HAL open science

Nanostructures hybrides combinant nanofils III-V et matériaux fonctionnels pour le contrôle de l'émission optique

Henri-Gabriel Gloriès

▶ **To cite this version:**

Henri-Gabriel Gloriès. Nanostructures hybrides combinant nanofils III-V et matériaux fonctionnels pour le contrôle de l'émission optique. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2023. Français. NNT : 2023ECDL0020 . tel-04186177

HAL Id: tel-04186177

https://theses.hal.science/tel-04186177

Submitted on 23 Aug 2023

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.

N° d'ordre NNT : 2023ECDL0020

THÈSE de DOCTORAT

de l'UNIVERSITÉ DE LYON opérée au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'École Centrale de Lyon

École Doctorale Matériaux – ED34

Spécialité de doctorat : Physique des Matériaux

Henri-Gabriel GLORIÈS

Nanostructures hybrides combinant nanofils III-V et matériaux fonctionnels pour le contrôle de l'émission optique

Soutenue publiquement le : 31/05/2023

Devant le jury composé de :

Maria TCHERNYCHEVA	Directrice de Recherche, CNRS, C2N	Présidente du jury
Charles CORNET	Professeur des Universités, INSA Rennes, FOTON	Rapporteur
Jesús ZUÑIGA-PEREZ	Directeur de Recherche, CNRS, CRHEA	Rapporteur
Moïra HOCEVAR	Chargée de Recherche, CNRS, Institut Néel	Examinatrice
José PENUELAS	Maître de Conférences, ECL, INL	Directeur de thèse
Nicolas CHAUVIN	Chargé de Recherche, CNRS, INL	Co-directeur de thèse

À la lumière qui a illuminé ma vie,

étincelé cette thèse et éclairé mes projets.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé après trois ans et demi de travail qui n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien de nombreuses personnes. Je souhaite donc dédier les premières pages de ce manuscrit à toutes les personnes qui se sont impliquées pendant cette période.

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements envers José Penuelas et Nicolas Chauvin pour avoir été d'excellents directeurs de thèse tout au long de ces années. Leur positivité, leurs motivations et leurs connaissances partagées ont été d'une grande valeur. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous, de discuter de science et d'autres sujets à tout moment, j'espère que nous pourrons collaborer à nouveau dans le futur.

Je tiens à adresser également mes remerciements envers les membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer mon manuscrit et mon travail de thèse. Dr. Maria Tchernycheva, Pr. Charles Cornet, Dr. Jesús Zuñiga-Perez et Dr. Moïra Hocevar, je vous remercie sincèrement pour tous les retours que vous avez formulés après l'évaluation de mon travail.

Je souhaite remercier la direction de l'INL, Bruno Masenelli et Ségolène Callard pour leur soutien tout au long de cette thèse ainsi que leur implication dans les problématiques liées au bon déroulement de chacune des thèses de l'ensemble des doctorants du laboratoire. Je suis reconnaissant envers Sylvie Goncalves et Patricia Dufaut, pour leur professionnalisme, leur convivialité et leur joie de vivre partagés en pause-café. Je tiens également à remercier Bénédicte André, Emmanuelle Foltzer, Raphaël Lopez, Laurent Carrel et Yann de Ordenana pour leur aide administrative et informatique.

Bien sûr, je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe des matériaux fonctionnels et des nanostructures ainsi que le personnel de Nanolyon pour leur soutien technique et financier. Plus particulièrement, Philippe Regreny pour son aide précieuse lors des expériences, ses conseils et pour nos discussions constructives. Jean-Baptiste Goure, avec qui travailler est devenu en réel plaisir tant par sa motivation à la résolution des problèmes techniques des réacteurs et en salle blanche que par son humanité. Claude Botella, pour l'automatisation des réacteurs et nos discussions diverses et variées. Et bien sûr, je tiens à remercier Aziz Benamrouche, Jean-Louis Leclercq, Brice Devif, Pierre Cremillieu, Thomas Gehin, Radek Mazurczyk et Giovanni Alaimo-Galli pour toute l'aide et l'assistance qu'ils m'ont apportées au cours de ces années.

Je souhaite également remercier l'ensemble des collègues m'ayant soutenu et motivé Alexandre Danescu, Romain Bachelet, Guillaume Saint-Girons,Anne Lamirand, Xavier Letartre, Roman Rousseau, Bertrand Vilquin et Clarisse Furgeaud. Ainsi que les personnes avec lesquelles j'ai collaboré étroitement pendant ces années, Sébastien Cueff de l'INL, Matthieu Bugnet de MATEIS à l'INSA de

Lyon, Jean-Fabien Capsal du LGEF à l'INSA de Lyon et Joe Briscoe du QMUL à Londres pour toutes les expériences, les caractérisations et les analyses réalisées lors de ces collaborations.

Bien entendu, je tiens évidemment à remercier tous les doctorants que j'ai rencontrés au cours de ces années. Thomas, l'ancien du bureau, pour tous tes conseils, les bonnes blagues et agréables discussions saupoudrées de *gossip*, ton départ du bureau a créé un manque. Marc, le géopoliticien, qui a commencé le même jour que moi mais qui a fini 3 mois avant, tant de discussions intéressantes sur l'actualité, l'histoire et la géopolitique après avoir regardé Le dessous des cartes. Merci d'avoir été présent ces trois années en plus de ton soutien lorsque l'on vivait les mêmes émotions de la thèse. Benoît, le confrère de rédaction, pour tous ces moments passés ensemble, la rédaction de ce manuscrit n'aurait pas pu mieux se passer sans notre motivation mutuelle (quand bien même elle ait existé). Swayam and Mohab, my old friends, thank you for the giggles during the coffee/smoking breaks. I count on you to perpetuate the ritual. Martina and Iuliia, the women in the office, for your constant good humor and the decorations of the office making it more attractive for everyone's comfort. Et bien sûr, Fouad, Alban, P-A, Paul, Raphaël, Mauricio, Ali, Clément, Mayeul, Greta, Chirine, Capucine, Hugo, Théo et tous les autres, avec qui j'ai passé de merveilleux moments pendant mes années de doctorat. À vous tous, je souhaite le meilleur pour votre doctorat.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers ma famille, à mes frères et sœurs, mes parents et grands-parents pour leur soutien inconditionnel pendant toutes ces années. Enfin, mon dernier remerciement ira à Lucie, ma conjointe, qui est celle qui m'aura le plus soutenu dans cette aventure qui s'est conclue par notre union le jour de la soutenance.

Merci.

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes……..1

Introduction générale…….3

<u>Chapitre 1</u> : Structures hybrides basés sur des nanofils semi-conducteurs combinés avec différents matériaux : un dispositif prometteur pour la modulation des propriétés optiques……7

1.1 - Modulation des propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices III-V 8

1.1.1 - Matériaux semi-conducteurs, des concepts aux propriétés optiques 8
1.1.2 - Propriétés optiques de nanostructures semi-conductrices III-V 14
1.1.2.1 - Avantages de la géométrie et propriétés de nanofils semi-conducteurs III-V….17
1.1.2.2 - Croissance et enjeux de l'utilisation d'hétérostructures nanofils 20
1.1.3 - Objectif de la modulation des propriétés optiques de nanofils 21

1.2 - Hétérostructures hybrides combinant semi-conducteurs et ferroélectriques 22

1.2.1 - Matériaux ferroélectriques : caractéristiques générales 22
1.2.2 - Hétérostructures hybrides pour la modulation des propriétés 24
1.2.2.1 - Boîte quantique dans un champ électrique 24
1.2.2.2 - Boîte quantique dans un champ de contraintes 26
1.2.2.3 - Présentation d'un dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V 28

1.3 - Structure complexe avec un matériau à changement de phase 29

1.3.1 - Matériau à changement de phase : caractéristiques générales 29
1.3.2 - Applications pour la modulation des propriétés optiques à l'aide de matériaux à changement de phase 30
1.3.3 - Structure complexe pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V 31

1.4 - Références 33

Chapitre 2 : Techniques et méthodes expérimentales……..43

2.1 - Introduction 44

2.2 - Equipements pour la croissance et le dépôt de matériaux 44

2.2.1 - Techniques de croissance de nanofils et principes de croissance épitaxiale 44
2.2.1.1 - Epitaxie par jets moléculaires : MBE (Molecular beam epitaxy) 47
2.2.1.2 - Diffraction RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 49
2.2.2 - Dépôt de matériaux 55
2.2.2.1 - Enduction centrifuge (Spin-coating) 55
2.2.2.2 - Pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering) 55
2.2.2.3 - Évaporation par faisceau d'électrons (e-beam evaporator) 57

2.3 - Equipements de caractérisation 58

2.3.1 - Caractérisations morphologiques et topographiques 58
2.3.1.1 - Microscope électronique à balayage (MEB) 58
2.3.1.2 - Profilométrie 59
2.3.1.3 - Microscope à force atomique (AFM) 59
2.3.2 - Caractérisations structurelles 61
2.3.2.1 - Microscope électronique à transmission (MET) avec mode d'analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX) 61
2.3.2.2 - Diffraction de rayons X (DRX) 63
2.3.3 - Caractérisation optique 64
2.3.3.1 - Photoluminescence (PL) 64
2.3.3.2 - Ellipsométrie 66
2.3.4 - Caractérisations ferroélectriques 67
2.3.4.1 - Microscopie à force piézoélectrique (PFM) 67
2.3.4.2 - Montage Sawyer-Tower pour mesure de cycle d'hystérésis 67

2.4 - Références 69

Chapitre 3 : Fabrication d'émetteurs à géométrie nanofils à base de GaAs sur substrat Si(111)p++ ……..……..……..71

3.1 - Introduction 72

3.2 - Etat de l'art : croissance de nanofils autocatalysés de GaAs sur substrat Si 72

3.2.1 - Croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) 73
3.2.2 - Principaux paramètres de croissance de nanofils autocatalysés 75

3.3 - Procédure de croissance et détermination des paramètres optimaux 79

3.3.1 - Croissance de nanofils de GaAs : procédure de croissance 80
3.3.2 - Homogénéité de la croissance des nanofils 83
3.3.3 - Effet de la température du substrat durant la croissance 86
3.3.4 - Effet du flux d'arsenic durant la croissance 89

3.3.5 - Etape de pré-dépôt 90
3.3.5.1 - Effet de la température du substrat 90
3.3.5.2 - Effet de la quantité de gallium déposé 92
3.3.6 - Conclusion des paramètres optimaux 94

3.4 - Croissance d'hétérostructures sur substrat Si(111)p++ 95

3.4.1 - Nanofils à structure cœur/coquille : GaAs/AlGaAs 96
3.4.2 - Nanofils avec boîte quantique : GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP 97

3.5 - Conclusion de chapitre 99

3.6 - Références 100

<u>Chapitre 4</u> : Modulation des propriétés optiques d'hétérostructures hybrides combinant nanofils semi-conducteurs et polymère ferroélectrique ……..……107

4.1 - Introduction 109

4.2 - Etat de l'art : P(VDF-TrFE), polymère ferroélectrique 109

4.2.1 - Structure cristalline 109
4.2.2 - Propriétés piézoélectrique et ferroélectrique du P(VDF-TrFE) 112

4.3 - Élaboration et caractérisation de couches minces de P(VDF-TrFE) 115

4.3.1 - Dépôt sur substrat Si(111)p++ 115
4.3.2 - Caractérisations et optimisation 117
4.3.2.1 - Propriétés structurales et cristallines : DRX, AFM 117
4.3.2.2 - Propriétés optiques : Ellipsométrie et Photoluminescence 120
4.3.2.3 - Vers la confirmation de la phase piézoélectrique et ferroélectrique 123

4.4 - Élaboration et caractérisations de structures hybrides : interaction P(VDF-TrFE)/ nanofils III-V 126

4.4.1 - Dépôt de P(VDF-TrFE)/nanofils III-V 126
4.4.2 - Caractérisations de l'interaction P(VDF-TrFE) - nanofils III-V par AFM 130

4.5 - Modulation des propriétés optiques de nanofils GaAs/AlGaAs encapsulés dans un polymère ferroélectrique : P(VDF-TrFE) 131

4.5.1 - Présentation et fabrication d'un dispositif pour la modulation optique 131
4.5.1.1 - Encapsulation de nanofils cœur/coquille GaAs/AlGaAs 131
4.5.1.2 - Dépôt d'électrodes transparentes d'ITO et contacts électriques 134
4.5.2 - Caractérisation optique par photoluminescence sous champ électrique 136

4.6 - Conclusion de chapitre 144

4.7 - Références 145

Chapitre 5 : Modulation des propriétés optiques de nanofils à boîte quantique encapsulés dans une membrane d'un matériau à changement de phase : Sb_2S_3 ……..……..……..……...151

5.1 - Introduction 153

5.2 - Etat de l'art : Sb_2S_3, matériau à changement de phase 153

5.2.1 - Propriétés générales, optiques et structurelles 153
5.2.2 - Sb_2S_3 pour la modulation des propriétés des nanofils semi-conducteurs 157

5.3 - Élaboration et caractérisations de couches minces de Sb_2S_3 sur Si(100) et premier essai d'encapsulation de nanofils III-V 158

