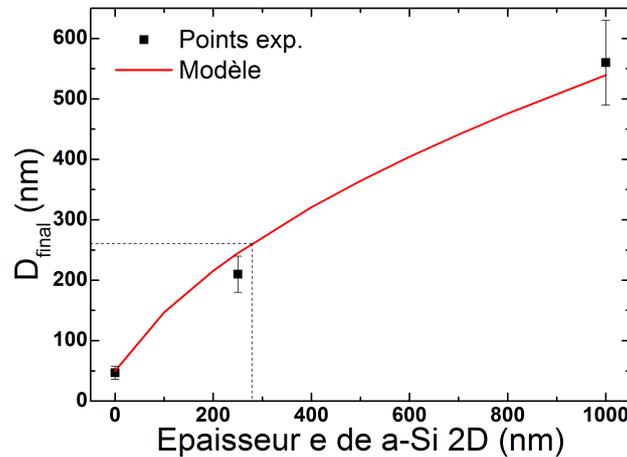


FIGURE 5.7 – Diamètre final des NFs en fonction de l'épaisseur  $e$  de a-Si 2D déposé. Les carrés noirs représentent les points expérimentaux et la courbe rouge représente le diamètre final des NFs déduit du modèle utilisé.

Cela permet de dégager une valeur approximative d'épaisseur  $e$  de dépôt 2D de a-Si pour atteindre le diamètre souhaité de 260-280 nm (cf paragraphe 5.2) sur l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] (voir Chapitre 4). Pour atteindre un diamètre final de 260-280 nm, la Figure 5.7 indique l'épaisseur  $e$  de a-Si 2D doit être voisine de 280 nm. Pour compenser la densité plus élevée de NFs dans l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] comparativement à notre échantillon test, nous avons pris une valeur supérieure de 400 nm.

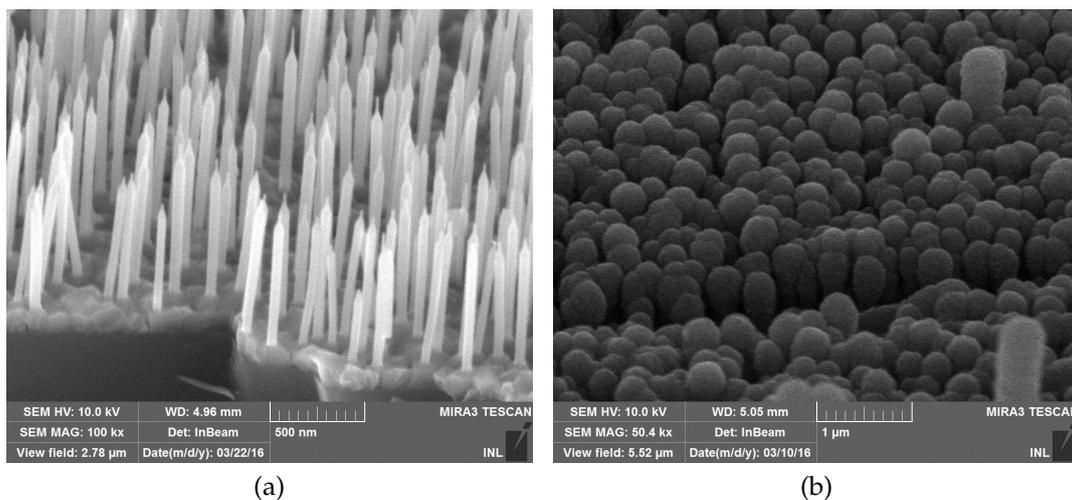


FIGURE 5.8 – Images MEB de l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] : a) avant dépôt, b) après un dépôt de a-Si 2D de 400 nm d'épaisseur.

Après avoir clivé l'échantillon BQ[1 | 1], un dépôt de a-Si 2D de 400 nm d'épaisseur a donc été réalisé. La Figure 5.8a montre des images MEB réalisées sur cet échantillon

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI015/these.pdf>

avant et après le dépôt de a-Si. Le diamètre résultant après dépôt varie suivant les zones observées, de 200 nm dans les zones de forte densité de NFs à 300 nm dans les zones de plus faible densité (notamment les bords de l'échantillon).

## 5.4 Emission d'un NF individuel

Dans le paragraphe 5.2, il a été abordé l'émission spontanée d'un dipôle situé à l'intérieur d'un NF recouvert d'une coquille de a-Si, en fonction du diamètre final du NF. On s'intéresse ici au profil d'émission d'un système plus réaliste, en prenant en compte l'influence du substrat ainsi que la position de la BQ d'InAs dans le NF d'InP estimée à partir des images TEM (environ 200 nm au dessus de la surface). Dans un premier temps, on considèrera un NF unique.

Le système étudié est donc un cylindre de 900 nm de long et de 50 nm de diamètre, orienté verticalement par rapport au substrat de silicium d'indice de réfraction  $n_{Si} = 3,5$ . L'émetteur est placé à 200 nm de la surface. Le dipôle est orienté perpendiculairement à l'axe du NF et il émet à une longueur d'onde de  $1,3 \mu\text{m}$ . Les trois configurations suivantes sont envisagées (Figure 5.9) :

- le NF seul (d'indice  $n_{InP} = 3,2$ ),
- le NF avec sa coquille de a-Si (d'indice  $n_{aSi} = 3,35$ ) et un sommet plat, pour un diamètre final de 260 nm,
- le NF avec sa coquille de a-Si et un sommet hémisphérique comme observé au MEB, la hauteur du NF initial étant réduite à 770 nm pour conserver une hauteur totale de 900 nm.

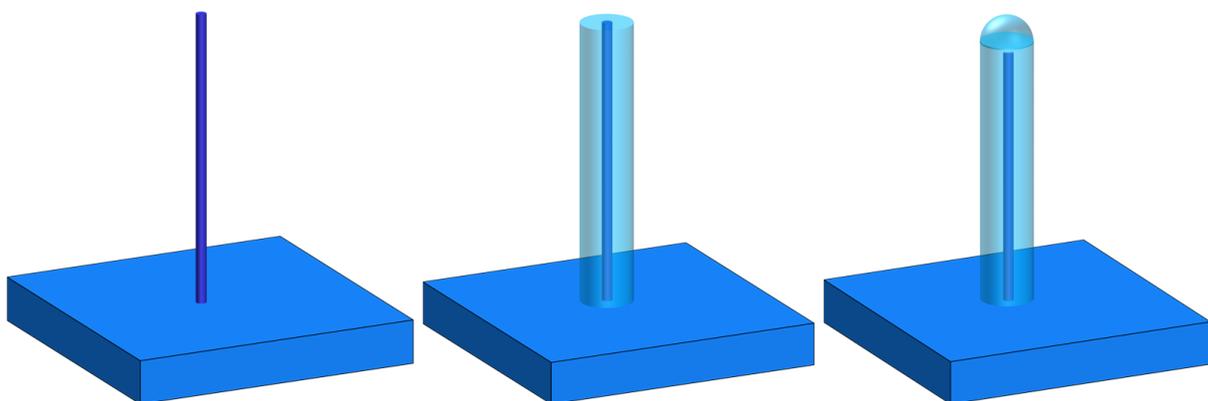


FIGURE 5.9 – Configurations étudiées pour l'émission d'un dipôle placé dans : a) un NF seul, b) un NF avec une coquille de a-Si et c) avec une coquille de a-Si et un sommet hémisphérique.

Pour calculer ce qui est rayonné en champ lointain, on utilise l'approximation développée par Vuckovic *et al.* [24] : elle consiste à déduire ce qui est rayonné en champ lointain à partir de la distribution du champ proche, et cela pour des directions avoi-

sinant la normale à la surface de l'échantillon. C'est applicable à notre cas étant donné que, sur le banc de  $\mu$ PL, la lumière est collectée avec une ouverture numérique (NA) de 0,4, soit un angle  $\alpha$  de  $23,6^\circ$  ou encore un  $\cos\alpha$  toujours supérieur à 0,915.

Ainsi d'après le principe de Huygens qui assimile un plan d'onde à une collection de sources qui interfèrent à l'infini, la puissance  $P$  rayonnée en champ lointain peut être calculée à partir de la transformée de Fourier  $FT_2$  des composantes des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0}\vec{B}$  dans le plan  $(x, y)$  :

$$P_3 = 2 \frac{\eta}{8\lambda^2 k^2} \iint_{|\vec{k}_{||}| \leq k} d\vec{k} \left( |FT_2(H_x)|^2 + |FT_2(H_y)|^2 + \frac{1}{\eta^2} |FT_2(E_x)|^2 + \frac{1}{\eta^2} |FT_2(E_y)|^2 \right) \quad (5.6)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du champ,  $k$  le vecteur d'onde associé, et  $\eta = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$  avec  $\mu_0$  et  $\epsilon_0$  respectivement les perméabilités magnétiques et permittivité diélectrique du vide. Cette expression peut être simplifiée en considérant le fait que l'émetteur est orienté selon une direction du plan  $(x, y)$ , qui a déjà été définie comme étant l'axe  $x$ , ce qui élimine les composantes perpendiculaire du champ électrique et parallèle du champ magnétique :

$$P_4 = 2 \frac{\eta}{8\lambda^2 k^2} \iint_{|\vec{k}_{||}| \leq k} d\vec{k} \left( |FT_2(H_y)|^2 + \frac{1}{\eta^2} |FT_2(E_x)|^2 \right) \quad (5.7)$$

Les gains de puissance rayonnée en champ lointain par les structures étudiées, comparée à celle sans coquille prise pour référence, sont reportés dans le Tableau 5.1. Ces rapports sont obtenus à partir de la formule de  $P_4$  en prenant les cartographies des champs  $E_x$  et  $H_y$  à l'extrémité du NF, et en intégrant l'intensité pour une NA de 0,4.

	Gains $P_4 / P_4(\text{Ref})$
NFs InP/a-Si, 260 nm de diamètre	66
NFs InP/a-Si, 260 nm de diamètre + hémisphère	69

TABLEAU 5.1 – Gain de puissance rayonnée en champ lointain d'un NF recouvert d'une coquille de a-Si.

Il résulte une augmentation de quasiment deux ordres de grandeur de la puissance rayonnée en champ lointain. On remarque que rendre le sommet hémisphérique ne semble pas jouer un rôle majeur pour la collection de la lumière, avec une amélioration de 5% uniquement pour une NA de 0,4, contrairement à ce qui est observé avec un effilement progressif du NF [20]. Il faudrait pour s'en assurer réaliser des études plus complètes en variant la géométrie de la structure comme par exemple en modifiant la position de la BQ.

## 5.5 Influence du dépôt de a-Si sur les propriétés optiques des NFs-BQ

L'étude des propriétés de PL des NFs-BQ, avec et sans dépôt, a été réalisée avec un laser à 671 nm et de puissance nominale de 20 mW pour minimiser l'absorption dans le a-Si.