5.3.1 - Dépôt et recuit sur substrat Si(100) de Sb_2S_3 158
5.3.1.1 - Propriétés structurelles par diffraction de rayons X 159
5.3.1.2 - Propriétés optiques : ellipsométrie 160
5.3.2 - Premier essai de dépôt sur nanofils 161
5.3.2.1 - Dépôt de Sb_2S_3 161
5.3.2.2 - Recuit du Sb_2S_3 après dépôt sur nanofils 163

5.4 - Encapsulation de nanofils dans du Sb_2S_3 et caractérisations de couches amorphes et cristallines 164

5.4.1 - Croissance de nanofils à boite quantique GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP 164
5.4.2 - Dépôt de Sb_2S_3 et encapsulation de nanofils à boite quantique 165
5.4.3 - Suivi *in situ* du recuit par microscopie optique : effet de la présence de nanofils sur la topographie du Sb_2S_3 168
5.4.4 - Propriétés structurelles de l'interaction nanofils et Sb_2S_3 176
5.4.4.1 - Préparation de la lame MET 176
5.4.4.2 - Images de microscopie électronique à transmission à balayage couplé au mode EDX 179
5.4.5 - Propriétés optiques de la structure complexe de nanofils III-V encapsulés dans du Sb_2S_3 185

5.5 - Conclusion de chapitre 186

5.6 - Références 188

Conclusion & perspectives générales ……195

Annexe I : Effet du RHEED sur substrat Si ……199

Annexe II : Traitement des données et démarches permettant la détermination du maximum d'un spectre PL ……...201

Liste des abréviations et acronymes

Espèces Chimiques

GaAs	Arséniure de gallium
GaAsP	Arséniure-phosphure de gallium
GaInP	Phosphure de gallium-indium
ITO	Oxyde d'indium-étain
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
P(VDF-TrFE)	Poly(fluorure de vinylidène – tétrafluoréthylène)
P(VDF-TrFE-CTFE)	Poly(fluorure de vinylidène – tétrafluoréthylène – chlorotétrafluoréthylène)
Sb_2S_3	Trisulfure d'antimoine
THF	Tetrahydrofurane
SiO_2	Silice

Abréviations techniques et scientifiques

BC	Bande de conduction
BQ	Boîte quantique
BV	Bande de valence
E_g	Energie de bande interdite
MC	Monocouche
MCP	Matériau à changement de phase
NF	Nanofil
SC	Semi-conducteur
VLS	Vapeur – Liquide – Solide
WZ	Wurtzite
ZB	Zinc – Blende

Techniques d'élaboration et de caractérisation

AFM	*Atomic force micoscopy*	Microscope à force atomique
DRX	*XRD : X-ray diffraction*	Diffraction des Rayons X
EDX	*Energy dispersive X-ray spectrometry*	Analyses dispersives en énergie avec des rayons X
EELS	*Electron energy loss spectroscopy*	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
FIB	*Focused ion beam*	Sonde ionique focalisée
HAADF	*High-angle annular dark-field*	Champ sombre annulaire à angle élevé
MBE	*Molecular beam epitaxy*	Epitaxie par jets moléculaires
MEB	*SEM : scanning electron microscope*	Microscopie électronique à balayage
MET	*TEM : Transmission electron microscope*	Microscopie Electronique à Transmission
PFM	*Piezoresponse force microscopy*	Microscopie à force piézoélectrique
PL	*Photoluminescence*	Photoluminescence
RHEED	*Reflection high energy electron diffraction*	Diffraction d'électrons à haute énergie
STEM	*Scanning transmission electron microscope*	Microscope électronique à transmission à balayage
UHV	*Ultra high vaccum*	Ultra-vide
XRR	*X-ray reflectivity*	Réflectométrie des rayons X

Introduction générale

Contexte et objectifs

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux semi-conducteurs III-V font l'objet de nombreux travaux de recherches et leur taille nanométrique a un large potentiel d'applications industrielles, biomédicales, électroniques et optiques. Cela pour deux raisons principales :

- Les matériaux semi-conducteurs III-V (combinant des éléments des colonnes III et V du tableau périodique) possèdent des propriétés optiques et électroniques pertinentes, grâce à leur haute mobilité électronique, pour diverses technologies en microélectronique et de nombreuses applications en opto-électroniques (détecteurs, lasers, transistors, photovoltaïques, …) [Sze, 2006]. Il est possible de réaliser des hétérojonctions de différents matériaux appelées hétérostructures. Le choix des matériaux semi-conducteurs d'une hétérostructure et leur dimension affectera la mobilité des porteurs de charge et peut générer du confinement quantique.
- L'échelle nanométrique permet d'obtenir de nouvelles propriétés de surface en plus de modifier la conductivité électrique et les propriétés optiques.

Avec l'évolution des techniques d'élaboration, différentes géométries de nanostructures semi-conductrices peuvent être réalisées. Parmi la multiplicité des géométries existantes, les nanofils ont su se démarquer notamment par leurs propriétés exceptionnelles aussi bien structurelles (relaxation des contraintes [Peak, 2008] pour l'intégration monolithique sur silicium (Si) [Huang, 2009]), que mécaniques (flexibilité [Zhang, 2009]) qu'électriques (guidage électronique [Garnett, 2009]) ou qu'optiques (guidage optique [Claudon, 2013] et extraction de la lumière [Kim, 2004]). Couplés à la réalisation de dispositifs à base d'hétérostructures, les nanofils semi-conducteurs III-V sont d'excellents émetteurs de lumière et ont une large diversité d'applications optiques (diodes électroluminescentes [Bao, 2006], photodétecteurs [Wang, 2001], lasers [Heo, 2011]).

Récemment, dans le laboratoire où s'est déroulé cette thèse, des études sur des nanofils semi-conducteurs III-V à boîtes quantiques (BQs) d'InP/InAs ont démontré leur pertinence comme sources de photons uniques émettant aux longueurs d'ondes télécom et ayant un potentiel applicatif dans les technologies quantiques (ordinateurs quantiques, cryptographie quantique, réseau et communication quantique) [Jaffal, 2019]. Cependant, les nanofils individuels d'un même échantillon n'émettent pas des photons rigoureusement à la même énergie [Jaffal, 2020]. Or, avoir des sources quantiques émettant à la même longueur d'onde est une caractéristique essentielle pour les dispositifs quantiques utilisant des photons. Pour cela, l'accordabilité en longueur d'onde de l'émission de nanofils est un problème clé et cela correspond à l'objectif de ce manuscrit. Durant cette thèse, deux stratégies ont été proposées puis

développées, reposant sur l'encapsulation des nanofils semi-conducteurs III-V dans différents matériaux :

- Utilisation d'un matériau ferroélectrique pour son effet mémoire d'une polarisation rémanente permettant d'utiliser l'effet Stark (champ électrique) ainsi que ses contraintes mécanique uniaxiales par effet piézoélectrique (champ de contrainte). Des études similaires existent déjà dans la littérature mais présentent de nombreux inconvénients notamment liés à l'architecture du dispositif.
- Utilisation d'un matériau à changement de phase (MCP) pour ses propriétés de contraintes mécaniques lors de la transition de phase (modification du volume et module d'Young élevé). Dans le domaine des MCP, cette utilisation du matériau pour ce type d'application est totalement nouvelle.

Présentation du travail de thèse

La majeure partie des travaux présentés dans ce manuscrit est de nature expérimentale et concerne la fabrication allant des matériaux à la preuve de concept. Cette étape est cruciale et relativement complexe car les matériaux sont hétérogènes. Par ailleurs, les dispositifs à base de nanofils sont délicats à fabriquer. Cependant, des résultats préliminaires de modulation avec les deux approches ont été obtenus.

En ce qui concerne les matériaux nanofils, nous avons choisi, dans un premier temps, de travailler avec des nanofils semi-conducteurs cœur-coquille GaAs/AlGaAs afin d'étudier une « preuve de concept » des stratégies de dispositif proposés. Puis, dans un second temps, réaliser la croissance de nanofils de GaAsP avec une boîte quantique de GaAs avec une couche de passivation en GaInP : GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP. Le choix des matériaux ainsi que l'architecture des hétérostructures proposés a été guidé par les nombreux avantages induits sur leurs propriétés optiques. De plus, l'INL bénéficie d'un large savoir-faire concernant la croissance de nanofils III-V. Nous nous sommes focalisés sur la croissance de nanofils autocatalysés sur des substrats Si(111) afin de permettre une intégration monolithique dans la filière silicium.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'état de l'art. Il s'intéressera aux concepts généraux et propriétés des matériaux semi-conducteurs aux nanostructures semi-conductrices, des matériaux ferroélectriques et MCP. Les limites des stratégies usuelles décrites dans la littérature sur la modulation et l'accordabilité en longueurs d'onde de l'émission de boîtes quantiques seront présentées et analysées. Nous proposerons ensuite deux stratégies de dispositif ayant les mêmes objectifs à partir de deux types de matériaux : ferroélectriques et MCP.

Le second chapitre présentera les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse allant des dépôts de matériaux par la croissance de nanofils, dépôts de matériaux ferroélectriques et MCP, aux techniques de caractérisations du dispositif final.

Le troisième chapitre consistera en l'état de l'art de la croissance de nanofils par MBE puis de différentes études sur le contrôle et l'optimisation des paramètres de croissance pour la croissance d'hétérostructures nanofils cœur-coquille et à boîte quantique.

Le quatrième chapitre, quant à lui, présentera l'état de l'art du matériau polymère ferroélectrique : le P(VDF-TrFE). Des études et discussions sur l'encapsulation et les interactions entre le P(VDF-TrFE) et les nanofils seront présentées, ainsi que la réalisation et la caractérisation d'un dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V à partir d'une hétérostructure hybride combinant semi-conducteurs et ferroélectriques.

Enfin, le dernier chapitre présentera le même objectif par la réalisation d'une structure complexe avec un matériau à changement de phase : le Sb_2S_3 dont l'état de l'art sera présenté. Différentes études et caractérisations seront présentées dans ce domaine exploratoire.

Références

[Bao, 2006] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, and Z. F. Ren ; Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode ; Nano letters, 6, 8, 1719 (2006)

[Claudon, 2013] J. Claudon, N. Gregersen, P. Lalanne, and J. M. Gérard ; Harnessing light with photonic nanowires: Fundamentals and applications to quantum optics ; ChemPhysChem, 14, 2393 (2013)

[Garnett, 2009] E. C. Garnett, Y.- C. Tseng, D. R. Khanal, J. Wu, J. Bokor, and P. Yang ; Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance–voltage measurements ; Nature nanotechnology, 4, 5, 311 (2009)

[Heo, 2011] J. Heo, W. Guo, and P. Bhattacharya ; Monolithic single GaN nanowire laser with photonic crystal microcavity on silicon ; Applied Physics Letters, 98, 2, 021110 (2011)

[Huang, 2009] H. Huang, X. Ren, X. Ye, J. Guo, Q. Wang, Y. Yang, S. Cai, and Y. Huang ; Growth of stacking-faults-free zinc blende GaAs nanowires on Si substrate by using AlGaAs/GaAs buffer layers ; Nano letters, 10, 1, 64 (2009)

[Jaffal, 2019] A. Jaffal, W. Redjem, P. Regreny, H. S. Nguyen, S. Cueff, X. Letartre, G. Patriarche, E. Rousseau, G. Cassabois, M. Gendry, and N. Chauvin ; InAs quantum dot in a needlelike tapered InP nanowire: a telecom band single photon source monolithically grown on silicon ; Nanoscale, 11, 21847 (2019)

[Jaffal, 2020] A. Jaffal, P. Regreny, G. Patriarche, N. Chauvin, and M. Gendry ; Density-controlled growth of vertical InP nanowires on Si(111) substrates ; Nanotechnology, 31, 354003 (2020)

[Kim, 2004] H.- M. Kim, Y.- H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, and K. S Chung ; High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays ; Nano letters, 4, 6, 1059 (2004)

[Peak, 2008] J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki ; MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)si substrate ; Physica Status Solidi Current Topic Solid State Physics, 5, 2740–2 (2008)

[Sze, 2006] S. M. Sze, K. K. and Ng ; Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition ; John Wiley and Sons (2006)

[Wang, 2001] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber ; Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires ; Science, 293, 5534, 1455 (2001)

[Zhang, 2009] W. F. Zhang, Z. B. He, G. D. Yuan, J. S. Jie, L. B. Luo, X. J. Zhang, Z. H. Chen, C. S. Lee, W. J. Zhang, and S. T. Lee ; High-performance, fully transparent, and flexible zinc-doped indium oxide nanowire transistors ; Applied Physics Letters, 94, 12, 123103 (2009)

Chapitre 1

Structures hybrides basés sur des nanofils semi-conducteurs combinés avec différents matériaux : un dispositif prometteur pour la modulation des propriétés optiques

1.1 - Modulation des propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices III-V 8

1.1.1 - Matériaux semi-conducteurs, des concepts aux propriétés optiques 8
1.1.2 - Propriétés optiques de nanostructures semi-conductrices III-V 14
1.1.2.1 - Avantages de la géométrie et propriétés de nanofils semi-conducteurs III-V ... 17
1.1.2.2 - Croissance et enjeux de l'utilisation d'hétérostructures nanofils 20
1.1.3 - Objectif de la modulation des propriétés optiques de nanofils 21

1.2 - Hétérostructures hybrides combinant semi-conducteurs et ferroélectriques 22

1.2.1 - Matériaux ferroélectriques : caractéristiques générales 22
1.2.2 - Hétérostructures hybrides pour la modulation des propriétés 24
1.2.2.1 - Boîte quantique dans un champ électrique 24
1.2.2.2 - Boîte quantique dans un champ de contraintes 26
1.2.2.3 - Présentation d'un dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V 28

1.3 - Structure complexe avec un matériau à changement de phase 29

1.3.1 - Matériau à changement de phase : caractéristiques générales 29
1.3.2 - Applications pour la modulation des propriétés optiques à l'aide de matériaux à changement de phase 30
1.3.3 - Structure complexe pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V 31

1.4 - Références 33

1.1 - Modulation des propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices III-V

Comme présenté dans l'**Introduction générale**, un semi-conducteur est un matériau caractérisé par sa structure de bande et son énergie de bande interdite (notée E_g). Lorsque la taille des matériaux semi-conducteurs est réduite à l'échelle nanométrique, leur structure de bandes et leurs propriétés changent, ce qui se traduit par des propriétés uniques en raison de leur grand rapport d'aspect (rapport de la surface divisé par le volume). En plus des états de surface, le confinement quantique est une des conséquences les plus remarquables des nanomatériaux. Avant de discuter des propriétés optiques des nanomatériaux semi-conducteurs, il est utile de passer en revue certains concepts liés à la physique de ces semi-conducteurs. L'objectif central de cette thèse étant la modulation des propriétés optiques de nano-objets semi-conducteurs à géométrie nanofils, on se concentrera dans ce chapitre sur les propriétés optiques des nanomatériaux.

1.1.1 - Matériaux semi-conducteurs, des concepts aux propriétés optiques

Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur les semi-conducteurs cristallins, et plus particulièrement les semi-conducteurs III-V, composés d'éléments chimiques de la colonne III et V du tableau périodique.

- *Structure cristalline et phonons*

La structure cristalline détermine les propriétés électroniques et donc optiques des matériaux semi-conducteurs. On appellera maille cristalline, la plus petite unité de volume élémentaire du réseau cristallin conservant toutes les propriétés géométriques, physiques et chimiques du cristal et on appellera paramètre de maille, la distance entre les atomes de la maille cristalline décrite en trois dimensions. Dans le cas d'une structure monocristalline, les atomes sont ordonnés sur l'ensemble du cristal tandis que dans le cas d'une structure polycristalline, les atomes sont ordonnés suivant une orientation cristalline seulement sur des domaines limités. La structure cristalline ainsi que le paramètre de maille peuvent être déterminés expérimentalement notamment par diffraction de rayons X (DRX), par diffraction d'électrons à haute énergie RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction)* ou encore par microscopie électronique à transmission (MET) pour ne citer que les techniques utilisées au cours de cette thèse et présentées dans le **Chapitre 2** de ce manuscrit. Les structures cristallines de nombreux matériaux ont été déterminées et peuvent être facilement trouvées dans la littérature ou dans des bases de données [Ashroft, 1976].

La structure cristalline stable de la plupart des semi-conducteurs massifs III-V est une structure Zinc-Blende (notée ZB par la suite). La structure ZB est un réseau cubique à faces centrées avec deux espèces chimiques différentes (si les deux éléments sont identiques, on parle alors de réseau de diamant). Les matériaux à base de nitrure sont une exception et sont stables avec une structure cristalline Wurtzite (notée WZ par la suite). Cette structure est un réseau hexagonal avec deux espèces chimiques différentes. Pour un matériau réduit à l'échelle nanométrique, ce dernier conserve sa structure cristalline mais seul son rapport surface/volume varie.

- *Structure de bandes*

Dans le cadre de la physique du solide on peut montrer qu'un certain nombre d'états électroniques peuvent former des bandes (*continuum*) d'énergie. Plus de détails peuvent être trouvés dans les références suivantes [Ashroft, 1976] et [Klingshirn, 2012]. Une représentation simplifiée à deux bandes de la structure des semi-conducteurs est présentée dans la **Figure 1.1 (c)**.

La première bande, de plus basse énergie, est appelée la bande de valence (notée BV par la suite). Les électrons de valence sont les électrons qui occupent les états électroniques avec le plus haut niveau d'énergie à température ambiante, sans interactions. La bande de conduction (notée BC par la suite) correspond aux niveaux d'énergie les plus bas des états inoccupés par les électrons. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite et la différence d'énergie entre le maximum de la BV et le minimum de la BC est appelée énergie de la bande interdite : $E_g = E_C - E_V$. La valeur d'E_g est une caractéristique du semi-conducteur et détermine les propriétés électriques et optiques du matériau. La bande interdite peut être soit directe soit indirecte, dans ce cas, on parlera de semi-conducteur direct ou indirect et ces deux cas sont représentés schématiquement dans la **Figure 1.1**. Un semi-conducteur direct est défini par l'alignement dans l'espace des k entre le maximum de la BV et le minimum de la BC (**Figure 1.1 (a)**). L'espace des k est appelé espace réciproque, et cet espace réciproque est obtenu à partir de la transformée de Fourier du réseau direct. Pour un semi-conducteur indirect, le minimum de la BC est décalé par rapport au maximum de la BV, comme illustré à la **Figure 1.1 (b)**. Dans ce cas, pour l'absorption d'un photon avec énergie proche de la bande interdite, une quantité de mouvement supplémentaire doit être fournie. Pour cela, des phonons sont nécessaires. Les transitions dans un semi-conducteur indirect impliquent donc une particule supplémentaire, ce qui réduit considérablement l'absorption par rapport à celle d'un semi-conducteur direct.

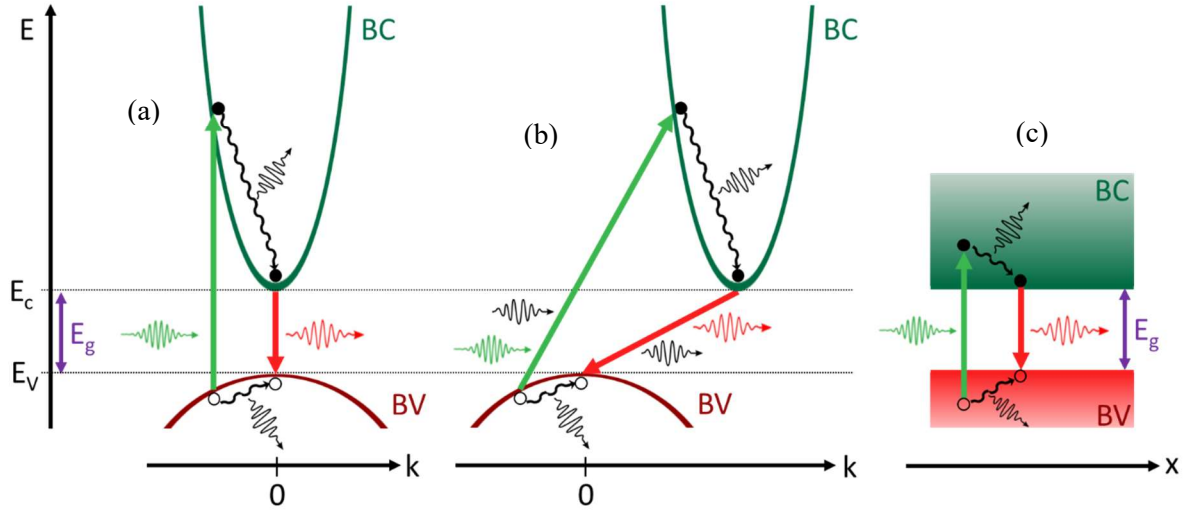


Figure 1.1 *: Représentation schématique de l'absorption-émission de photons d'un semi-conducteur direct (a) et absorption-émission de photons et phonons d'un semi-conducteur indirect (b) dans l'espace réciproque. Structure de bande d'un semi-conducteur dans l'espace réel (c). Sur ces figures, un photon est absorbé (flèches vertes) avec ou non absorption d'un phonon, thermalisation de la génération de la paire électron-trou par émission de phonons (flèches noires), recombinaison radiative de la paire électron-trou par émission d'un photon d'énergie de bande interdire (flèches rouges) avec ou non émission d'un phonon. L'axe vertical correspond à l'énergie et est commun aux trois figures.*

Dans un semi-conducteur direct, les photons d'énergie supérieure à la bande interdite sont fortement absorbés. Lorsqu'un photon de haute énergie est absorbé, un électron est excité de la BV à la BC (laissant ainsi un trou dans la BV). On parlera de paires électrons-trous. Cet électron (trou) a alors une énergie cinétique, la diffusion de phonons va permettre un processus de thermalisation qui va déplacer l'électron (trou) vers le bas (haut) le long de la CB (BV). Ce processus de thermalisation se produit sur une échelle de temps plus rapide que le processus de recombinaison de la paire électron-trou. Ce dernier est la cause de l'émission d'un photon d'une énergie égale à l'E_g du semi-conducteur.

Étant donné que la formation de la structure de bande découle de la périodicité du cristal, les modifications du cristal modifient également la structure de bande et ainsi les propriétés du matériau. Partant de ce principe, il est possible d'ajuster l'énergie de la bande interdite en changeant la composition en éléments III et V avec deux, trois ou quatre matériaux différents, appelé alliage binaire, ternaire et quaternaire, respectivement. Une approche pour estimer le paramètre de maille ainsi que les propriétés d'un alliage consiste à utiliser une loi empirique : la loi de Vegard [Vegard, 1921]. Cette loi stipule qu'à température ambiante, il existe une interpolation linéaire entre le paramètre de maille du réseau cristallin d'un alliage et les concentrations des éléments constitutifs [Pohl, 2013]. Dans le cas d'un ternaire composé de deux éléments chimiques, notés A et B, de la colonne III du tableau périodique et un élément, noté C, de la colonne V, un cristal virtuel permet d'interpréter ce type de structure. Le site de la maille occupé par l'élément de la colonne III est remplacé par une présence aléatoire des atomes A et B. Pour connaître les propriétés de ce type de cristal, on utilise un atome « virtuel » dont les propriétés sont supposées être une moyenne linéaire de celles de A et B en fonction de la quantité d'élément A et B. Dans ce cas, on notera cet alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ et le paramètre de maille est calculé de la manière suivante :

$$a_{cristal}(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \tag{1.1}$$

avec a_{AC} et a_{BC} les paramètres de maille des alliages binaires AC et BC respectivement et x la quantité d'élément A, comprise entre 0 et 1. Pour l'alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$, il est possible de déterminer l'énergie de la bande interdite. Tout comme le paramètre de maille il est supposé que l'énergie de bande interdite varie linéairement en fonction de la quantité d'élément A et B. Mais, en réalité, le comportement peut être plus complexe et une approche propose de tenir compte de l'écart par rapport à l'interpolation de l'approximation du cristal virtuel en introduisant un paramètre de correction de courbure E_{courb} [Vurgaftman, 2001]. Dans ce cas, la bande interdite d'un matériau ternaire est donnée par :

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = xE_g(AC) + (1-x)E_g(BC) - x(1-x)E_{courb} \tag{1.2}$$

Pour les semi-conducteurs III-V, les valeurs du paramètre de maille et de l'énergie de bande interdite sont connues pour différentes combinaisons d'éléments III et V du tableau périodique [Caro Bayo, 2013]. La **Figure 1.2** présente le paramètre de maille et l'énergie de bande interdite de différents semi-conducteurs III-V en fonction de leur structure cristalline (ZB ou WZ) et s'ils sont directs ou indirects dans le cas d'alliages binaires et ternaires.

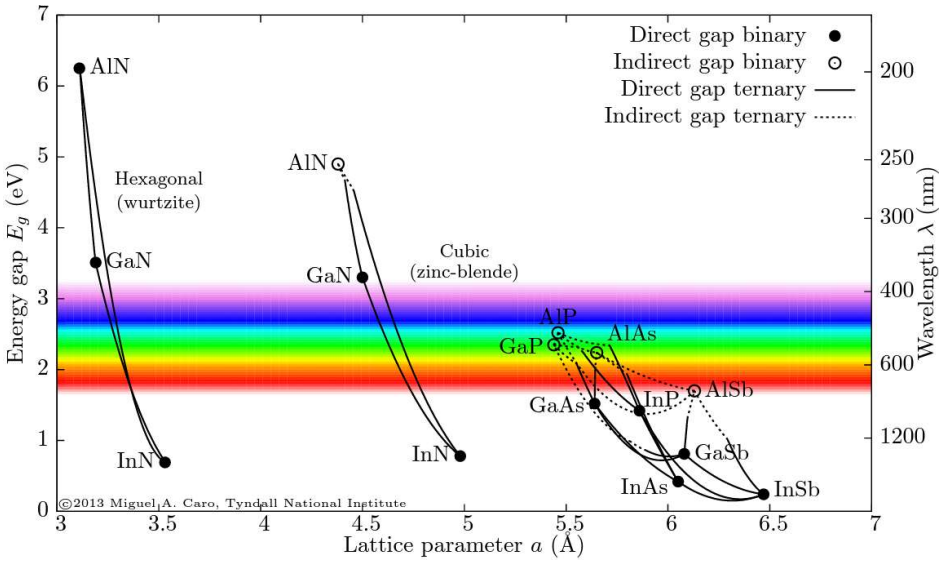


Figure 1.2 *: Énergie du gap de différents matériaux III-V en fonction du paramètre de maille, d'après [Caro Bayo, 2013].*

On parlera d'hétérostructure pour une structure composée de différents matériaux ou un seul matériau semi-conducteur mais avec différentes structures cristallines. Dans ce cas, la structure de bande est modifiée et deux types d'alignements de bandes, comme illustré à la **Figure 1.3**, sont possible : type I (**Figure 1.3 (a)**) ou de type II (**Figure 1.3 (b)**).