### 5.5.1 PL à basse température et à température ambiante

#### 5.5.1.1 PL de l'InP

Nous avons d'abord étudié l'effet de la coquille sur la PL de l'InP à basse température (Figure 5.10) et à température ambiante (Figure 5.11).

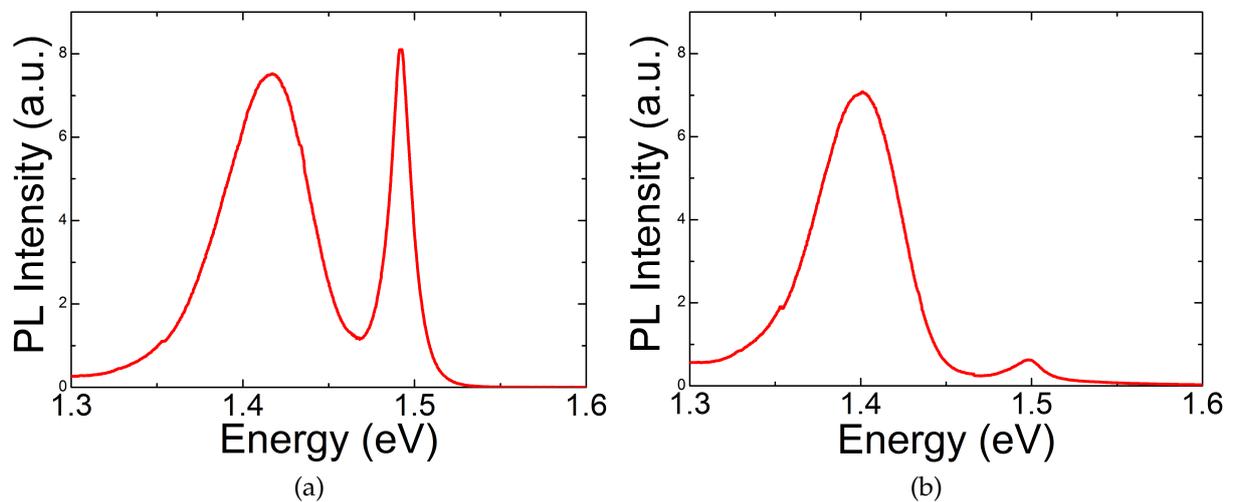


FIGURE 5.10 – Spectres de PL à 14 K dans la zone d'émission de l'InP Wz de a) l'échantillon de référence, NFs-BQ[1 | 1] et de b) celui recouvert de a-Si.

À basse température, le large pic vers 1,42 eV issu de transitions de type II (cf Chapitres précédents) est d'intensité très comparable, contrairement au pic vers 1,49 eV issu de l'InP Wz qui se trouve grandement réduit. Un décalage en énergie de ces pics est aussi constaté, de près de 15 meV vers les basses énergies pour le premier, et d'un peu plus de 6 meV vers les hautes énergies pour le second. Ces décalages opposés ne peuvent s'expliquer que par deux mécanismes différents.

Le décalage du pic associé à l'InP Wz peut *a priori* venir d'une contrainte en compression exercée par la coquille de a-Si sur le NF. Il a été montré par exemple qu'un NF reporté sur un substrat de silicium voit son énergie d'émission se décaler de quelques meV vers le rouge [25], ou qu'une coquille de SiO<sub>2</sub> entraîne un décalage vers les hautes ou basses énergies suivant les conditions de croissance [12]. Pour comprendre ce décalage, nous avons donc étudié l'émission de ces NFs à température ambiante.

À 300 K, on observe des intensités intégrées sur les bandes A et B de l'InP Wz

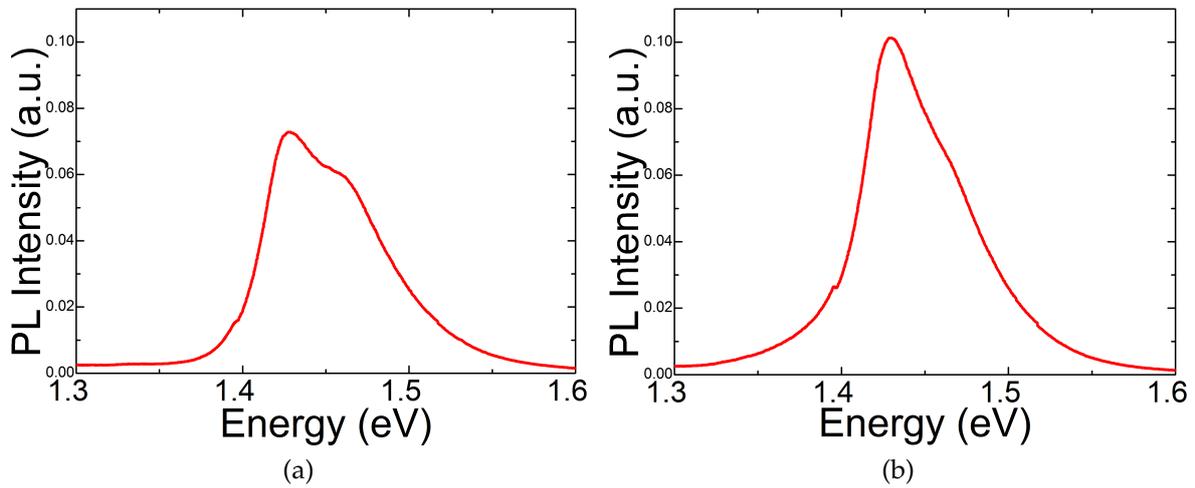


FIGURE 5.11 – Spectres de PL à 300 K dans la zone d’émission de l’InP Wz à 300 K de : a) l’échantillon de référence, NFS-BQ[1 | 1] et de b) celui de .

très semblables (Figure 5.11). On note des variations suivant la zone observée mais la coquille ne semble finalement plus avoir d’effet sur la luminescence à 300 K.

Le décalage de la bande A observé à basse température, maintenant inférieur à 1 meV, semble avoir quasiment disparu. Cela signifie que le décalage n’est pas induit par le dépôt du a-Si. Comme ce décalage n’apparaît qu’à basse température, on peut penser qu’il est dû à une différence de dilatation thermique entre l’InP et le a-Si.

Si on considère que la coquille est suffisamment épaisse pour négliger la contrainte induite par le NF par rapport à celle exercée sur celui-ci (le paramètre  $\eta = r_{cur}^2 / r_{NF}^2$  introduit au Chapitre 2 valant au maximum 0,04, on est donc bien dans ce cas), on peut évaluer la déformation induite par la différence de dilatation thermique à partir des coefficients linéaires de dilatation thermique  $\alpha(T)$  de chacun des matériaux selon [26] :

$$\epsilon_{zz} = \int_{14}^{300} \alpha_{InPWz}^c(T) dT - \int_{14}^{300} \alpha_{a-Si}(T) dT \quad (5.8)$$

Les intégrales calculées à partir des fonctions  $\alpha(T)$  trouvées dans [27] et [28] respectivement pour l’InP et le a-Si conduisent cependant à une déformation positive, soit une contrainte en tension exercée par la coquille sur le NF. L’hypothèse de la compression comme source du décalage peut donc être écartée. Une autre hypothèse, mettant en jeu des recombinaisons bande à bande plutôt qu’excitonique, sera détaillée plus loin.

Un décalage est aussi observé sur l’émission de type II. L’énergie d’émission de ce pic est plus faible après dépôt de a-Si, pour une même puissance d’excitation. Comme l’énergie d’émission augmente avec la puissance d’excitation (cf Chapitres précédents), i.e. avec la densité de porteurs, l’hypothèse la plus plausible est que la densité de por-

teurs est plus faible dans les NFs recouvert de a-Si pour une même puissance d'excitation En régime d'excitation continue, la densité de porteur est proportionnelle à :

$$n \propto \frac{\alpha P}{\gamma_{rad} + \gamma_{n-rad}} \quad (5.9)$$

où P est la puissance du laser,  $\alpha$  un paramètre lié à l'efficacité d'absorption, et  $\gamma_{rad}$  ( $\gamma_{n-rad}$ ) le taux d'émission radiatif (non radiatif). De nombreux mécanismes peuvent expliquer une diminution de la densité de porteurs pour les NFs recouverts de a-Si :

- 1) L'efficacité d'absorption  $\alpha$  est fortement impactée par le diamètre du NF [29].
- 2) L'augmentation du diamètre devrait aussi induire une augmentation du taux d'émission radiatif  $\gamma_{rad}$ .
- 3) L'interface a-Si/InP peut être de mauvaise qualité avec de nombreux centres non radiatifs.

L'étude de l'énergie d'émission en fonction de la puissance d'excitation nous permet de conclure que la densité de porteurs est nettement plus faible dans le cas des NFs recouverts de a-Si : plus d'un ordre de grandeur.

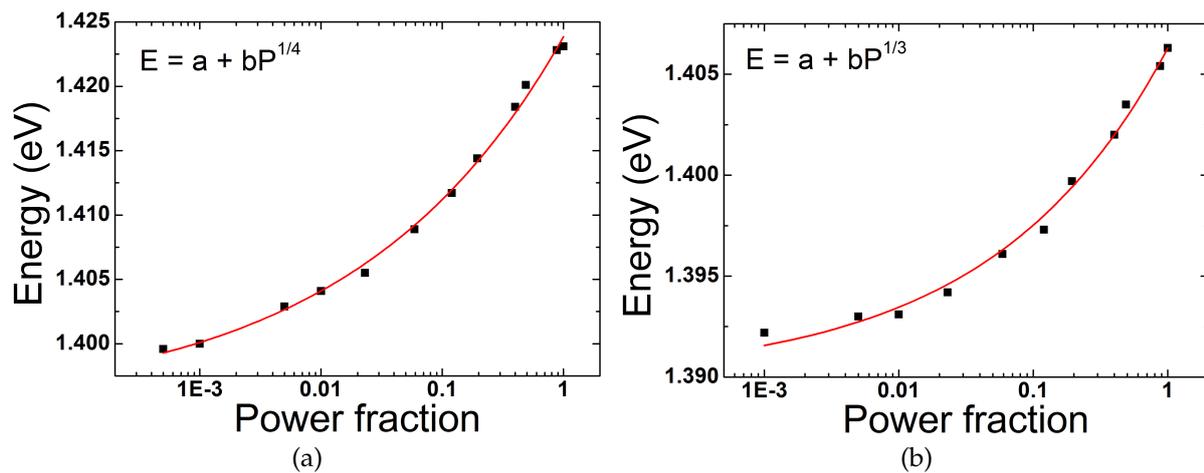


FIGURE 5.12 – Évolution de l'énergie d'émission à 14 K de la transition de type II en fonction de la puissance d'excitation de l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] a) sans dépôt d'a-Si et b) avec dépôt de a-Si.

### 5.5.1.2 PL de l'InAs

Nous avons ensuite étudié l'effet de la coquille de a-Si sur l'émission des BQs d'InAs, encore une fois d'abord à basse température (Figure 5.13) puis à température ambiante (Figure 5.14).