L'alignement des bandes dépend à la fois des éléments composant le matériau et du dopage de ce dernier. Lors de l'absorption - émission de photons, il convient de noter que les transitions de type I donnent lieu à des recombinaisons dans un seul des deux matériaux (avec des électrons et des trous qui se déplaceront vers le matériau ayant l'énergie de bande interdite la plus faible). Tandis que le cas du type II peut donner lieu à des transitions spatialement indirectes, à l'interface entre les deux matériaux (sur la **Figure 1.3 (b)**, des recombinaisons entre les électrons présents dans le matériau avec E_C le plus faible (droite) et les trous du matériau avec E_V le plus élevé (gauche)).

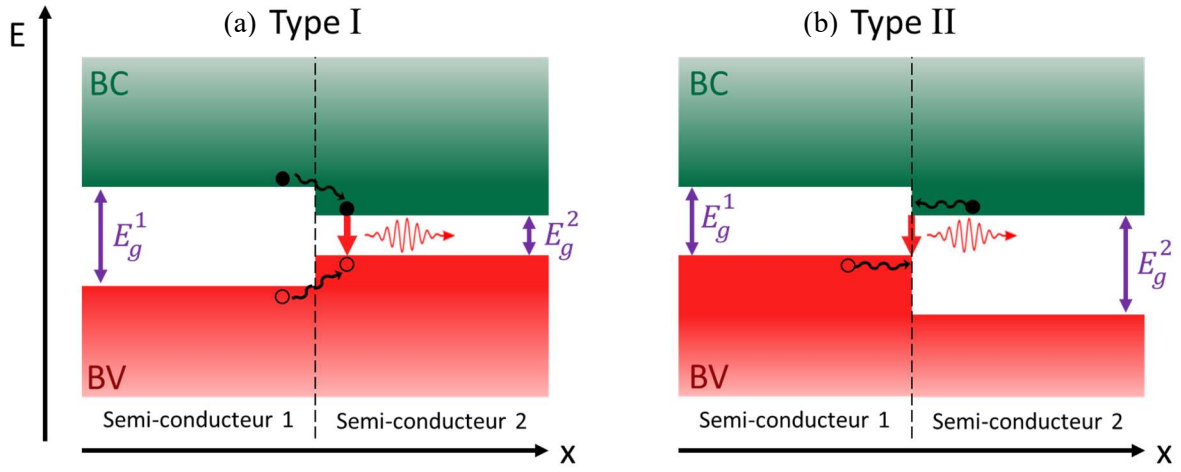


Figure 1.3 *: Représentation schématique de la structure de bandes d'hétérostructures semi-conductrices de type I (a) et de type II (b).*

La température est un autre facteur qui modifie la structure des bandes. L'énergie de bande interdite de la plupart des semi-conducteurs a tendance à diminuer lorsque la température augmente. Cela est expliqué par la dilatation thermique du réseau cristallin qui modifie les interactions électron-réseau. Une telle dépendance à la température peut être représentée par le modèle empirique de Varshni [Varshni, 1967] :

$$E_g(T) = E_g^{(T=0\ K)} - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \tag{1.3}$$

avec α et β des paramètres ajustables et empiriques pour chaque semi-conducteur.

Dans les cristaux semi-conducteurs, toute perturbation de la périodicité est considérée comme un défaut. Ces défauts peuvent être classés en défauts ponctuels, unidimensionnels ou défauts de ligne (par exemple, les dislocations), en défauts bidimensionnels ou de surface (par exemple, défauts d'empilement, joints de grains) et en défauts tridimensionnels (par exemple, précipités, vides) [Klingshirn, 2012]. Dans un matériau massif, la surface extérieure qui termine un cristal peut également être considérée comme un défaut bidimensionnel et les états électroniques introduits par de telles surfaces sont généralement appelés « états de surface » [Yu, 2010]. Ces défauts, qu'ils soient intentionnels (dopage) ou non, confèrent des propriétés importantes aux semi-conducteurs utilisés pour des applications dans certains dispositifs [Klingshirn, 2012]. Nous verrons, un peu plus tard dans ce chapitre, qu'en raison du rapport surface-volume exceptionnellement élevé dans les nanostructures et en particulier dans les nanofils, les états de surface ont tendance à être le facteur dominant dans la recombinaison des porteurs dans ces matériaux [Smith, 2010] [Parkinson, 2007], qui déterminent les performances optiques des nanofils.

- *Masse effective de l'électron, densité d'état, énergie de Fermi et concentration de porteurs*

La masse effective, notée m_e^*, décrit la masse d'un electron m_e dans un matériau. Elle est différente de la masse de l'électron dans le vide et est calculée par l'**Equation 1.4** :

$$m_e^* = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2} \tag{1.4}$$

avec E l'énergie décrite par une fonction d'onde de vecteur d'onde k et $\hbar = h/2\pi$ avec h la constante de Planck. Pour calculer m_e^*, on utilisera l'énergie d'un electron de la BC. On peut calculer la masse effective d'un trou avec la même équation mais pour l'énergie d'un trou dans la BV. Dans le cas d'une paire électron-trou, on décrit généralement ce système avec une masse effective réduite μ par l'**Equation 1.5** suivante :

$$\mu = \frac{m_e^*\, m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \tag{1.5}$$

À titre d'exemple, μ = 0,059 m_e pour le GaAs, ce qui est inférieur à la masse de l'électron dans le vide [Poole, 2003].

La densité d'état est définie comme le nombre d'états par unité d'énergie. Elle est déterminée par la nature électronique et chimique du matériau tout comme la structure cristalline. La densité d'état

affecte de manière critique l'ensemble des propriétés du matériau. Pour un électron dans une BC parabolique, la densité d'état *N(E)* à l'énergie E de cette bande est décrite par l'**Equation 1.6** suivante :

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{3/2}\sqrt{E - E_g} \tag{1.6}$$

avec les paramètres décrits précédemment. Une équation analogue existe pour la densité d'état pour un trou dans une BV parabolique.

Le remplissage statistique des fermions indiscernables dans les états électroniques est décrit par une fonction de distribution de Fermi-Dirac notée $f_{FD}(E)$. La distribution de Fermi-Dirac est la probabilité de trouver un électron à l'énergie E. Par analogie, la distribution statistique de bosons indiscernables est décrite par la distribution de Bose-Einstein notée $f_{BE}(E)$. Ces fonctions sont décrites dans l'**Equation 1.7**.

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1} \; ; \; f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} - 1} \tag{1.7}$$

avec E_F l'énergie de Fermi, T la température et k_B la constante de Boltzmann. Le niveau de Fermi peut être interprété comme étant 1/2 de probabilité de trouver un électron à l'énergie E. Dans le cas d'un semi-conducteur à température ambiante et sans dopage, le niveau de Fermi est positionné au milieu de la BC et BV.

$$E_F = \frac{E_C - E_V}{2} = \frac{E_g}{2} \tag{1.8}$$

La densité d'électrons peut être calculée en faisant le produit de la densité d'état et la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Egalement, la distribution de probabilité de présence pour les trous dans la BV peut être calculé par $1 - f(E)$.

- <u>*Exciton et rayon de Bohr de l'exciton*</u>

Un exciton est une quasi-particule décrite par une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. L'énergie de liaison de cette paire est décrite pas l'équation suivante :

$$E_{ex} = -\frac{\mu}{m_e\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2 n^2} 13{,}6\ (eV) \tag{1.9}$$

avec ε la constante diélectrique du matériau, ε_0 la permittivité du vide et n un entier positif avec n = 1 à l'état fondamental et n = ∞ correspond à la dissociation de la paire électron-trou (E_{ex} = 0 eV), les autres paramètres ont été présentés précédemment. L'énergie de liaison de l'exciton varie du meV à quelques dizaines de meV pour les semi-conducteurs. Par exemple, pour le GaAs à l'état fondamental, elle est de 4,6 meV [Poole, 2003].

Un autre concept relatif aux excitons est le rayon de Bohr de l'exciton, qui permet de calculer la distance qui sépare la paire electron-trou. Elle est déterminée de la manière suivante :

$$\alpha_B = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon h^2 n^2}{\pi \mu e^2} \tag{1.10}$$

avec les paramètres décrits précédemment. Pour le GaAs, ce rayon est de 12 nm. Ce rayon va nous intéresser lors de la présentation des nanostructures avec, en particulier, le phénomène de confinement quantique.

- *Absorption optique par transitions électroniques*

Si on néglige les phénomènes excitoniques, l'absorption α de la lumière d'énergie hν est une propriété fondamentale des matériaux semi-conducteurs. Dans le cas de l'absorption dans un semi-conducteur à bande interdite directe, l'absorption est décrite par l'**Equation 1.11** suivante :

$$\alpha(h\nu) = A^* \times \sqrt{h\nu - E_g} \tag{1.11}$$

avec A^* un coefficient qui dépend de l'indice de réfraction et des masses effectives des électrons et trous dans le semi-conducteur. L'absorption dans un semi-conducteur à bande interdite directe dépend d'E_g et est possible uniquement si l'énergie du photon incident est supérieure à E_g.

Dans le cas de semi-conducteur à bande interdite indirecte, le coefficient d'absorption est donné par l'**Equation 1.12** suivante :

$$\alpha(h\nu) = A' \times \left[f_{BE} \times \left(h\nu - E_g + E_p\right)^2 + (1 - f_{BE}) \times \left(h\nu - E_g - E_p\right)^2 \right] \tag{1.12}$$

avec A' un coefficient qui dépend de l'indice de réfraction et des masses effectives des électrons et trous dans le semi-conducteur, f_{BE} la distribution de Bose-Einstein et E_p l'énergie d'un phonon. En effet, dans ce cas, pour satisfaire la conservation de l'énergie du système, l'absorption des photons par le semi-conducteur est possible par l'absorption ou l'émission supplémentaire d'un phonon.

Nous avons pu voir dans cette partie certains concepts liés à la physique des semi-conducteurs III-V. Le GaAs a été mentionné à plusieurs reprises, à titre d'exemple, dans cette partie. Le GaAs est couramment étudié, dans la littérature, en raison de sa haute mobilité électronique (de l'ordre de 9200 $cm^2/(V.s)$) à température ambiante [Sze, 1968] ce qui est particulièrement intéressant dans le domaine de la microélectronique pour les transistors à haute fréquence [Mimura, 1980]. De plus, ses propriétés optiques le rendent tout aussi attractif, son énergie de bande interdite directe est d'environ 1,42 eV [Caro Bayo, 2013]. Cette valeur permet à ce semi-conducteur d'émettre et d'absorber dans une gamme de longueurs d'onde particulièrement intéressante pour l'optoélectronique [Wada, 1988], [Mokkapati, 2009] et le photovoltaïque [Bertness, 1994], [Cotal, 2009]. La suite de cette thèse va s'intéresser aux propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices et en particulier à celles à géométrie nanofils à base de GaAs.

1.1.2 - Propriétés optiques de nanostructures semi-conductrices III-V

Comme présenté dans la partie précédente, lorsque la taille des matériaux semi-conducteurs est réduite à l'échelle nanométrique, leurs propriétés optiques sont modifiées, notamment en raison de leur

grand rapport d'aspect. En plus des états de surface, le confinement quantique est une des conséquences les plus remarquables des nanostructures.

Les niveaux d'énergie et la densité d'états déterminent les propriétés électroniques et optiques des matériaux. Pour les matériaux nanométriques, les niveaux d'énergie et la densité d'état varient en fonction de la taille. Lorsque la taille de l'objet diminue, l'espacement entre les niveaux d'énergie augmente, cela s'appelle l'effet de confinement quantique de taille [Brus, 1984], [Ekimov, 1993]. Partant d'une nanostructure sphérique de rayon R, l'énergie de bande interdite effective $E_{g,eff}(R)$ est décrite par l'**Equation 1.13** suivante :

$$E_{g,eff}(R) = E_g(R = \infty) + \frac{h^2\pi^2}{2R^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{1{,}8e^2}{\varepsilon R} \tag{1.13}$$

avec $E_g(R = \infty)$ l'énergie de bande interdite dans le matériau massif et les autres paramètres ont été décrit précédemment. Le premier terme est donc l'énergie de bande interdite dans le massif, le second terme montre que l'énergie de bande interdite effective est inversement proportionnelle à R^2 , donc qui augmente quand le rayon diminue (décalage vers le bleu) et le troisième terme montre que l'énergie de bande interdite effective diminue avec le rayon du fait de l'augmentation des interactions coulombiennes. La **Figure 1.4** présente schématiquement comment évolue la structure de bande et les niveaux d'énergies lors de la réduction de taille des matériaux. L'effet de confinement quantique de taille commence à apparaître pour des nanostructures de taille inférieure à la valeur de la longueur d'onde de de Broglie thermique (**Equation 1.14**) et ces effets deviennent particulièrement importants lorsque la taille des nanoparticules devient comparable ou inférieure au rayon de Bohr de l'exciton α_B (**Equation 1.10**).

$$\lambda_{th} = \frac{2\hbar\pi}{\sqrt{2k_B T m_e^*}} \tag{1.14}$$

avec les paramètres présentés précédemment. Les nanostructures de taille supérieure à λ_{th} ne présentent pas d'effet de confinement quantique car ces effets seront dissimulés dans l'agitation thermique [Sakaki, 1985].