À basse température, l'intensité intégrée de PL des BQs dont l'énergie d'émission est comprises entre 0,8 et 1,1 eV diminue d'un tiers, tandis qu'elle double pour celles dont l'énergie d'émission est comprise entre 1,1 et 1,3 eV (même si cela reste difficile à mesurer précisément en raison de la proximité et de la forte intensité de la transition de type II autour de 1,4 eV). Aucun décalage significatif n'est relevé dans les énergies

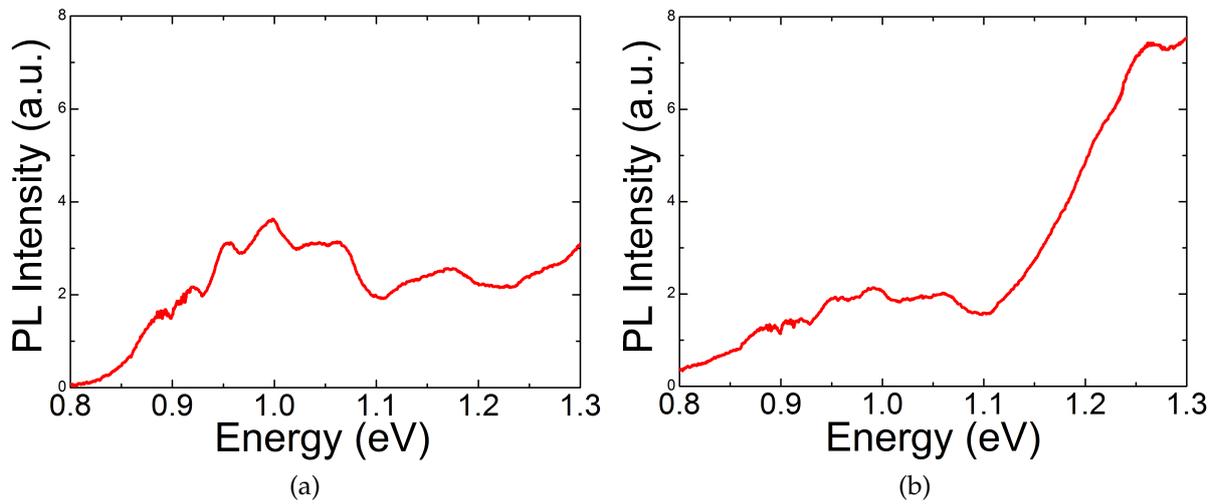


FIGURE 5.13 – Spectres de PL à 14 K dans la zone d’émission des BQs d’InAs de : a) l’échantillon de référence, NFS-BQ[1 | 1] et b) l’échantillon recouvert de a-Si.

avec le dépôt de a-Si, ce qui conforte le rejet de l’hypothèse d’une contrainte exercée par le a-Si.

Un résultat contraire à celui escompté est donc constaté, soit la diminution de l’intensité de PL des BQs avec le dépôt de a-Si. Ce résultat s’accompagne toutefois d’une augmentation de l’intensité dans la partie du spectre à plus haute énergie. Cette augmentation pourrait être la conséquence de la suppression de l’inhibition dans cette gamme d’énergie (diamètre moyen des NFs de 200 nm). Néanmoins, une autre origine de l’augmentation de l’intensité de PL à cette énergie est la contribution de l’émission du a-Si amorphe, qui se trouve proche de 1,3 eV [30, 31].

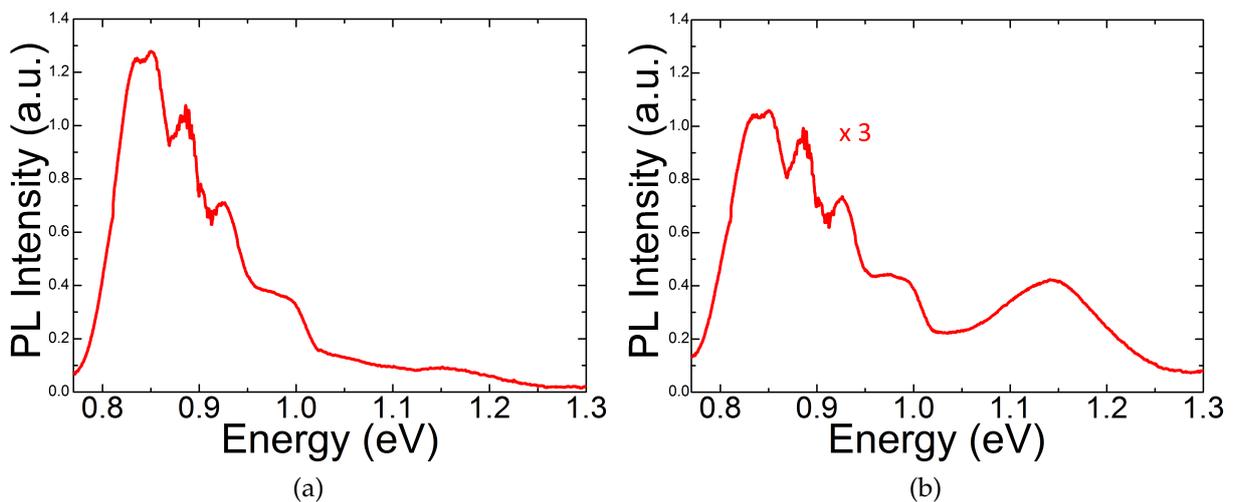


FIGURE 5.14 – Spectres à 300 K de PL dans la zone d’émission des BQs d’InAs de a) l’échantillon de référence, NFS-BQ[1 | 1] et b) l’échantillon recouvert de a-Si, multiplié par un facteur 3.

À température ambiante (Figure 5.14), la diminution d’intensité de PL après le dépôt de a-Si atteint un facteur 3 pour la zone allant de 0,8 eV à environ 1 eV, et l’intensité de PL augmente d’environ 50 % pour une bande située à 1,15 eV. Pour identifier cette bande à 1,15 eV, plusieurs remarques peuvent être faites : à 300 K, l’intensité de la

transition de type II a fortement diminué. Il est également attendue une diminution de plusieurs ordres de grandeur de l'intensité de PL du a-Si [30, 31]. On peut donc penser que cette bande n'est pas attribuable au a-Si et qu'elle est associée à l'émission de BQs ou de PQRs d'InAs. L'augmentation de son intensité par un effet photonique peut alors être envisageable. En effet, le diamètre expérimentalement obtenu ( $\sim 200$  nm) est optimal pour un dipôle émettant vers 1,15 eV.

Ainsi, même en prenant en compte le déplacement de la longueur d'onde à partir de laquelle l'émission est censée être désinhibée, on constate une baisse globale de l'intensité de PL après le dépôt de a-Si, notamment au niveau des BQs (hormis la faible augmentation observée pour les objets émettant à 1,15 eV). Pour comprendre ce résultat et peut-être y remédier, une étude plus approfondie a été menée sur ces NFs.

### 5.5.2 PL résolue en polarisation

Comme évoqué en introduction, l'augmentation du diamètre des NFs doit permettre de déshiniber certaines transitions, notamment l'émission polarisée perpendiculairement à l'axe des NFs. C'est ce que nous avons voulu vérifier ici.

Les études de PL résolue en polarisation ont été réalisées avec le même dispositif présenté dans le Chapitre 4 : Les NFs sont excités à la verticale (cette fois-ci avec le laser à 671 nm) et la PL collectée par la tranche est étudiée à l'aide d'un polariseur.

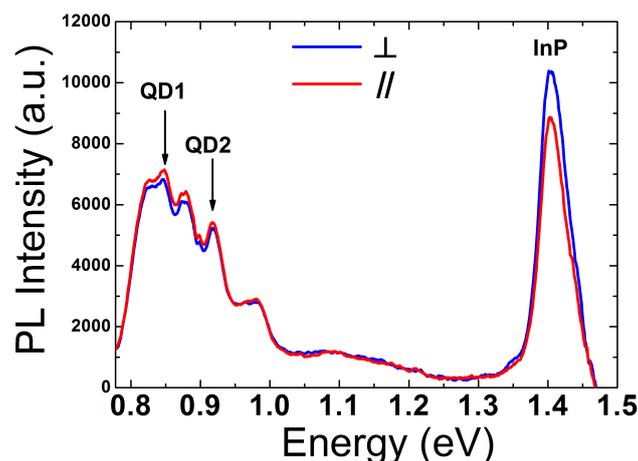


FIGURE 5.15 – Spectres de PL à température ambiante de l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] recouvert de a-Si avec l'axe du polariseur perpendiculaire et parallèle à l'axe des NFs.

Les spectres de PL obtenus avec l'axe du polariseur parallèle et perpendiculaire aux NFs sont présentés sur la Figure 5.15. L'émission ne révèle que très peu, voire aucune, anisotropie pour la polarisation dans les deux directions étudiées, anisotropie qui était pourtant observée avant de le dépôt de la coquille de a-Si. Si l'on s'attendait bien à une modification de la polarisation de l'émission des NFs par l'ajout de la coquille d'a-Si, le

résultat obtenu est cependant contraire aux prévisions : la coquille avait pour fonction d'augmenter le taux d'émission des NFs et donc l'intensité intégrée de la PL polarisée perpendiculairement à l'axe des NFs. C'est un résultat inverse qui est observé. Il faut donc trouver une autre explication. Deux possibilités sont envisageables : 1 - la polarisation des photons émis est perdue, ce qui peut être dû à de multiples diffusions sur la surface des NFs devenue très rugueuse [32] ; 2 - la polarisation a tourné du fait d'une biréfringence induite par la morphologie NF, ce qui a notamment été observé pour un NF unique [33]. Pour rendre compte de ce dernier point, une étude exhaustive en fonction de l'angle du polariseur a été réalisée.

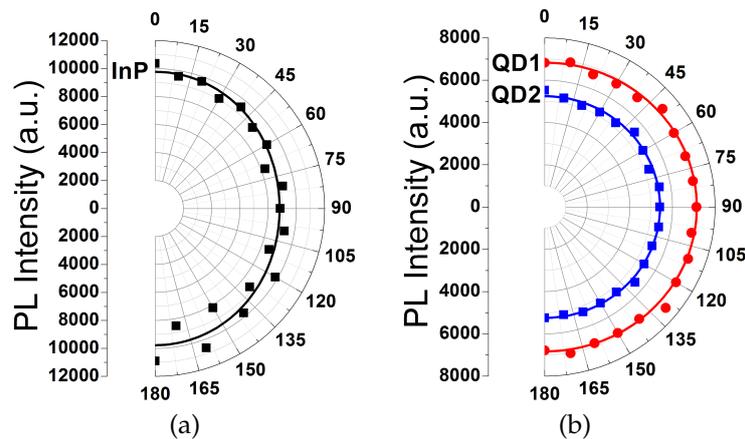


FIGURE 5.16 – Intensité maximale de PL en fonction de l'angle d'inclinaison du polariseur pour : a) le pic de l'InP Wz et b) les pics notés QD1 et QD2 sur la Figure 5.15. Les courbes pleines sont des ajustements de l'équation utilisée au Chapitre 4 aux points expérimentaux.

La Figure 5.16 montre les variations des intensités maximales relevées pour les pics de l'InP et ceux notés QD1 et QD2 sur la Figure 5.15, avec des ajustements de l'équation utilisée au Chapitre 4. Il est clair que l'intensité varie très peu quelque soit l'angle du polariseur, ce qui nous permet d'écarter l'hypothèse de la biréfringence. Les DLP obtenus sont très faibles, environ -0,05 pour le pic de l'InP Wz et +0,02 pour les pics QD1 et QD2.

Nous pensons donc que l'hypothèse de la perte de polarisation par diffusions multiples des photons sur les flancs rugueux des NFs est la plus plausible.

## 5.6 Discussion des résultats de PL

Ces résultats de montrent de manière générale une baisse conséquente de la PL provenant des NFs d'InP Wz ainsi que des BQs d'InAs. Ceci contredit les études préliminaires abordées précédemment qui prévoyaient une forte augmentation de l'intensité de PL après le dépôt de a-Si. Le diamètre final des NFs présente certes une large distribution autour du diamètre optimal, mais on attendait tout de même une élévation

relative de l'émission spontanée. Plusieurs phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer, au moins en partie, ce résultat :

- le champ de NFs recouverts de a-Si forme une matrice composite de fort indice qui réduit l'efficacité de collection des photons en détection verticale,
- la référence [29] montre la forte dépendance de l'absorption de la lumière incidente dans le NF en fonction de son diamètre et de celui d'une éventuelle coquille diélectrique,
- l'interface InP/a-Si introduite est le lieu de phénomènes non-radiatifs.

### 5.6.1 Impact d'un effet de membrane

Nous avons effectué un calcul similaire à ce qui a été fait dans le paragraphe 5.4 en ajoutant y ajoutant l'effet d'une membrane. On émet l'hypothèse que les NFs entourant le NF d'intérêt (qui contient l'émetteur) peuvent en effet être perçus comme une structure composite formant une couche mince d'indice effectif  $n_{eff}$  (Figure 5.17).

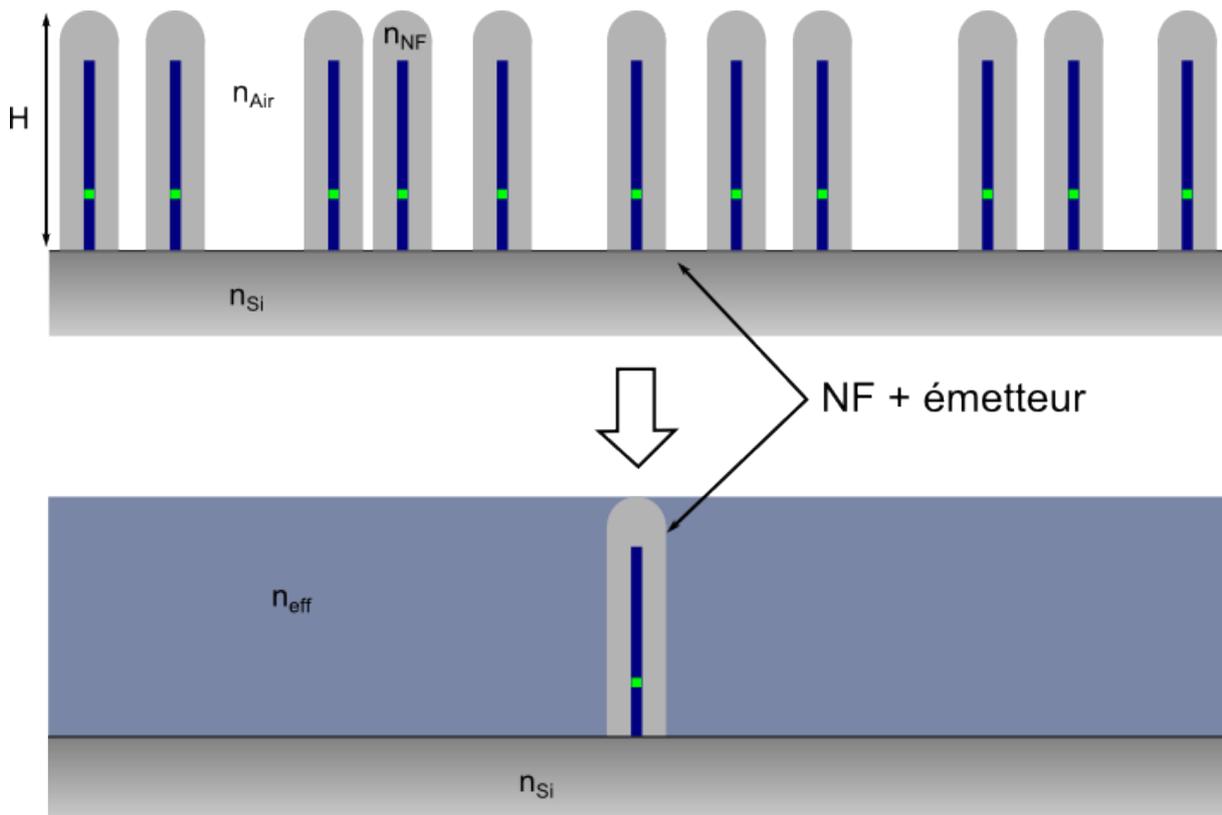


FIGURE 5.17 – NF contenant l'émetteur placé dans un champ de NFs d'indice  $n_{NF}$  avec un facteur de remplissage de  $f$ , eux mêmes plongés dans l'air d'indice  $n_{Air}$ . L'ensemble est assimilé à une couche mince d'indice  $n_{eff}$ .

Pour calculer cet indice effectif, deux méthodes ont été utilisées :

- La méthode utilisée par Rivas *et al.* [34], qui considère des cylindres infinis, et en faible densité ( $f < 40\%$ ),
- La méthode de Giordano [35], qui considère des ellipsoïdes de révolution.

Cette dernière méthode est valide pour une plus grande densité, mais il faut alors faire l'approximation des NFs cylindriques par des ellipsoïdes très allongés, où les axes de l'ellipsoïde dans le plan perpendiculaire aux NFs sont le rayon des NFs ( $a_x = a_y = D/2$ ), et l'axe parallèle est la moitié de la longueur des NFs ( $a_z = L/2$ ).

Dans les deux cas, les NFs sont considérés, de par leur morphologie, comme diffusant anisotropiquement la lumière incidente, et des facteurs de dépolarisation vont être à prendre en compte. Ainsi, deux constantes diélectriques, et donc deux indices vont pouvoir être distingués : l'indice ordinaire  $n_{\perp}$  pour la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe des NFs et l'indice extraordinaire  $n_{\parallel}$  pour la lumière polarisée parallèlement. La couche mince modélisée est donc biréfringente.

**Méthode 1 (Rivas *et al.*) :** Pour le cas de l'échantillon avec un faible facteur de remplissage ( $f = 5\%$ ), sans dépôt de a-Si, c'est la première méthode qui est privilégiée. Dans la direction parallèle aux NFs, la constante diélectrique  $\epsilon_{\parallel}$  est simplement la moyenne entre celle des NFs  $\epsilon_1$  et celle de l'air  $\epsilon_2$  :

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon_1 f + \epsilon_2 (1 - f) \quad (5.10)$$

En considérant le diamètre des NFs voisin de 40 nm et une distance entre les NFs (estimée sur les images MEB en vue de dessus) de l'ordre de la centaine de nm, on peut se placer dans la limite des grandes longueurs d'onde, et, avec le facteur de remplissage qui est inférieur à 40%, la constante diélectrique ordinaire peut alors être approchée par la permittivité effective de Maxwell-Garnett [36] :

$$\epsilon_{\perp} \simeq \epsilon_2 \left( 1 + \frac{2f\alpha}{1 - f\alpha} \right) \quad (5.11)$$

avec  $\alpha = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  le facteur de dépolarisation.

Pour  $n_1 = 3,2$  et  $n_2 = 1$ , on obtient  $n_{\perp} = 1,04$  et  $n_{\parallel} = 1,21$

Pour comparer cette première méthode avec la suivante et également la confronter à l'effet du facteur de remplissage, elle a aussi été appliquée à l'échantillon recouvert de a-Si, avec donc  $f = 2/3$ ,  $n_1 = 3,35$  (les NFs sont considérés entièrement en a-Si) et  $n_2 = 1$ . On obtient alors  $n_{\perp} = 1,88$  et  $n_{\parallel} = 2,8$

**Méthode 2 (Giordano) :** Giordano développe une méthode valide pour des ellipsoïdes de révolution en solution très diluée, pour l'étendre à de plus fortes densités. Il obtient l'expression :

$$1 - f = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_j}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon_j} \right)^{\alpha_j} \quad (5.12)$$

où  $j = x, y, z$ , et  $\alpha_j$  le facteur de dépolarisation de la direction correspondante qui, dans notre cas, où les directions  $x$  et  $y$  sont équivalentes et où la quantité  $e = L/D > 1$ , s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha_x = \alpha_y = \frac{e}{4p^3} \left[ 2ep + \ln \frac{e-p}{e+p} \right] \quad (5.13)$$

$$\alpha_z = \frac{1}{2p^3} \left[ e \ln \frac{e-p}{e+p} - 2p \right] \quad (5.14)$$

avec  $p = \sqrt{e^2 - 1}$ .

Les valeurs obtenues, avec  $L = 900$  nm,  $D = 200$  ou  $260$  nm,  $f = 2/3$  et avec les mêmes indices que précédemment, sont rassemblées dans le Tableau 5.2 et comparées avec celles obtenus avec la méthode 1.

	Méthode 1		Méthode 2 ( $f = 0,67$ )	
	$f = 0,05, D = 40$ nm	$f = 0,67, D = 200$ nm	$D = 200$ nm	$D = 260$ nm
$n_{\perp}$	1,04	1,88	2,11	2,13
$n_{\parallel}$	1,21	2,8	2,72	2,68

TABLEAU 5.2 – Indices ordinaires et extraordinaires obtenus par deux méthodes de calcul, pour toutes les configurations considérées.

La méthode 1 ne parvient donc pas à reproduire parfaitement les résultats obtenus par la méthode 2, plus avancée, notamment pour  $n_{\perp}$  où l'on relève un écart de plus de 10% (cas avec  $f = 0,67$  et  $D = 200$  nm). L'écart est moindre pour  $n_{\parallel}$  car il s'avère que pour la limite  $L \rightarrow \infty$ , soit dans le cas de cylindres infinis, on retrouve l'expression de la moyenne des constantes diélectriques. Comme ici les NFs considérés sont longs devant leur diamètre ( $L \sim 5D$ ), on s'approche de cette limite.

On peut revenir finalement à l'effet de cette membrane maintenant que nous nous sommes assurés de sa relative validité. L'efficacité de collection est définie comme la puissance reçue par une ouverture numérique toujours égale à 0,4. Cette puissance est normalisée par celle obtenue dans le cas du NF individuel sans matrice (notre cas initial).