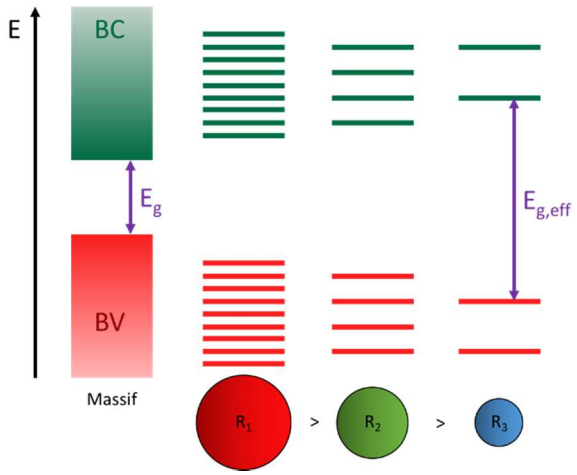


Figure 1.4 *: Représentation de la structure de bande et des niveaux d'énergie occupés par des électrons pour différentes cas : massif et trois nanoparticules de rayons différents.*

La densité d'état pour des nanostructures change significativement et dépend de la taille de la structure étudiée [Arakawa, 1982]. Dans un matériau massif en trois dimensions, les porteurs de charges ne sont pas confinés et il en résulte une densité d'état $N_{3D}(E)$ sous forme d'une fonction continue qui varie sous forme de la racine carrée de l'énergie (**Equation 1.15**). En réduisant la taille d'une des dimensions, on restreint le mouvement des porteurs dans les deux autres, on parlera de degrés de confinement. Dans le cas de porteurs confinés dans une couche à deux dimensions, la densité d'état est proportionnelle aux états d'énergies accessibles aux porteurs (**Equation 1.15**).

$$N_{2D}(E) \propto \sum_{nz} \mathrm{H}\left[E - \left(E_g - E_{nz}\right)\right] \tag{1.15}$$

avec H la fonction de Heaviside et E_{nz} l'énergie des niveaux discrets n dans la direction z.

Si les porteurs sont confinés dans un matériau à une dimension (par exemple un nanofil quantique), ils ne pourront se déplacer que dans une seule direction (celle du nanofil). Dans ce cas, la densité d'état est inversement proportionnelle au carré de l'énergie des états accessibles (**Equation 1.16**).

$$N_{1D}(E) \propto \sum_{ny,nz} \frac{1}{\sqrt{E - (E_g + E_{ny} + E_{nz})}} \tag{1.16}$$

avec E_{nz} et E_{ny} l'énergie des niveaux discrets n dans la direction z et y respectivement.

Enfin, si les porteurs sont confinés dans les 3 dimensions, on parlera de boîte quantique [Michler, 2003], un objet à zéro dimension. Dans ce cas, la densité d'état est une série de fonction de Dirac δ (**Equation 1.17**) et donc des niveaux d'énergie discrets dans les 3 dimensions.

$$N_{0D}(E) \propto \sum_{nx,ny,nz} \delta\left[E - (E_g + E_{nx} + E_{ny} + E_{nz})\right] \tag{1.17}$$

La **Figure 1.5** est une représentation de la densité d'état et des niveaux d'énergie selon le type de confinement à partir des équations précédentes.

Il existe de nombreuses architectures pour les nanostructures semi-conductrices III-V (nanobâtonnets, nanoparticules, nanotubes, nanocristaux, nanopoudres, nanofils, …). Un lecteur intéressé concernant les propriétés et applications de ces différentes nanostructures peut se référer au livre de J. Z. Zhang [Zhang, 2009 a]. Nous allons maintenant nous intéresser à la nanostructure de type nanofils en commençant par présenter les avantages de ce type de nanostructure et l'ensemble des propriétés engendré avec notamment les propriétés optiques de nanofils semi-conducteurs III-V (**Partie 1.1.2.2**) ainsi que la croissance et les enjeux de l'utilisation d'hétérostructures à géométrie nanofils (**Partie 1.1.2.2**).

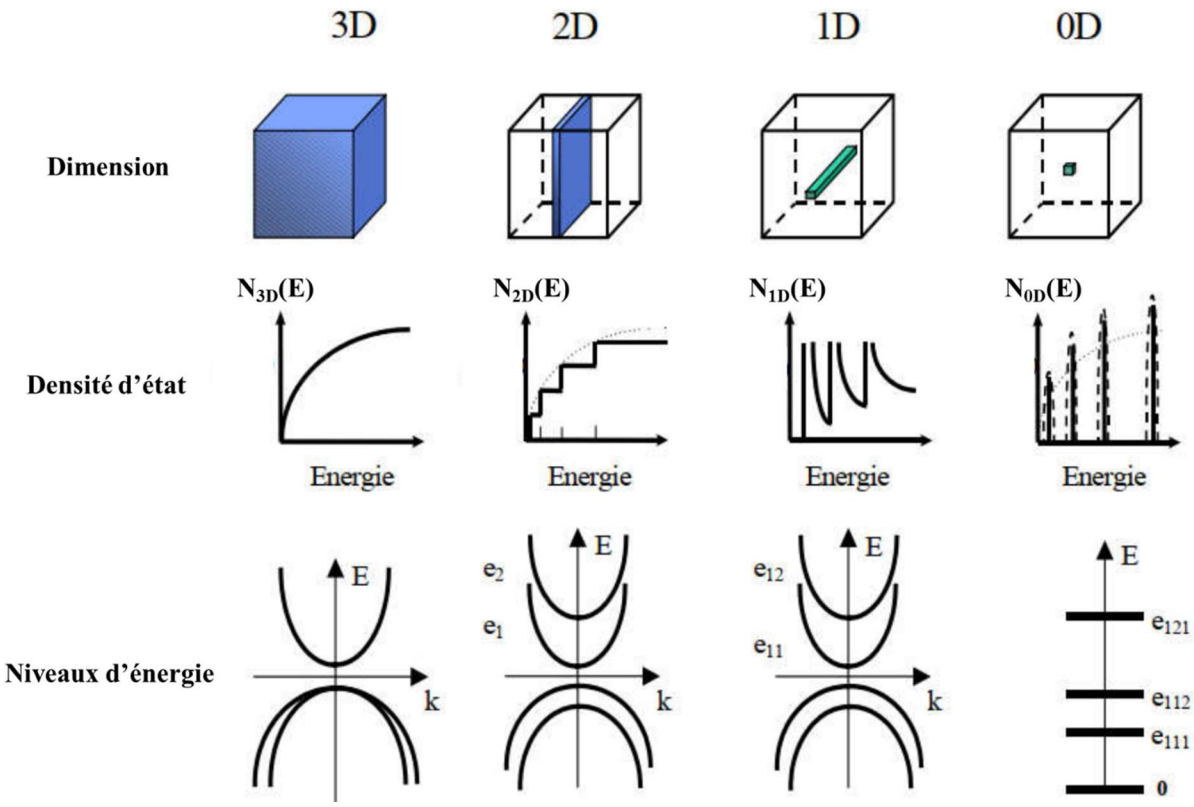


Figure 1.5 *: Représentation de la densité d'état et des niveaux d'énergie selon le type de confinement : 3D, 2D, 1D et 0D. Adapté de [Abouzaid, 2021]*

1.1.2.1 - Avantages de la géométrie et propriétés de nanofils semi-conducteurs III-V

Parmi les différentes nanostructures, la géométrie nanofil a de nombreux avantages avec des propriétés exceptionnelles aussi bien structurelles, que mécaniques, qu'électriques ou qu'optiques. Pour ces raisons, qui vont être détaillées par la suite, nous avons choisi de travailler avec des nanofils réalisés par épitaxie par jets moléculaires (notée MBE, par la suite) (**Chapitre 2**, **Partie 2.2.1.1**).

- *Propriétés structurelles*

Parmi les propriétés structurelles, la géométrie nanofils permet la relaxation des contraintes. En effet, la croissance de couches minces de GaAs [Lee, 1987] ou de SiGe [Brunner, 2002] est très difficile sur un substrat de Si, le substrat privilégié de la microélectronique. Du fait de la différence de paramètre de maille très importante entre le substrat et le matériau déposé, la croissance se réalise difficilement et avec de nombreux défauts d'empilement et de dislocations (**Figure 1.6 (a) et (b)**). Dans le cas de la croissance de nanofils III-V sur Si, le problème de différence de paramètre de maille peut être résolu, grâce à leur faible empreinte et leur diamètre qui permettent aux nanofils de s'adapter aux contraintes avec relaxation élastique sur leurs bords [Ihn, 2006], [Peak, 2008] (**Figure 1.6 (c)**). Cela permet de rendre possible l'intégration monolithique de matériaux semi-conducteurs III-V sur substrat Si sans dislocations [Huang, 2009] (**Figure 1.6 (d)**).

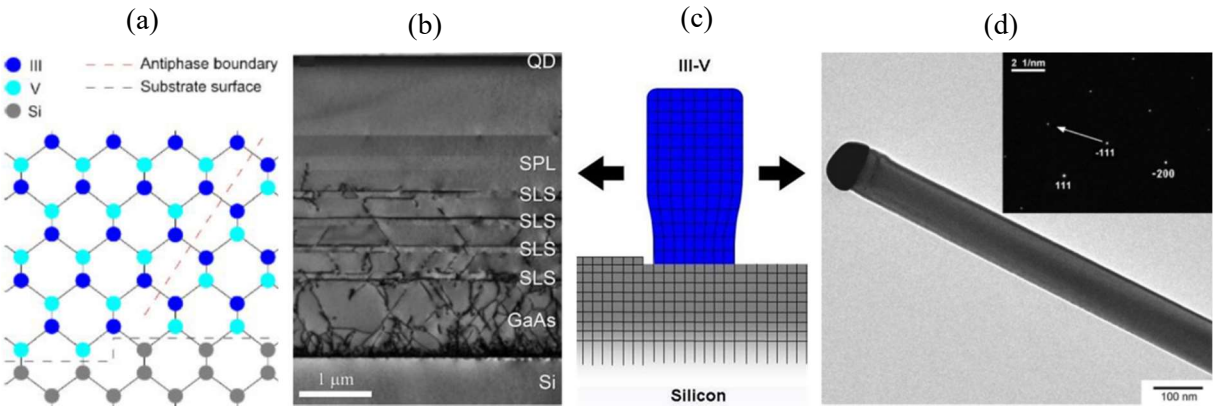


Figure 1.6 *: Représentation schématique montrant la formation de domaines en opposition de phase avec la croissance épitaxiale de semi-conducteurs III-V sur Si [Jaffal, 2020 a] (a). Image au microscope électronique à transmission (MET) en coupe transversale montrant la présence de dislocations à l'interface entre Si et GaAs [Luxmoore, 2013] (b). Représentation schématique de la relaxation des contraintes lors de la croissance d'un nanofil [Jaffal, 2020 a] (c). Image MET d'un nanofil de GaAs crû sur Si (111) sans défauts [Huang, 2009] (d).*

En plus de l'intégration monolithique, la technique de croissance des nanofils par MBE permet de contrôler la structure cristalline des nanofils semi-conducteurs III-V sur substrat Si. Etant donné que la structure cristalline affecte les propriétés optiques des nanofils, nous reviendrons sur ce sujet lors de la présentation des propriétés optiques des nanofils semi-conducteurs III-V.

- *Propriétés mécaniques et électriques*

Les propriétés mécaniques des nanofils avec notamment leur flexibilité les rendent attractifs pour diverses applications. Leurs dimensions nanométriques font qu'ils ont une fréquence propre très élevée de vibration. On les retrouve notamment dans des capteurs de force travaillant à l'échelle du nano-Newton [Wang, 2006] ou pour des masses très faibles du fait de leur sensibilité élevée [Gil-Santos, 2010]. On retrouve des nanofils, grâce à leurs propriétés mécaniques pour des applications en microélectroniques avec, en particulier, des transistors à nanofils verticaux flexibles et transparents [Zhang, 2009 b] ou des électrodes flexibles [Hu, 2010] pour la fabrication d'écran souples. Dans ce domaine, les nanofils semi-conducteurs sont souvent utilisés pour des applications de type transistors [Cui, 2003], [Goldberger, 2006], [Garnett, 2009], le nanofil servant de canal d'électrons.