L'impact de la matrice est alors étudié dans trois configurations :

- dans le cas d'un champ de NFs de 50 nm de diamètre, de 900 nm de long, avec un taux de remplissage de 5% et la BQ à 200 nm de la surface (soit l'échantillon NFs-BQ[1 | 1] avant le dépôt de a-Si),
- dans le cas d'un champ de NFs identiques, mais avec la coquille cylindrique de a-Si pour un diamètre final de 200 nm (mais sans sommet hémisphérique), avec un taux de remplissage de 66%,

- dans ce même cas, mais avec un diamètre final de 260 nm, soit le diamètre optimal.

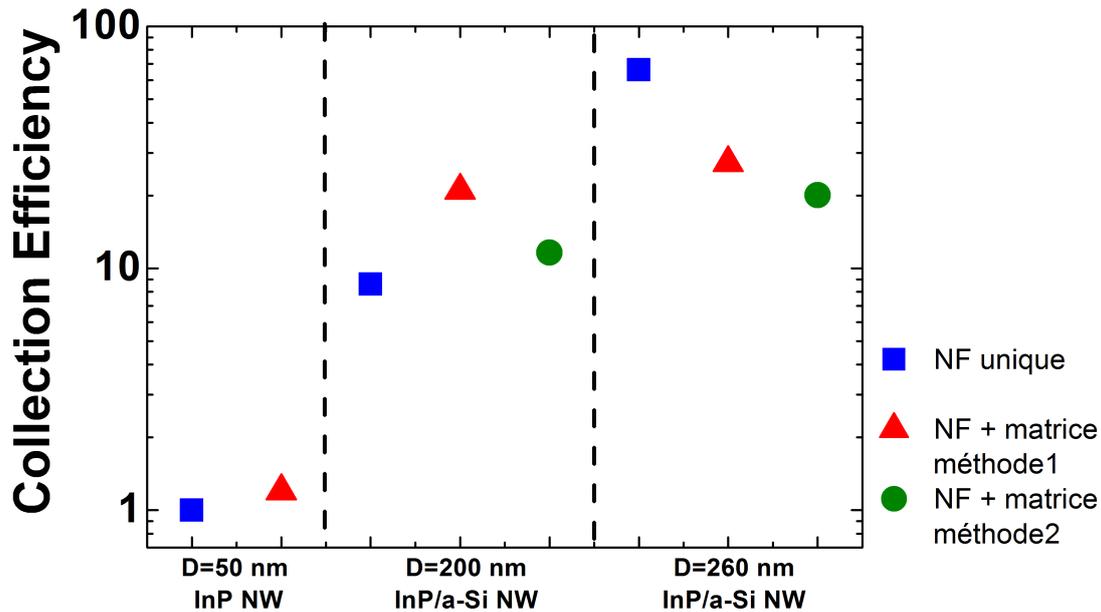


FIGURE 5.18 – Effet du champ de NFs, approximé à une matrice composite, sur le taux de collection de l'émission d'un NF unique en fonction de la configuration étudiée. Le taux de collection est normalisé par rapport à celui d'un NF unique dans la configuration des NFs-BQ[1 | 1].

La Figure 5.18 montre l'impact de la matrice composite dans chaque cas et avec les deux méthodes de calcul. On voit que celle-ci peut aussi bien améliorer que réduire la collection suivant le diamètre du NF. Cela peut s'expliquer par le fait que la matrice modifie l'environnement du NF de deux manières contradictoires : d'une part, la matrice augmente l'indice de réfraction de l'environnement autour du NF, ce qui a tendance à augmenter l'émission spontanée (cf paragraphe 5.1) ; d'autre part, elle crée un contraste d'indice avec l'air, ce qui va diminuer le taux de collection à la verticale des NFs.

Cependant ces résultats ne permettent pas d'expliquer la perte de signal obtenue. Si ce n'est pas dans la modification défavorable du diagramme d'émission, la raison doit se trouver dans une différence d'absorption, ou dans la diminution de l'efficacité quantique (soit l'introduction de phénomènes non radiatifs). Nous allons discuter maintenant de ces deux hypothèses.

## 5.6.2 Modification de l'efficacité d'absorption

En ce qui concerne l'absorption, plusieurs phénomènes sont possibles : 1 - La couche de a-Si peut absorber une partie du laser. Si cela peut être le cas pour le laser vert (532 nm), on s'attend à ce que cela soit moins visible avec le laser rouge (671 nm) [37]. Cet effet est confirmé par les spectres de PL réalisés sur l'échantillon aSi-NFs-BQ[1 | 1] avec

deux lasers continus, l'un de longueur d'onde valant 532 nm, l'autre 671 nm (Figure 5.19).

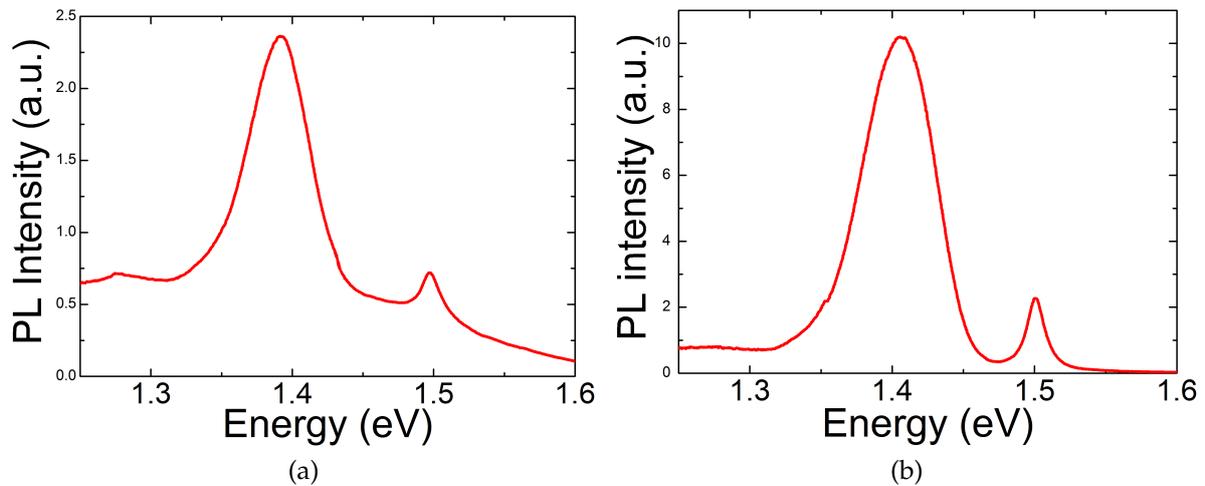


FIGURE 5.19 – Spectres de PL à 14 K dans la zone d'émission de l'InP Wz de l'échantillon aSi-NFs-BQ[1 | 1] excité avec un laser de longueur d'onde : a) 532 nm et b) 671 nm. La puissance d'excitation est d'environ 20 mW.

Une bande d'émission très large, dont le maximum est aux alentours de 1,3 eV, est visible avec l'excitation dans le vert (Figure 5.19a), ce qui correspond bien à une émission du a-Si [30, 31]. Avec l'excitation dans le rouge (Figure 5.19b), son intensité, bien que équivalente à celle obtenue avec l'excitation dans le vert, est quasiment négligeable par rapport aux intensités des pics à 1,4 eV et 1,5 eV. Les puissances d'excitation ainsi que les longueurs d'onde sont suffisamment proches pour que le nombre de photons soit du même ordre de grandeur dans les deux cas. L'accroissement de l'intensité d'émission des bandes attribuées à l'InP d'un facteur allant de 2 à 4 selon les zones excitées peut ainsi être raisonnablement imputé à une variation de l'absorption du laser dans la coquille de a-Si.

2 - De la même manière que cela induit un effet sur la collection, les variations de diamètre et l'effet de la mise en matrice peut fortement influencer sur les capacités d'absorption [29].

### 5.6.3 Impact des phénomènes non radiatifs

Pour obtenir des informations sur la qualité de l'interface a-Si/InP, des mesures de déclin de PL sont réalisées à basse température, avec un laser pulsé de longueur d'onde 515 nm. Les Figures 5.20 et 5.21 rassemblent les résultats obtenus sur l'échantillon de référence, NFs-BQ[1 | 1], et sur l'échantillon a-Si-NFs-BQ[1 | 1], pour les deux pics que l'on suppose issus du matériau InP. Le pic correspondant à l'émission de l'InP Wz est étudié avec la puissance maximale du laser, est le pic à plus basse énergie avec un filtre à 12%, car il est plus difficilement perceptible à forte puissance d'excitation.

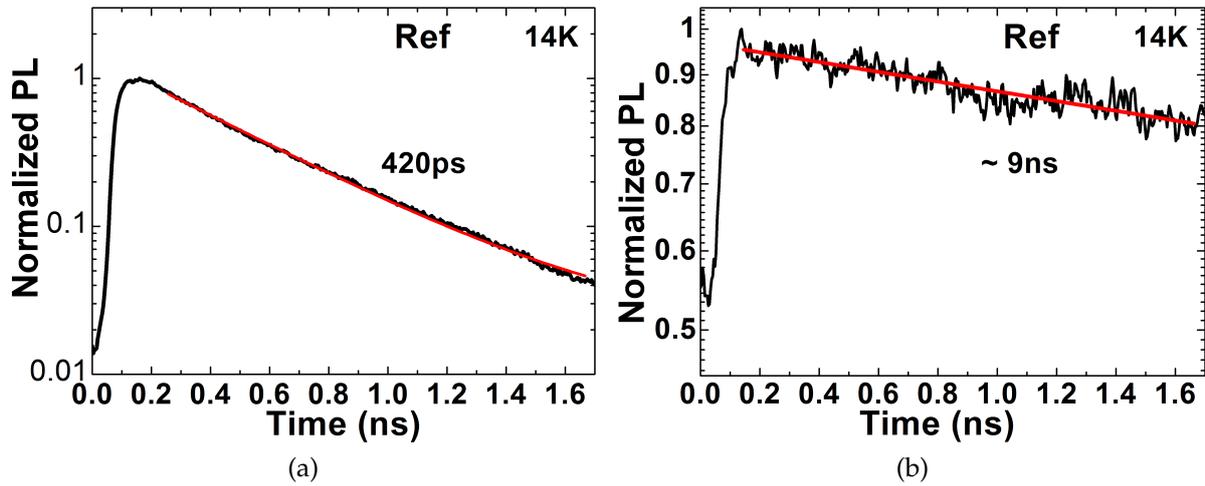


FIGURE 5.20 – Déclin de PL de l'échantillon de référence NFs-BQ[1 | 1] pour : a) le pic de l'InP Wz et b) le pic à plus basse énergie.