- *Rapport d'aspect important*

Un des avantages des nanostructures, et les nanofils ne font pas exceptions, est le rapport d'aspect important. Cela est particulièrement intéressant pour des applications nécessitant une grande surface spécifique. Parmi ces applications on retrouve des électrodes dans les piles et batteries [Chan, 2008], les capteurs de molécules [Cui, 2001] ou de gaz [Wan, 2004] et le marquage du cancer [Zheng, 2005]. Ces applications reposent sur les états de surface des nanofils qui interagissent avec leur environnement permettant des détections avec une sensibilité très élevée. En effet, les états de surface sont des états électroniques situés à la surface des nanofils en raison de transition du matériau à l'air (ou à une interface dans le cas d'une hétérostructure). Cela a pour effet d'interrompre la périodicité du cristal et laisse des liaisons pendantes à la surface. Les liaisons pendantes correspondent à des liaisons atomiques « libres » dont les énergies se situent souvent dans la bande interdite du semi-conducteur [Shockley, 1939]. En

raison du rapport surface-volume exceptionnellement grand des nanofils, les états de surface sont particulièrement importants et ont une influence significative positive ou négative sur les propriétés optoélectroniques des nanofils [Yablonovitch, 1987], [Yao, 2014], [Parkinson, 2007]. En effet, parmi les effets indésirables, ils peuvent augmenter la probabilité de réaliser des transitions non radiatives, réduisant ainsi l'efficacité du matériau, surtout pour des énergies proches de l'énergie de bande interdite et modifier les transitions dans un semi-conducteur direct. Pour des applications de cellules photovoltaïques, les états de surface peuvent réduire la durée de vie des porteurs minoritaires, ce qui entraîne généralement une réduction de la tension en circuit ouvert [Mauk, 1989]. De plus, dans certains cas, la recombinaison des paires électrons–trous en surface engendre des courts-circuits [Christesen, 2012].

Afin d'éviter la présence de liaisons pendantes, d'impuretés à la surface ou encore d'états d'interface, on réalise une passivation de la surface. Le processus de passivation permet d'empêcher un semi-conducteur de réagir avec l'atmosphère et ce pendant un temps illimité, et d'éliminer les états de surface de la bande interdite en empêchant leur formation. Il existe différentes méthodes pour passiver des nanofils de GaAs [Bessolov, 1998], [Tajik, 2011] mais nous allons nous intéresser uniquement à la plus courante d'entre elle. Elle repose sur la croissance épitaxiale *in-situ* d'une coquille de passivation d'un matériau avec une bande interdite plus élevée que celle du cœur du nanofils [Ahtapodov, 2012], [Darbandi, 2016]. On parlera d'hétérostructure cœur-coquille (**Chapitre 3**, **Partie 3.4.1**). Cette méthode de passivation déplace les liaisons pendantes du cœur à la surface de la coquille du nanofil, qui ne fait alors pas partie de la partie active du dispositif.

- *Propriétés optiques*

La première utilisation des propriétés optiques des nanofils semi-conducteurs III-V fût décrite en 1992 pour la fabrication de diodes à nanofils [Haraguchi, 1992]. Depuis, les nanofils ont su prouver que leur géométrie était viable dans le domaine de l'optique, tant de par leur extraction plus aisée de la lumière [Kim, 2004] que par leur guidage optique [Gregersen, 2008], [Claudon, 2013], [Munsch, 2013]. Désormais, il existe de nombreux dispositifs, élaborés avec des nanofils semi-conducteurs telles que des diodes électroluminescentes [Bao, 2006], des photodétecteurs [Wang, 2001], ou encore des lasers [Heo, 2011].

Un autre avantage de la croissance de nanofils III-V sur les propriétés optiques est qu'il est possible de contrôler leur structure cristalline (ZB ou WZ) durant la croissance. Il est possible de faire croître les nanofils avec une structure cristalline mixte ([Koguchi, 1992], [Caroff, 2011]) mais cela affecte la symétrie du cristal et de nombreux défauts peuvent impacter la qualité optique du matériau, en réduisant l'efficacité quantique, leur mobilité ou en augmentant la durée de vie radiative des porteurs [Woo, 2008], [Parkinson, 2009], [Thelander, 2011]. Afin d'éviter cela, il est possible de faire croître les nanofils avec une seule phase cristalline contrôlée [Joyce, 2010] [Lehmann, 2013]. C'est une thématique abordée au sein de l'équipe de recherche du laboratoire où s'est déroulé cette thèse [Dursap, 2020], [Dursap, 2021], des informations détaillées seront présentées, à ce sujet, dans le **Chapitre 3**, **Partie 3.2.2** de ce manuscrit. La modification de la structure cristalline modifie la structure de bande électronique et donc les propriétés optiques des semi-conducteurs III-V. La capacité à manipuler la structure cristalline des nanofils permet l'ingénierie des bandes et le contrôle de propriétés

optoélectroniques [Algra, 2008], [Bao, 2008], [Akiyama, 2010]. Cela peut conduire à la fabrication de structures complexes avec de nouveaux types de dispositifs et des études intéressantes sur la physique fondamentale de leurs propriétés.

Enfin, les dimensions nanométriques des nanofils permettent l'observation et l'utilisation de phénomènes quantiques qui améliorent les propriétés optiques [Pemasiri, 2009], par la réalisation d'hétérostructures avec des puits quantiques [Kim, 2004], [Fickenscher, 2013] ou des boîtes quantiques [Borgström, 2005] qui vont être le point d'intérêt de la prochaine partie.

1.1.2.2 - Croissance et enjeux de l'utilisation d'hétérostructures nanofils

Il est possible d'allier les avantages de la géométrie nanofils avec ceux du confinement quantique. Pour cela, la croissance d'hétérostructures nanofils est nécessaire afin de confiner les porteurs et améliorer les propriétés optiques. Il est possible de confiner suivant deux axes de symétrie du nanofils : les axes (x,y) sont appelées les axes de croissance radiale tandis que l'axe z, l'axe de croissance axiale (**Figure 1.7 (a)**). Dans le cas de la croissance radiale, un premier nanofil semi-conducteur possédant une énergie de bande interdite $E_{g,1}$ appelé couche active ou cœur est enrobé d'un deuxième semi-conducteur d'énergie de bande interdite $E_{g,2}$, plus grande que $E_{g,1}$ (**Figure 1.7 (b)**). Ce deuxième semi-conducteur sera appelé couche barrière ou coquille [Petroff, 2001]. Dans le cas de la croissance axiale, il est possible de confiner dans la direction de croissance du cœur du nanofils en alternant le dépôt de deux matériaux semi-conducteurs (**Figure 1.7 (c)**). Dans la littérature, il a été démontré qu'en travaillant la technique de dépôt par MBE, la croissance de boîte quantique, à l'intérieur de nanofils semi-conducteurs III-V, peut être réalisée sans défauts à l'interface entre les différents matériaux [Wu, 2016]. Par conséquent, les porteurs injectés (par une source laser, par exemple) dans cette hétérostructure peuvent diffuser et restent piégés, confinés dans le semi-conducteur dont l'énergie de bande interdite est la plus faible (le GaAs dans la **Figure 1.7**). Le choix des matériaux semi-conducteurs pour le cœur et la coquille ainsi que leurs épaisseurs détermine le nombre et la position des niveaux d'énergie confinés. L'hétérostructure ainsi réalisée confine les porteurs dans les trois directions dans la boîte quantique de GaAs et est représentée schématiquement dans la **Figure 1.7**. Les énergies de bande interdite sont déterminées à partir de l'**Equation 1.2**.

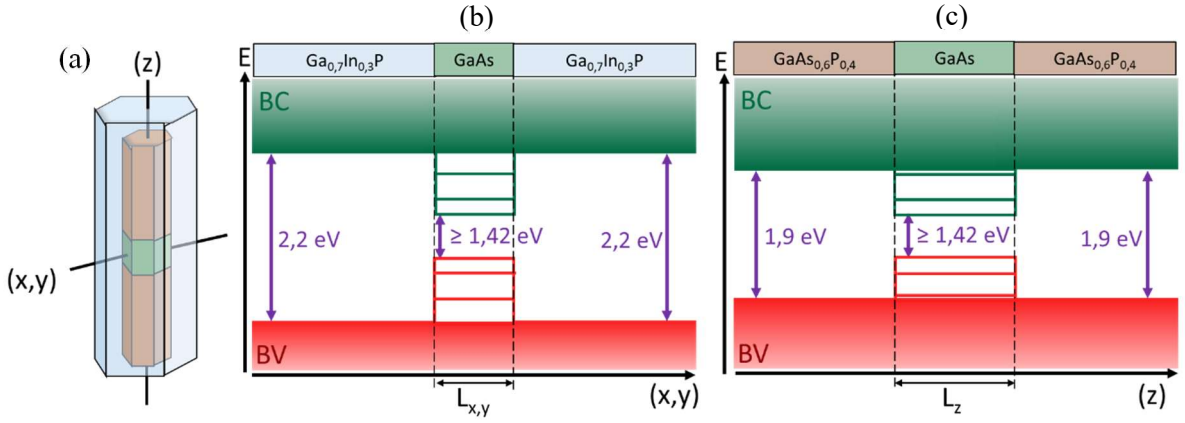


***Figure 1.7** : Représentation d'une hétérostructure nanofils à boîte quantique et axes de croissance radiale (x,y) et axiale (z) (a). Structure de bandes pour l'hétérostructure GaInP/GaAs/GaInP avec confinement quantique selon l'axe de croissance radiale (b). Structure de bandes pour l'hétérostructure GaAsP/GaAs/GaAsP avec confinement quantique selon l'axe de croissance axiale (c).*

Les hétérostructures à nanofils sont donc une bonne solution pour améliorer et contrôler les propriétés quantiques et optiques des semi-conducteurs en plus de pouvoir passiver les nanofils permettant de les protéger de l'oxydation est du piégeage des porteurs en surface. Pour cette thèse, nous allons travailler avec des hétérostructures nanofils cœur-coquille GaAs/AlGaAs/GaAs et des hétérostructures nanofils avec boîte quantique de GaAs : $GaAs_{0,6}P_{0,4}$/GaAs(BQ)/$Ga_{0,7}In_{0,3}P$ (**Figure 1.7**) dont l'état de l'art et les paramètres de croissance seront présentés dans le **Chapitre 3**, **Partie 3.4** de ce manuscrit.

1.1.3 - Objectif de la modulation des propriétés optiques de nanofils

Dans le laboratoire où s'est déroulée cette thèse, un ancien doctorant A. Jaffal [Jaffal, 2020 a] travaillait sur des nanofils de semi-conducteurs III-V d'InP avec des boîtes quantiques d'InAs. Une image de microscope électronique à balayage (MEB) est présentée dans la **Figure 1.8 (a)**. Les nanofils ont les dimensions suivantes : longueur L_{NF} = 14 µm et un diamètre de D_{NF} = 360 nm [Jaffal, 2020 b]. Une image en champ sombre annulaire à angle élevé d'un microscope électronique à transmission à balayage (HAADF-STEM) montrant la boîte quantique d'InAs dans le nanofil d'InP est présentée dans la **Figure 1.8 (b)**. Durant sa thèse il a démontré que les nanofils InP/InAs(BQ) peuvent être utilisés comme nano-antenne pour des émissions de photons guidées [Jaffal, 2019]. De plus, ces photons émis ont une longueur d'onde dans les télécom à partir de nanofils crûs sur substrat silicium (intégration monolithique). Il a aussi démontré que ces nanofils peuvent être utilisés comme sources de photons uniques [Jaffal, 2019], [Jaffal, 2020 b]. La **Figure 1.8 (c)** présente la photoluminescence (PL) (la technique sera présentée dans le **Chapitre 2**, **Partie 2.3.3.1** de ce manuscrit) à basse température (12K) de trois nanofils individuels (chacun ayant un spectre de couleur différente pour les différencier). Sur ces spectres, on peut remarquer que ces nanofils n'émettent pas exactement à la même énergie, avec une différence d'émission $\Delta_{emission}$ = 20 meV. Cela est expliqué par le fait que les boîtes quantiques, ont des légères différences de formes, de tailles, d'environnement de contraintes, de composition chimique ou ne sont pas positionnées exactement au même endroit dans les nanofils. Cela n'est pas un problème pour des dispositifs à nanofil unique mais le devient si on veut faire interférer les photons émis par différentes sources quantiques.

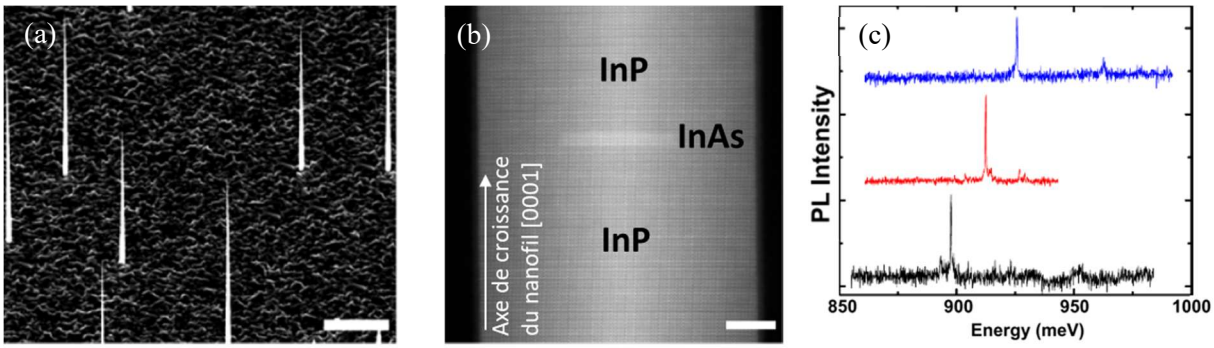


Figure 1.8 *: Image MEB incliné à 45° des nanofils d'InP/InAs(BQ)(a). Image HAADF-STEM de la boîte quantique d'InAs dans le nanofils d'InP (b). Micro-photoluminescence à basse température (12K) de l'émission de de trois nanofils d'InP/InAs(BQ) (c). Les barres d'échelles blanches de (a) et (b) représentent 5 µm et 10 nm respectivement. D'après [Jaffal, 2020 b].*

Pour cela, deux stratégies sont proposées et ont été développées, durant cette thèse, reposant sur l'encapsulation des nanofils dans une membrane d'un matériau ferroélectrique (**Partie 1.2**) et d'un matériau à changement de phase (**Partie 1.3**) pour l'accordabilité en longueur d'onde des nanofils.

1.2 - Hétérostructures hybrides combinant semi-conducteurs et ferroélectriques

1.2.1 - Matériaux ferroélectriques : caractéristiques générales

Un matériau ferroélectrique est un matériau possédant une polarisation spontanée dont la direction et le sens peuvent être modifiés et/ou renversés de manière réversible par l'application d'un champ électrique externe [Lines, 2001]. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par plusieurs paramètres. Le premier paramètre est la température de Curie (notée T_c), elle correspond à une température de transition de phase des matériaux ferroélectriques, on parlera de phase ferroélectrique pour des températures $T < T_c$, le matériau possède ses propriétés ferroélectriques, au-delà de T_c on parlera de phase non ferroélectrique, le matériau se comporte comme un matériau diélectrique. En effet, dans le cas des matériaux ferroélectriques solides et cristallins, ce changement de phase se traduit par une modification de la structure cristalline depuis une phase non-centrosymétrique vers une phase centrosymétrique. Pour les pérovskites ($BaTiO_3$ ou encore $PbTiO_3$), le changement de phase se fait d'une phase tétragonale non-centrosymétrique (à $T < T_c$) à une phase cubique centrosymétrique (à $T > T_c$) (**Figure 1.9**).

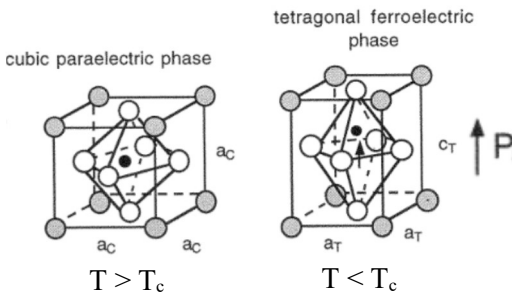


Figure 1.9 *: Schéma de la maille cristalline d'un matériau pérovskite à $T > T_c$ à gauche et à $T < T_c$ à droite, la phase ferroélectrique d'après [Damjanovic, 1998].*

Sur la **Figure 1.9**, la maille cristalline élémentaire trétragonale, présente un moment dipolaire car elle est non-centrosymétrique et ce moment dipolaire est à l'origine de la polarisation des matériaux ferroélectriques cristallins. Les matériaux ferroélectriques ayant ce comportement en fonction de la température de Curie sont de « type displacifs ». Il existe un autre type, appelé « type ordre-désordre ». Pour ces derniers, pour $T > T_c$, les cellules élémentaires portent toujours un moment dipolaire non-nul, mais orienté aléatoirement. Le caractère aléatoire conduit alors à une polarisation nulle en moyenne.

À $T < T_c$, la propriété des matériaux ferroélectriques d'avoir un moment dipolaire non nul, introduit un second paramètre appelé la polarisation rémanente (notée P_r). Elle est la valeur de la polarisation du matériau ferroélectrique sans champ électrique appliqué ($E = 0$ V/µm). Un autre paramètre est le champ coercitif (noté E_c). Le champ coercitif correspond à la valeur du champ pour

renverser la polarisation ferroélectrique du matériau, à P = 0 C/m². Un dernier paramètre est la polarisation à saturation (noté P_s), elle est la valeur de la polarisation maximale atteignable avec de forts champs électriques appliqués sans claquage du matériau. Ces paramètres sont caractéristiques des matériaux ferroélectriques et décrits par un cycle d'hystérésis (**Figure 1.10**).

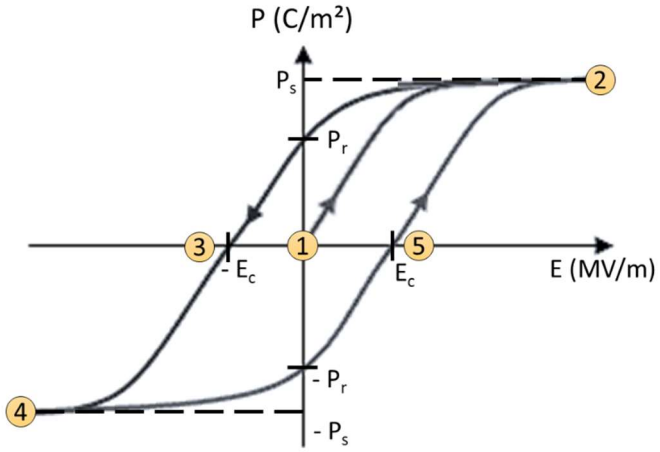


Figure 1.10 *: Schéma représentante la courbe de première polarisation et un cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique : la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.*

La **Figure 1.10** présente un cycle d'hystérésis, courbe de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Sur cette **Figure 1.10**, lors de la première polarisation (1), les moments dipolaires des domaines composants la couche ferroélectrique sont désordonnées, orientés dans des sens et directions aléatoires. L'application d'une différence de potentiel alignera l'ensemble des moments dipolaires dans la même direction et sens que le champ électrique, la somme des moments dipolaires alignées est maximale à la valeur P_s (2). En diminuant la tension appliquée, jusqu'à extinction du champ électrique, le matériau reste polarisé et la valeur de cette polarisation est P_r, qui est inférieure à P_s (2) car les moments dipolaires, sans champ appliqué, sont majoritairement orientés dans un sens mais pas en totalité. On parlera d'effet mémoire. En appliquant des tensions négatives, et donc en retournant le champ électrique, les dipôles vont se renverser et lorsque la moitié des dipôles seront retournés, la valeur de la polarisation sera nulle pour une valeur de champ électrique - E_c (3) (le signe indique son orientation). En appliquant une tension de plus en plus négative, l'ensemble des moments dipolaires s'orienteront dans la même direction et sens que le champ électrique, la somme des moments dipolaires alignés est maximale à - P_s (4), de sens opposé à P_s (2). Lors de l'extinction du champ électrique appliqué, l'effet mémoire du matériau présente une polarisation rémanente - P_r, de sens opposé à P_r. Cette polarisation est nulle en appliquant le champ électrique E_c (5).

Un matériau ferroélectrique possède, en plus de ces propriétés, les propriétés des matériaux pyroélectriques, piézoélectriques et diélectriques. Les matériaux pyroélectriques ont une polarisation spontanée par l'application d'un gradient de température, avec l'observation d'une circulation de charges électrique à la surface. Les matériaux piézoélectriques, quant à eux, ont une polarisation spontanée par l'application de contraintes mécaniques et changent de volume par l'application d'une différence de potentiel.

1.2.2 - Hétérostructures hybrides pour la modulation des propriétés

La modulation et le contrôle des propriétés intrinsèque des nanofils semi-conducteur offre un nouveau degré de liberté. Le couplage d'un matériau semi-conducteur avec un matériau ferroélectrique est un moyen permettant de moduler les propriétés électriques et optiques.

Pour les propriétés électriques, il existe de nombreuses publications dans la littérature sur la modulation du transport électrique dans des nanofils semi-conducteurs présentant des propriétés piézoélectrique. On parlera de piézotronique pour des applications couplant un matériau semi-conducteur avec la piézoélectricité. Les propriétés conductrices du semi-conducteur sont modulées grâce à l'application d'une force par effet piézoélectrique conduisant l'apparition de charges. Cela a décrit pour la première fois en 2007 [Wang, 2007] et a permis l'émergence de nouveaux dispositifs tels que des capteurs de force ou de contraintes [Zhou, 2008], des transistors actionnés par une force (PE-FET) [Wang, 2006], [Fei, 2009]. On parlera de piezo-phototronique lors du coulage entre les propriétés semi-conductrices, piézoélectriques et photoélectriques. À titre d'exemple, l'élaboration de diodes électroluminescentes modulées mécaniquement par effet piézoélectrique ainsi que des photodétecteurs dont la sensibilité peut être modulée par l'application d'une force a pu être démontré [Wang, 2012]. Plus récemment, le couplage entre nanofils semi-conducteurs et matériaux ferroélectriques a été étudié pour contrôler les propriétés de conduction des nanofils, avec notamment l'élaboration de photodétecteurs [Zheng, 2016], ou encore de transistors à effet de champ ferroélectrique à nanofils (notée NW-FeFET) [Liao, 2009], [Su, 2016]. Ce nouveau type de transistors a permis de surpasser la tyrannie de Boltzmann (qui impose, de par la distribution des électrons, une limite physique de la tension seuil à S_{sth} = 60 mV/dec à température ambiante). En effet, une tension seuil de S_{sth} = 11 mV/dec a été mesurée pour des NW-FeFET [Xu, 2018]. Un lecteur intéressé par la modulation des propriétés de transport électrique de nanofils par effet piézoélectrique et ferroélectrique peut se référer à la thèse de J. Becdelievre [Becdelievre, 2017].

Pour cette thèse, nous avons décidé de nous intéresser uniquement à la modulation des propriétés optiques des semi-conducteurs, en particulier, à la modulation de l'émission de boîtes quantiques semi-conductrices III-V. Les stratégies usuelles, efficaces, pour la modulation des propriétés optiques de boîtes quantiques sont l'utilisation d'un champ électrique ou d'un champ de contraintes.

1.2.2.1 - Boîte quantique dans un champ électrique

Pour la modulation de l'émission, à l'aide d'un champ électrique de boîtes quantiques semi-conductrices insérées dans une membrane ferroélectrique, des résultats prometteurs ont été obtenus en 2011 au sein de l'équipe de S. Ducharme [Korlacki, 2011]. Leurs travaux portaient sur l'encapsulation de nanoparticules boîtes quantiques de séléniure de cadmium (CdSe), un semi-conducteur II-VI, de 6 nm de diamètre en solution colloïdale entre deux membranes de copolymère ferroélectrique (le P(VDF-TrFE) : le Poly(fluorure de vinylidène – tétrafluoréthylène)) d'une épaisseur totale d'environ 60 nm. Deux électrodes d'oxyde d'indium-étain (ITO) permettent d'appliquer des tensions. La **Figure 1.11 (a)** présente la structure du dispositif. Dans cette publication, le décalage d'émission maximal mesuré est de ΔE = 12 meV. Le choix d'un matériau ferroélectrique, dans ce dispositif, permet de maintenir le champ électrique sur les boîtes quantiques grâce à la caractéristique de polarisation rémanente du P(VDF-TrFE).

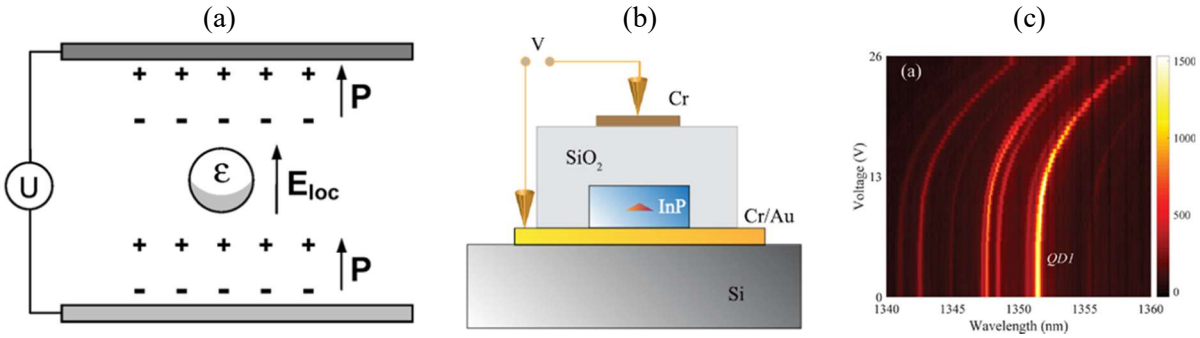


Figure 1.11 *: Schéma du dispositif d'une nanoparticule boite quantique de CdSe entre deux membranes de P(VDF-TrFE), d'après [Korlacki, 2011] (a). Schéma du dispositif (b) et mesure de PL à basse température (4 K) de l'émission de la boîte quantique en fonction de la tension appliquée (c), d'après [Aghaeimeibodi, 2019].*

Dans cet exemple, la technique permettant le décalage d'émission est appelée « *Stark tunning* » ou modulation Stark. Cette technique consiste à l'utilisation un champ électrique externe pour moduler, par le déplacement et la division des états électroniques des matériaux, l'absorption et l'émission optique. Le décalage en énergie relatif ΔE_s induit par effet Stark est défini par l'**Equation 1.18** suivante :

$$\Delta E_s = pF + \beta F^2 \tag{1.18}$$

Avec F l'intensité du champ électrique, p le moment dipolaire et β la polarisabilité de la boîte quantique. Ces paramètres dépendent de la taille et la forme de la boîte quantique. Le décalage est une fonction quadratique et cette dernière peut être observée dans la **Figure 1.11 (c)** où l'effet Stark commence à être observé à partir d'une tension appliquée de 13 V [Aghaeimeibodi, 2019].