Pour l'échantillon de référence NFs-BQ[1 | 1], le long temps de déclin de 9 ns mesuré pour le pic à basse énergie (Figure 5.20b), bien que limité à cause de la taille maximale de 1,7 ns de la fenêtre temporelle d'acquisition, confirme l'hypothèse d'une transition de type II. Pour le pic attribué à l'InP Wz (Figure 5.20a), le temps de déclin est de 420 ps. Le même raisonnement utilisé dans le Chapitre 2 a été appliqué pour évaluer la vitesse de recombinaison de surface à partir de :

$$\gamma_{NW} = \gamma_{Bulk} + \frac{4S}{d}$$

avec  $\gamma_{Bulk} \simeq 0$ , d'une part, car la composante non radiative est faible dans le cas de la PL à basse température, et d'autre part, car le faible diamètre des NFs entraîne une forte réduction de l'émission, soit de la composante radiative. On néglige également ici la relaxation des porteurs dans la BQ d'InAs. Pour un diamètre de 40 nm, la vitesse de recombinaison de surface peut ainsi être estimée à 2400 cm/s.

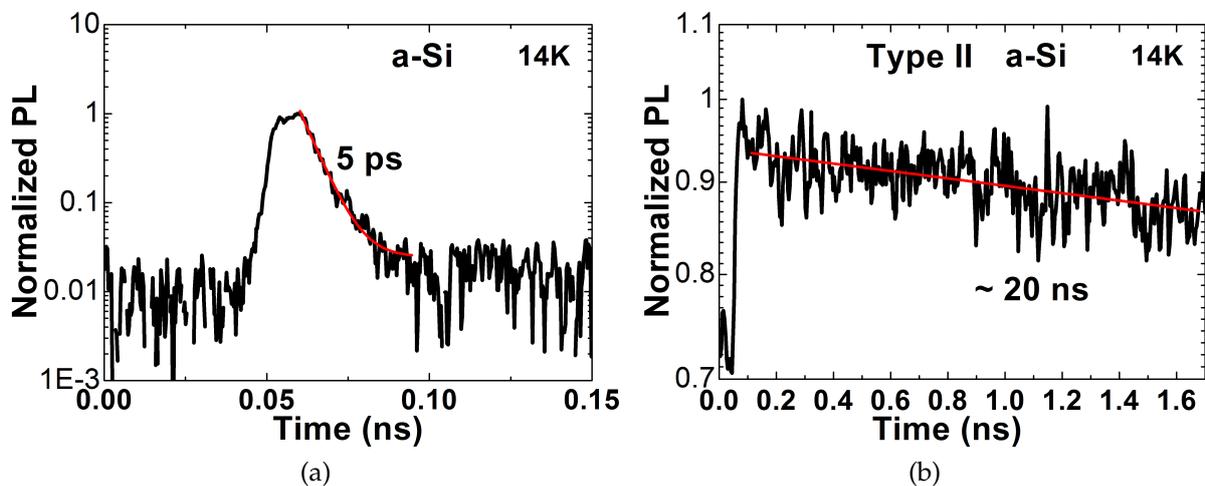


FIGURE 5.21 – Déclin de PL de l'échantillon a-Si-NFs-BQ[1 | 1] pour : a) le pic de l'InP Wz et b) le pic à plus basse énergie.

L'échantillon a-Si-NFs-BQ[1 | 1] a été étudié avec la puissance maximale du laser, en raison de la forte absorption du laser dans la couche de a-Si, le banc optique ne disposant pas de laser pulsé de plus grande longueur d'onde. Pour le pic de l'InP Wz (Figure 5.21a), on observe une décroissance très rapide de l'intensité de PL : non seulement la coquille de a-Si ne passive pas la surface des NFs, mais semble au contraire la dégrader. Un temps de déclin de 5 ps est mesuré en travaillant avec la fenêtre temporelle d'acquisition la plus courte possible. Ainsi, si l'on conserve le raisonnement précédent, la vitesse de recombinaison de surface doit augmenter fortement, pour laisser peu de probabilité de recombinaison à l'intérieur des NFs, et conduire à une faible intensité de l'InP Wz. Cette grande vitesse de recombinaison de surface peut également expliquer le décalage en énergie du pic, ce qu'une contrainte induite par la coquille n'a pas pu expliquer. La recombinaison s'effectuerait par une transition bande à bande avant que les porteurs se lient sous forme d'exciton dont l'énergie de liaison a récemment été évaluée à 6,4 meV [38], ce qui correspond au décalage observé ici. À haute température, l'émission se faisant essentiellement bande à bande pour les deux échantillons, cela expliquerait la disparition du décalage.

En ce qui concerne la transition de type II, le temps de déclin ( $\sim 20$  ns) est toujours très long (même si l'on tient compte de la grande incertitude sur sa valeur). En effet, si les porteurs sont séparés spatialement par une configuration de type II, ils ne peuvent également pas se recombiner dans les mêmes canaux non radiatifs, ce qui confirme une fois de plus la nature de cette émission. Cette transition est donc moins impactée par les états de surface. Le type II explique également la différence de temps de vie entre l'échantillon de référence et celui recouvert de a-Si par une différence de puissance absorbé dans le matériau InP.

L'étude approfondie de l'émission de l'InP Wz nous permet donc de proposer une explication aux résultats décevants de PL : l'interface InP/a-Si est très défectueuse. Cela a deux conséquences : 1 - l'efficacité quantique de l'InP Wz s'effondre ce qui entraîne la forte baisse du signal de PL de cette transition, et 2 - l'intensité de PL des BQs chute en raison de la forte diminution de la longueur de diffusion  $L_D$  des porteurs. On peut évaluer rapidement celle-ci avec la relation d'Einstein :

$$L_D = \sqrt{\mu\tau \frac{kT}{e}}$$

où  $\tau$  est le temps entre deux collisions et  $\mu$  la mobilité des porteurs dans le NF. La composante non radiative entraîne donc une diminution de la longueur de diffusion d'un rapport :

$$\frac{L_D^{a-Si}}{L_D^{Ref}} = \sqrt{\frac{\tau_{a-Si}}{\tau_{Ref}}}$$

La réduction de la durée de vie de près de deux ordres de grandeur entre les deux

échantillons induit donc une réduction de la longueur de diffusion de près d'un ordre de grandeur et explique probablement la réduction de l'intensité de PL des BQs d'un facteur 3.

Pour valider ou non cette hypothèse, des images STEM ont été réalisées sur des NFs d'InP recouverts d'un tel dépôt a-Si. Elles sont présentées sur la Figure 5.22

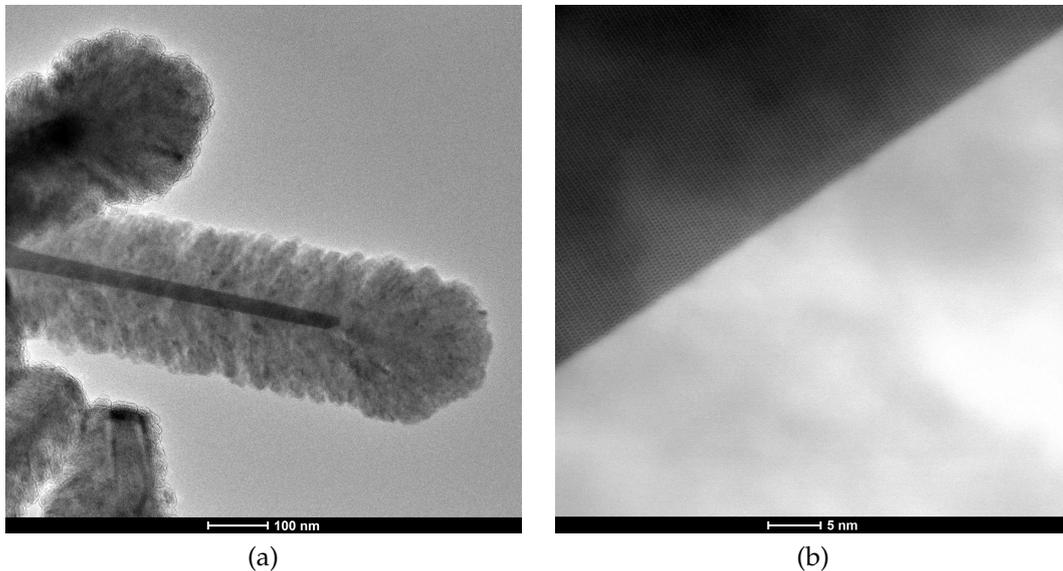


FIGURE 5.22 – a) Image STEM d'un NF d'InP recouvert de a-Si. b) Zoom sur l'interface d'un NF recouvert de a-Si.

On remarque tout d'abord que le silicium se présente sous une forme "colonnaire" à la surface des NFs (Figure 5.22a). Cette morphologie laisse à penser que le a-Si présente une certaine porosité conduisant à une plus faible densité et donc à un plus faible indice optique qu'escompté. Les conditions de dépôt PECVD impliquant l'argon comme gaz vecteur pourraient être à l'origine de cette porosité.

Des images HRTEM ont également mis en évidence des zones cristallisées dans la coquille de a-Si (Figure 5.23a). Cette cristallisation est confirmée par la diffraction électronique en aire sélectionnée réalisée sur le a-Si qui montre des anneaux de diffraction caractéristiques d'un matériau polycristallin, à côté des tâches de diffraction alignées de l'InP Wz. Les conditions de dépôt, qui ont pourtant été optimisées pour la fabrication de silicium amorphe, pourrait aussi être à l'origine de cette cristallisation. Notons que celle-ci pourrait aussi être la conséquence de l'observation TEM elle-même. En effet, la cristallisation de matériaux amorphes a déjà été constatée lors de l'exposition à un faisceau d'électrons [39, 40]. Les conditions d'observation TEM, notamment les faibles courants utilisés, laissent cependant à penser que l'observation TEM n'est pas responsable de cette cristallisation. Notons enfin, comme cela a été décrit précédemment, que les résultats de PL réalisée sur des échantillons non observés par TEM semblent non seulement indiquer l'absence de contributions associées à du silicium polycristallin, mais également confirmer la présence de silicium amorphe (bande large à 1,3 eV sur la Figure 5.19a). L'origine de cette cristallisation reste donc à définir.

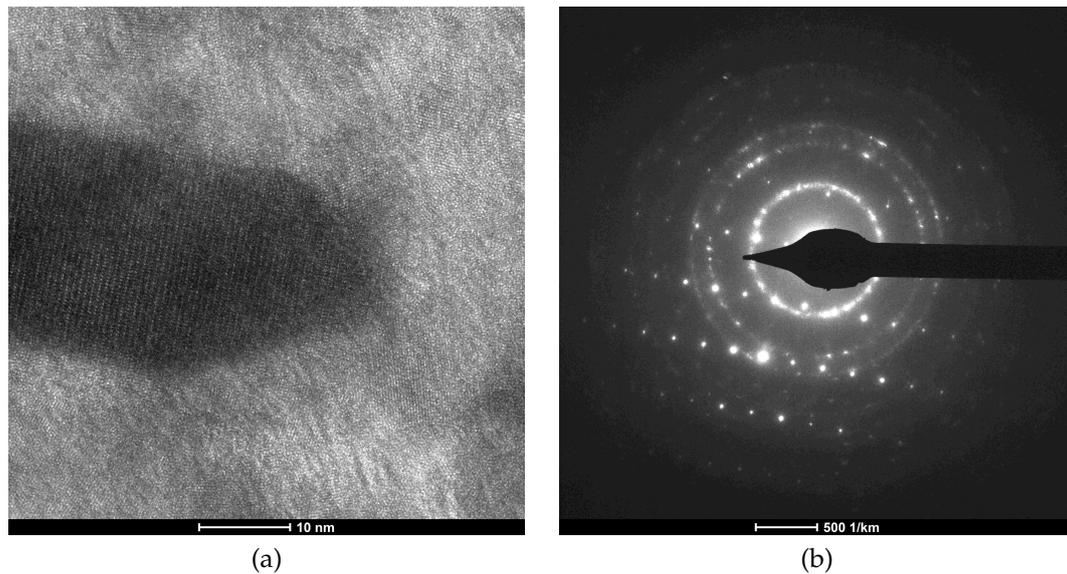


FIGURE 5.23 – a) Image HRTEM d'un NF d'InP recouvert de a-Si mettant en évidence la cristallisation de zones réduites du silicium. b) Diagramme de diffraction montrant des anneaux associés à du Si polycristallin et des tâches alignées associées à l'InP Wz.

Concernant l'interface entre les NFs d'InP et le a-Si, les images HRTEM de cette interface (Figure 5.22b) ne semblent pas révéler de défauts susceptibles de dégrader les qualités optiques des NFs tel qu'observé précédemment. Il est possible que les porteurs soient tout simplement recombinés dans la coquille de a-Si à cause d'un alignement de bandes défavorable.

## 5.7 Conclusion

Nous avons abordé et confirmé dans ce chapitre la possibilité d'encapsuler des NFs dans une coquille de a-Si, qui croît de manière conforme par PECVD, ce qui donne un outil supplémentaire pour modifier l'environnement électromagnétique des NFs avec un matériau de fort indice, différent de celui du NF. Les conditions de dépôt devront cependant encore être optimisées pour conduire à du a-Si moins poreux que celui produit jusqu'à présent, et peut-être aussi à une non-cristallisation de celui-ci.

Par ailleurs, même si l'approche a-Si/NFs InP peut être intéressante et semble avoir un effet très partiellement positif (bande à 1,15 eV sur la Figure 5.14b), l'InP est apparemment très sensible à la présence de l'interface a-Si/InP et voit ses propriétés d'émission se dégrader fortement. Cette approche va donc nécessiter de passiver les facettes des NFs d'InP avec un matériau de plus large bande interdite, de façon comparable aux hétérostructures AlGaAs/GaAs radiales réalisées pour les NFs de GaAs. Cela pourrait être possible avec une coquille de GaP [41] ou de ternaires comme AlInP [42] ou AlInAs [43], bien qu'ils soient sujets à la ségrégation de l'aluminium, ou encore InGaAs qui a également été déposé avec succès sur des NFs d'InP [44].

## Bibliographie

- [1] A.-L. Henneghien, B. Gayral, Y. Désières, and J.-M. Gérard. Simulation of waveguiding and emitting properties of semiconductor nanowires with hexagonal or circular sections. *Journal of the Optical Society of America B*, 26(12) :2396, 2009.
- [2] P. Martin, El M. Skouri, L. Chusseau, C. Alibert, and H. Bissessur. Accurate refractive index measurements of doped and undoped InP by a grating coupling technique. *Applied Physics Letters*, 67(7) :881, 1995.
- [3] S. Mukhopadhyay and D. A. Stewart. First-principles study of the phonon dispersion and dielectric properties of wurtzite InP : Role of In 4d electrons. *Physical Review B*, 89(5) :054302, 2014.
- [4] A. De and C. E. Pryor. Optical dielectric functions of wurtzite III-V semiconductors. *Physical Review B*, 85(12) :125201, 2012.
- [5] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, J. B. Barakat, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Polarization properties of single and ensembles of InAs/InP quantum rod nanowires emitting in the telecom wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 113(19) :193101, 2013.
- [6] J. Claudon, N. Gregersen, P. Lalanne, and J.-M. Gérard. Harnessing light with photonic nanowires : fundamentals and applications to quantum optics. *Chemphyschem*, 14(11) :2393–402, 2013.
- [7] J. Bleuse, J. Claudon, M. Creasey, N. S. Malik, J.-M. Gérard, I. Maksymov, J.-P. Hugonin, and P. Lalanne. Inhibition, enhancement, and control of spontaneous emission in photonic nanowires. *Physical Review Letters*, 106(10) :103601, 2011.
- [8] W. Lu, C. Wang, W. Yue, and L. Chen. Si/PEDOT :PSS core/shell nanowire arrays for efficient hybrid solar cells. *Nanoscale*, 3(9) :3631–3634, 2011.
- [9] S. K. Kim, X. Zhang, D. J. Hill, K. D. Song, J. S. Park, H. G. Park, and J. F. Cahoon. Doubling absorption in nanowire solar cells with dielectric shell optical antennas. *Nano Letters*, 15(1) :753–758, 2015.
- [10] S. S. Nonnenmann, M. A. Islam, B. R. Beatty, E. M. Gallo, Terrence McG., and J. E. Spanier. The Ferroelectric Field Effect within an Integrated Core/Shell Nanowire. *Advanced Functional Materials*, 22(23) :4957–4961, 2012.
- [11] L.F. Cui, C.K. Chan, R. Ruffo, H. Peng, and Y. Cui. Crystalline-amorphous nanowires for battery electrodes, US 9061902, 2015.
- [12] M. Bouwes Bavinck, M. Zieliński, B. J. Witek, T. Zehender, E. P. A. M. Bakkers, and V. Zwiller. Controlling a nanowire quantum dot band gap using a straining dielectric envelope. *Nano Letters*, 12(12) :6206–6211, 2012.
- [13] P. Stepanov, M. E. Aizarna, J. Bleuse, N. S. Malik, Y. Curé, E. Gautier, V. Favre-Nicolin, J.-M. Gérard, and J. Claudon. Large and uniform optical emission shifts in quantum dots externally strained along their growth axis. *Nano Letters*, 16(5) :3215–3220, 2016.
- [14] F. Fabbri, F. Rossi, G. Attolini, G. Salviati, S. Iannotta, L. Aversa, R. Verucchi, M. Nardi, N. Fukata, B. Dierre, and T. Sekiguchi. Enhancement of the core near-band-edge emission induced by an amorphous shell in coaxial one-dimensional nanostructure : the case of SiC/SiO<sub>2</sub> core/shell self-organized nanowires. *Nanotechnology*, 21(34) :345702, 2010.

- [15] Z. Li, J. Zhao, M. Zhang, J. Xia, and A. Meng. SiC nanowires with thickness-controlled SiO<sub>2</sub> shells : Fabrication, mechanism, reaction kinetics and photoluminescence properties. *Nano Research*, 7(4) :1–11, 2014.
- [16] Y. Zhang, H.-L. Lu, T. Wang, Q.-H. Ren, Y.-Z. Gu, D.-H. Li, and D. W. Zhang. Facile synthesis and enhanced luminescent properties of ZnO/HfO<sub>2</sub> core-shell nanowires. *Nanoscale*, 7(37) :15462–15468, 2015.
- [17] S. Park, S. Kim, S. Choi, S. Lee, and C. Lee. Photoluminescence properties of polymethyl methacrylate-coated Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanowires. *Thin Solid Films*, 591 :336–340, 2015.
- [18] T. Cremel, M. Elouneq-Jamroz, E. Bellet-Amalric, L. Cagnon, S. Tatarenko, and K. Kheng. Bottom-up approach to control the photon outcoupling of a II-VI quantum dot with a photonic wire. *Physica Status Solidi (C)*, 11(7-8) :1263–1266, 2014.
- [19] Logiciel opyifdtd.
- [20] N. Gregersen, T. R. Nielsen, J. Claudon, J.-M. Gérard, and J. Mørk. Controlling the emission profile of a nanowire with a conical taper. *Optics letters*, 33(15) :1693–1695, 2008.
- [21] Y. Xu, J. S. Vuckovic, R. K. Lee, O. J. Painter, A. Scherer, and A. Yariv. Finite-difference time-domain calculation of spontaneous emission lifetime in a microcavity. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(3) :465–474, 1999.
- [22] R. Anufriev, J.-B. Barakat, G. Patriarche, X. Letartre, C. Bru-Chevallier, J.-C. Harmand, M. Gendry, and N. Chauvin. Optical polarization properties of InAs/InP quantum dot and quantum rod nanowires. *Nanotechnology*, 26(39) :395701, 2015.
- [23] D. Pierce and W. Spicer. Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies. *Physical Review B*, 5(8) :3017–3029, 1972.
- [24] J. Vuckkovic, M. Loncar, H. Mabuchi, and A. Scherer. Optimization of the Q factor in photonic crystal microcavities. *Journal of Quantum Electronics*, 38(7) :850–856, 2002.
- [25] R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, M. Gendry, and C. Bru-Chevallier. Impact of substrate-induced strain and surface effects on the optical properties of InP nanowires. *Applied Physics Letters*, 101(7) :072101, 2012.
- [26] J. B. Schlager, K. A. Bertness, P. T. Blanchard, L. H. Robins, A. Roshko, and N. A. Sanford. Steady-state and time-resolved photoluminescence from relaxed and strained GaN nanowires grown by catalyst-free molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 103(12) :124309, 2008.
- [27] K. Haruna, H. Maeta, K. Ohashi, and T. Koike. The thermal expansion coefficient and Grüneisen parameter of InP crystal at low temperatures. *Solid State Physics*, 20 :5275–5279, 1987.
- [28] J. Fabian and P. Allen. Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Amorphous Silicon : A Realistic Model Calculation. *Physical Review Letters*, 79 :1885–1888, 1997.
- [29] S. Mokkapati, D. Saxena, H. H. Tan, and C. Jagadish. Optical design of nanowire absorbers for wavelength selective photodetectors. *Scientific Reports*, 5 :15339, 2015.
- [30] R. C. Chuang. Emission properties of amorphous silicon and carbon films. *Journal of Luminescence*, 49 :631–635, 1991.

- [31] Kanemitsu Y. Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures. *J. Lumin.*, 100 :209, 2002.
- [32] M. Zerrad, J. Sorrentini, G. Soriano, and C. Amra. Gradual loss of polarization in light scattered from rough surfaces : electromagnetic prediction. *Optics express*, 18(15) :15832–15843, 2010.
- [33] M. A. M. Versteegh, M. E. Reimer, K. D. Jöns, D. Dalacu, P. J. Poole, A. Gulinatti, A. Giudice, and V. Zwiller. Observation of strongly entangled photon pairs from a nanowire quantum dot. *Nature Communications*, 5 :5298, 2014.
- [34] J. G. Rivas, O. L. Muskens, M. T. Borgström, S. L. Diedenhofen, and E. P. A. M. Bakkers. Optical anisotropy of semiconductor nanowires. In *One-Dimensional Nanostructures*, pages 127–145. Springer New York, 2008.
- [35] S. Giordano. Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids. *Journal of Electrostatics*, 58(1-2) :59–76, 2003.
- [36] A. Kirchner, K. Busch, and C. M. Soukoulis. Transport properties of random arrays of dielectric cylinders. *Physical Review B*, 57(1) :277–288, 1998.
- [37] M. Mulato, I. Chambouleyron, E. G. Birgin, and J. M. Martinez. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. *Applied Physics Letters*, 77(14) :2133, 2000.
- [38] A. Zilli, M. D. Luca, D. Tedeschi, H. A. Fonseka, A. Miriametro, H. H. Tan, C. Jagadish, M. Capizzi, and A. Polimeni. Temperature Dependence of Interband Transitions in Wurtzite InP Nanowires. *ACS nano*, 9(4) :4277–4287, 2015.
- [39] I. Jenčič, M. W. Bench, I. M. Robertson, and M. A. Kirk. Electron-beam-induced crystallization of isolated amorphous regions in Si, Ge, GaP, and GaAs. *Journal of Applied Physics*, 78(2) :974–982, 1995.
- [40] Z. W. Xu and A. H. W. Ngan. TEM study of electron beam-induced crystallization of amorphous GeSi films. *Philosophical Magazine Letters*, 84(11) :719–728, 2004.
- [41] Growth of wurtzite GaP in InP / GaP core-shell nanowires by selective-area. *Journal of Crystal Growth*, 411 :71–75, 2015.
- [42] N. Skold, J. B. Wagner, G. Karlsson, T. Hernan, W. Seifert, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. Phase Segregation in AlInP Shells on GaAs Nanowires. *Nano Letters*, 6(12) :2743–2747, 2006.
- [43] K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. Fukui. A III – V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors. *Nature*, 488 :189–193, 2012.
- [44] M. Heurlin, T. Stankevic, S. Mickevic, S. Yngman, D. Lindgren, A. Mikkelsen, R. Feidenhans'l, M. T. Borgstrom, and L. Samuelson. Structural Properties of Wurtzite InP - InGaAs Nanowire Core - Shell Heterostructures. *Nano Letters*, 15(4) :2462–2467, 2015.



# Conclusion générale

Nous allons résumer ici les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, dont le principal objectif était la réalisation par EJM-VLS, et la caractérisation par spectroscopie de PL, de NFs-BQ d'InP/InAs crûs sur silicium orienté (111), dans le but d'une intégration monolithique de sources lumineuses III-V pour la photonique sur silicium.

La première étape, décrite dans le Chapitre 2, a consisté en la croissance de NFs d'InP pure Wz, et verticaux sur Si(111).

Nous avons pour cela étudié le comportement d'un catalyseur composé d'or et d'indium, évaporés conjointement sur Si(111) à deux températures, 550°C et 500°C. Il en ressort qu'une température de dépôt modérée et qu'une certaine quantité d'indium est nécessaire pour former un catalyseur efficace pour éviter la réaction de l'or avec le substrat de silicium. Il en résulte une croissance de NFs quasiment tous verticaux à partir de gouttelettes de catalyseur de structure préalable cœur or-indium riche or/coquille indium.

Nous avons étudié les premières étapes de croissance pour mettre en évidence la formation d'un piédestal d'InP par la cristallisation sous le flux de phosphore de la coquille de ces gouttelettes, et la "migration" du cœur or-indium au sommet de ce piédestal pour reposer alors sur un plan (111) horizontal de celui-ci et conduire à la croissance de NFs verticaux. Les conditions de croissance permettent aussi de conduire à des NFs d'InP pure Wz. La spectroscopie de PL a confirmé la bonne qualité structurale de ces NFs d'InP pure Wz.

Dans le Chapitre 3, nous avons utilisé le régime de croissance radiale pour former des NFs d'InP Wz de diamètre suffisamment grand (150 nm) pour qu'ils se comportent comme un matériau massif du point de vue des propriétés optomécaniques.

L'étude de la croissance radiale a montré que pour une température trop faible (de l'ordre de 320°C), le catalyseur cristallise et il se forme des structures de mauvaise qualité cristalline et optique au sommet des NFs. À une température de 340°C, nous avons conservé une vitesse de croissance radiale importante tout en évitant la formation de ces cristallites. Les propriétés optiques sont de fait bien meilleures malgré la présence de segments cubiques dans le tiers supérieur des NFs, en raison d'une température de

croissance trop basse pour la croissance axiale encore opérationnelle.

Ces bonnes propriétés optiques ont ainsi permis d'effectuer des mesures de PL sur des NFs soumis à une pression hydrostatique allant jusqu'à quelques GPa. Du déplacement des pics des bandes A et B de la phase Wz soumis à la contrainte, nous avons pu extraire les coefficients de pression ainsi que le potentiel effectif de déformation de l'InP Wz, paramètres qui ne sont actuellement disponibles que par des travaux théoriques. Le bon accord de ces valeurs expérimentales avec celles déduites de calcul *ab initio* par fonctionnelle hybride HSE, valide l'assimilation des NFs de grand diamètre (supérieur à 150 nm) au matériau massif. Notre approche apporte une méthode efficace pour étudier expérimentalement une structure cristalline mal connue.

Dans le Chapitre 4, nous avons présenté le travail réalisé sur la croissance et la caractérisation des NFs-BQ (ou DQ) d'InAs/InP destinés à devenir les sources de lumière.

Nous avons tout d'abord présenté l'optimisation de la croissance des hétérostructures. Les BQs (ou DQs) d'InAs sont placées proches du pied des NFs et crues à plus hautes températures que l'InP pour éviter la croissance de puits quantiques radiaux (PQRs). Des BQs avec une hauteur allant d'une dizaine de nm à 3 MCs, pour les plus petites recensées, ont été obtenues. La procédure de croissance utilisée a permis de conduire à des interfaces InP/InAs et InAs/InP très abruptes, de l'ordre d'une ou deux monocouches d'épaisseur.

Les études de PL sur un ensemble de NFs-BQ (ou DQ) montrent deux types d'émission, suivant le rapport hauteur/diamètre  $H/D$  des segments d'InAs. Pour  $H/D \sim 1$  (cas des segments d'InAs appelés boîtes quantiques ou BQs), on obtient un pic unique vers 0,84 eV avec une largeur à mi-hauteur voisine de 30 meV, tandis que pour  $H/D \sim 0,1$  (cas des segments d'InAs appelés disques quantiques ou DQs), on obtient plusieurs pics bien résolus entre 0,9 eV et 1,2 eV, avec une largeur à mi-hauteur plus faible voisine de 20 meV. Nous expliquons ce résultat par une différence d'impact du confinement quantique face à la fluctuation de la taille des segments d'InAs suivant le rapport  $H/D$ . Pour les BQs, cette fluctuation contribue uniquement à élargir le pic, tandis que pour les DQs, un pic est résolu pour chaque hauteur variant d'une MC. Des calculs de confinement quantique permettent de relier énergie d'émission à la taille des BQs (ou DQs), et un bon accord est trouvé avec les dimensions relevées sur les images TEM.

Cette étude a été complétée par celle de la polarisation qui montre une orientation du dipôle des DQs et des BQs perpendiculaire à l'axe des NFs, et ce malgré un confinement diélectrique *a priori* important. Des valeurs de DLP voisine de -0,4 sont trouvées, en opposition avec les résultats obtenus au cours de travaux antérieurs sur les bâtonnets quantiques (BaQs) d'InAs.

Enfin, une courte investigation de BQs d'InAsP nous a permis de corrélérer leur com-

---

position avec leur énergie d'émission. Nous avons confirmé la différence d'incorporation de l'arsenic et du phosphore, en l'occurrence plus favorable pour l'arsenic, au sein des gouttelettes du catalyseur et donc au sein des BQs elles-mêmes.

Par cette étude nous avons pu montrer les différentes approches possibles (taille, composition) pour accorder l'énergie d'émission, mais aussi la polarisation de l'émission de ces BQs.

Dans le cinquième et dernier chapitre, l'objectif a été d'améliorer l'efficacité de l'émission des NFs-BQs d'InAs/InP. Pour cela nous avons tenté de contrer les effets du confinement diélectrique, dû à des diamètres de NFs très petits devant les longueurs d'onde d'émission, grâce à l'ajout d'une coquille d'un matériau diélectrique de fort indice, proche de celui de l'InP, que nous avons choisi être du silicium amorphe (a-Si). Des calculs ont d'abord montré le diamètre total optimal à atteindre, voisin de 260 nm, suivant l'indice du a-Si réalisé par PECVD à l'INL.

Nous avons étudié les propriétés de cette coquille d'a-Si réalisée par PECVD. Nous avons constaté sa conformité, qu'il était certainement poreux et peut-être partiellement cristallisé. Un modèle simple nous a permis d'évaluer l'épaisseur de la coquille en fonction du temps de dépôt. Pour un échantillon sacrificiel avec une faible densité de NFs, un diamètre total allant jusqu'à plus de 500 nm a été obtenu, mais pour l'échantillon d'intérêt comportant une forte densité, il a été limité à un diamètre moyen de 250 nm.

Les études de PL de cet échantillon n'ont pas montré l'amélioration escompté, et ont même révélé une forte perte d'intensité de PL pour les NFs-BQ émettant dans la gamme d'énergie de 0,8 eV à 1 eV. Certaines mesures réalisées à température ambiante semblent néanmoins signaler qu'une augmentation de l'émission s'est faite pour des objets émettant à plus haute énergie (1,15 eV), en raison d'un diamètre total plus petit qu'attendu. Nous avons aussi constaté que l'anisotropie de polarisation de l'émission des NFs-BQ avait disparu après le dépôt de la coquille de a-Si.

Des calculs ont été développés sur l'effet de la présence d'un ensemble de a-Si-NFs-BQ sur le taux d'émission d'un a-Si-NF-BQ au sein de cet ensemble. Cet ensemble peut être assimilé dans certaines conditions à un matrice homogène biréfringente, avec un indice optique selon l'axe des NFs et un autre perpendiculaire à cet axe. Cette propriété n'a cependant pas été suffisante pour expliquer la perte d'intensité de PL observée. L'absorption du laser dans le a-Si, ainsi que la recombinaison des porteurs dans la coquille d'a-Si en raison d'un alignement de bandes défavorable ont finalement été invoquées pour expliquer le résultat obtenu.

Si ce procédé reste prometteur, il demandera donc à être optimisé, en particulier pour ce qui concerne la qualité et l'épaisseur de la coquille de a-Si, ainsi que la passivation des facettes des NFs d'InP, pour atteindre l'objectif visé.

En conclusion, ce travail de thèse a permis de préciser les propriétés optiques des NFs du système InAs/InP et de montrer les possibilités qu'ils offrent pour l'intégration monolithique de sources de lumière efficaces sur silicium.