On parle d'effet Stark confiné (de l'anglais « *Quantum Confined Stark Effect* ») puisque l'effet est appliqué sur les porteurs de charges confinés dans des nanostructures, telles que les boîtes quantiques. Dans des boîtes quantiques InAs/GaAs émettant à des longueurs d'onde inférieures de 1 µm, la modulation Stark a permis d'observer des décalages d'émission en énergie jusqu'à 25 meV avec une très faible dégradation des propriétés d'émission des boîtes quantiques [Bennet, 2010], [Ramanathan, 2013] allant jusqu'à permettre des interférences à deux photons provenant de deux boîtes quantiques différentes [Patel, 2010], [Ellis, 2018]. La modulation Stark pour les longueurs d'onde des télécommunications a été démontré dans des boîtes quantiques d'InAs intégrés dans du GaAs [Petruzzella, 2015] ou encore dans de l'InAlGaAs [Gordon, 2016]. Un cas plus récent a montré un décalage de ΔE = 5,1 meV [Aghaeimeibodi, 2019] pour des boîtes quantiques d'InAs encapsulées dans de l'InP entre deux contacts métalliques séparés par du SiO2 permettant d'éviter l'introduction de charge électriques. La **Figure 1.11 (b)** et **(c)** présente, respectivement, le dispositif et la mesure de PL à basse température (4 K) de l'émission de la boîte quantique en fonction de la tension appliquée montrant le décalage.

Pour la géométrie nanofils, l'état de l'art est plus restreint et les amplitudes de modulation des propriétés optiques mesurées sont faibles. Une approche consiste à l'utilisation d'un nanofil complexe de multi couches cœur-coquille $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ avec différentes compositions en x en fonction de la couche déposée [Badada, 2015]. La **Figure 1.12 (a)** et **(b)** présente, respectivement, la structure géométrique de ce nanofil ainsi que sa structure de bande du cœur à la surface, montrant le confinement des puits quantique de GaAs de 4 nm d'épaisseurs. Ce nanofil est ensuite allongé sur un substrat isolant

puis contacté électriquement à ses extrémités permettant l'application d'un champ électrique pour la modulation par effet Stark confiné (**Figure 1.12 (c)**). Dans ces travaux, un décalage ΔE = 3 meV a pu être observé par PL à 10 K avec des champs électriques de 10 kV/cm dans deux sens opposés (**Figure 1.12 (d)**).

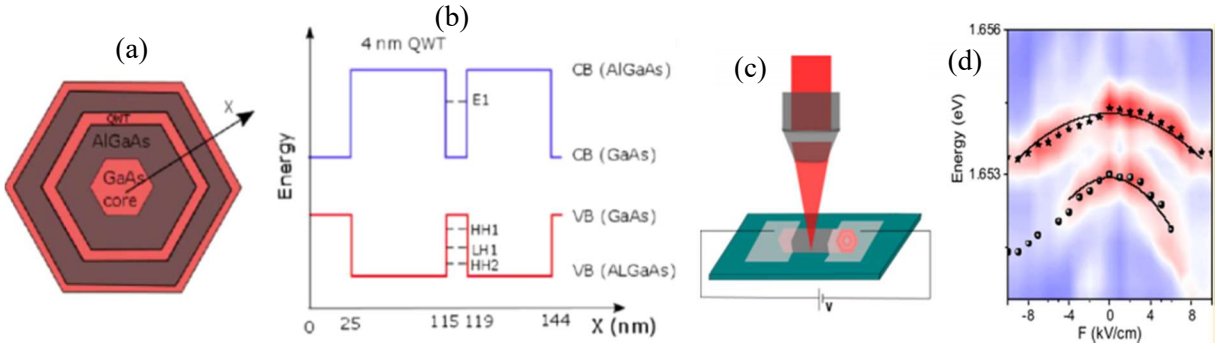


Figure 1.12 *: Structure géométrique en coupe transversale d'un nanofil de GaAs/AlGaAs multi cœur-coquille (a). Structure de bande du cœur à la surface de ce nanofil avec le confinement du puit quantique de GaAs de 4 nm d'épaisseurs (b). Représentation schématique du dispositif pour la modulation par effet Stark confiné (c). Mesure de PL à 10 K de l'émission d'un nanofil en fonction de la valeur de champ appliquée (d). D'après [Badada, 2015].*

1.2.2.2 - Boîte quantique dans un champ de contraintes

La déformation induite par effet piézoélectrique modifie la structure de bandes et en particulier, l'énergie de bande interdite d'un semi-conducteur. Cet effet a été utilisé pour moduler l'énergie d'émission de boîtes quantiques intégrées sur des actionneurs piézoélectriques. En 2006, S. Seidl a rapporté la première démonstration de la modulation de l'énergie d'émission de boîtes quantiques en appliquant des contraintes uniaxiales, parallèles au plan de croissance des boîtes quantiques [Seidl, 2006]. Ces travaux ont marqué le début de nombreuses études sur les propriétés de boîtes quantiques sous champ de contraintes. À cet égard, des membranes d'une épaisseur nanométrique contenant des boîtes quantiques intégrées sur les actionneurs en PMN-PT ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$) sont une plateforme idéale pour appliquer efficacement un champ de contraintes.

Parmi ces études, S. Kumar a modulé l'émission de boîtes quantiques de GaAs entre deux membranes d'AlGaAs sur un substrat de PMN-PT [Kumar, 2011]. L'amplitude de modulation maximale mesurée est de ΔE = 10,5 meV en utilisant des contraintes compressives et de tractions, parallèles aux boîtes, à l'aide de l'orientation d'un champ électrique appliqué dans le plan du substrat de PMN-PT. Comme attendu, une déformation de compression (traction) biaxiale entraîne une augmentation (diminution) de l'énergie d'émission des boîtes quantiques [Seidl, 2006], [Ding, 2010]. Le décalage d'émission est principalement induit par la modification de la structure de bande par l'application de contraintes et ce de manière proportionnelle. Dans ces conditions, le décalage d'émission est linéaire et cela est observé [Kumar, 2011] (**Figure 1.13 (a)**). Des dispositifs similaires à celui présenté ont permis de réaliser des sources de photons uniques accordables sous injection électrique [Huang, 2017] ou encore des interférences à deux photons comme première étape pour de l'intrication quantique entre photons de deux boîtes quantiques différentes [Reindl, 2017].

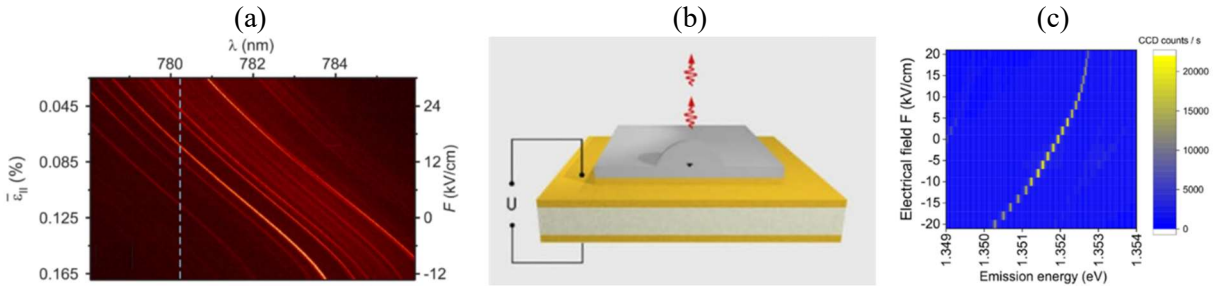


Figure 1.13 *: Résultats de décalage d'émission de boîtes quantiques de GaAs par PL en fonction des contraintes dans le plan du substrat (a), d'après [Kumar, 2011]. Représentation schématique du dispositif de boites quantiques d'InGaAs (b) et mesures PL du décalage d'émission des boites en fonction du champ (c), d'après [Schmidt, 2020].*

D'autres dispositifs pour des applications de sources de photons uniques ont aussi été développés avec une modulation par champ de contraintes. On retrouve notamment des dispositifs à boîtes quantiques d'InGaAs encapsulées dans une membrane de GaAs sur un substrat piézoélectrique de PIN-PMN-PT ($Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$) [Schmidt, 2020]. Une représentation schématique de ce dispositif est présentée dans la **Figure 1.13 (b)**. Une caractérisation de PL à basse température (10 K) *in-situ* avec l'application de tensions entre -600 et 600 V (correspondant à des champs électriques compris entre -20 et 20 kV/cm) ont pu montrer un décalage ΔE = 2,5 meV (**Figure 1.13 (c)**). Pour de dernier dispositif, l'analyse de l'évolution du décalage d'émission des boîtes est plus complexe et ne repose pas uniquement sur les contraintes hydrostatiques de la déformation. Des contraintes additionnelles par la géométrie du dispositif sont aussi à prendre en compte [Schmidt, 2020].

Pour l'état de l'art avec la géométrie nanofils, tout comme pour la partie précédente, la littérature présente peu de résultats à ce sujet. Une proposition de dispositif, en 2014, par P. E. Kremer [Kremer, 2014] de nanofils verticaux de GaAs avec une boîte quantique sur un substrat PMN-PT (**Figure 1.14 (a)**). Dans cette étude, la modulation ΔE = 1,2 meV avec des contraintes biaxiales, provenant du substrat sur la boîte quantique, a pu être atteinte. Cette faible valeur de modulation est expliquée par le fait que les nanofils verticaux relaxent les contraintes subies. En 2016, une autre étude a utilisé des nanofils d'InP contenant une boîte quantique d'InAsP allongés sur un substrat de PMN-PT [Chen, 2016] (**Figure 1.14 (b)**). Dans cette étude, un décalage ΔE = 6 meV a été observé.

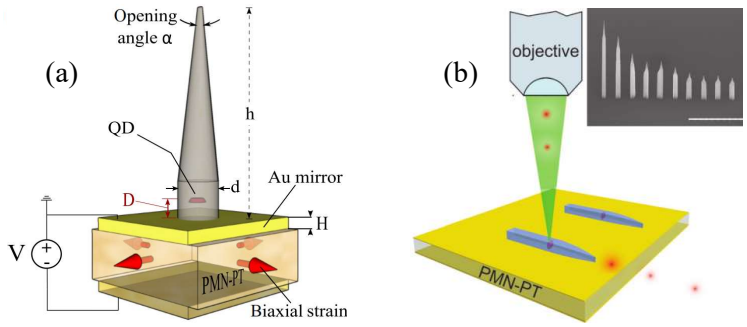


Figure 1.14 *: Représentation schématique des dispositifs à nanofils avec boîtes quantiques verticaux [Kremer, 2014] (a) et allongés [Chen, 2016] (b) sur un substrat de PMN-PT pour la modulation des propriétés optiques.*

1.2.2.3 - Présentation d'un dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V

À partir de l'état de l'art présenté précédemment et des techniques utilisées pour la modulation des propriétés optiques, cette partie va s'intéresser à la stratégie de ce manuscrit pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteurs III-V. Malgré les résultats prometteurs de la littérature, ces dispositifs présentaient aussi de nombreux désavantages au niveau de l'architecture ou de la fabrication du dispositif. L'objectif va donc être d'identifier ces désavantages et proposer une solution efficace pour améliorer ce domaine de recherche active.

Pour la modulation d'un nanofil par effet Stark confiné [Badada, 2015], l'architecture du dispositif permettant d'appliquer des tensions requiert d'allonger un nanofil sans le dégrader sur un substrat [Conache, 2009] et de réaliser des contacts électriques métalliques à l'échelle du nanofil (**Figure 1.12 (c)**). Tout cela nécessite un savoir-faire et des technologies de dépôts localisées et précises.

Pour la modulation de l'émission d'un nanofil avec un champ de contraintes, on a présenté deux architectures. La première consistait à moduler l'émission d'une boîte quantique dans un nanofil vertical sur un substrat piézoélectrique [Kremer, 2014]. L'architecture verticale permet au nanofil de relaxer les contraintes d'où la faible amplitude de modulation mesurée. La deuxième architecture proposait d'allonger le nanofil avec boîtes quantiques sur le substrat de PMN-PT [Chen, 2016]. Les nanofils peuvent aussi relaxer les contraintes même si cela reste moins important que dans le cas du nanofil vertical. De plus, dans les deux cas, un matériau PMN-PT a été utilisé pour des contraintes biaxiales et ce matériau contient du plomb.

Ainsi, la stratégie d'architecture de dispositif proposé pour cette thèse est d'utiliser à la fois l'effet Stark et un champ de contraintes. Pour cela, il est proposé de réaliser une hétérostructure hybride combinant nanofils semi-conducteur III-V et un matériau ferroélectrique (**Figure 1.15**). Les nanofils III-V sont encapsulés dans une membrane d'un polymère ferroélectrique (le P(VDF-TrFE), dont l'état de l'art est présenté dans le **Chapitre 4**, **Partie 4.2**). Cette architecture présente de nombreux avantages. On conserve une intégration monolithique (même substrat de Si que lors de la croissance des nanofils). Le nanofil est contraint uniaxialement avec un polymère ne contenant pas de plomb, les caractéristiques du matériau ferroélectrique permettent, par effet mémoire, de maintenir le champ électrique sans appliquer de tension électrique en plus d'avoir des propriétés piézoélectriques pour le champ de contraintes. Une électrode supérieure transparente permet de réaliser la PL pendant l'application d'une tension de polarisation. La fabrication d'un tel dispositif et les résultats obtenus sont présentés dans le **Chapitre 4**.

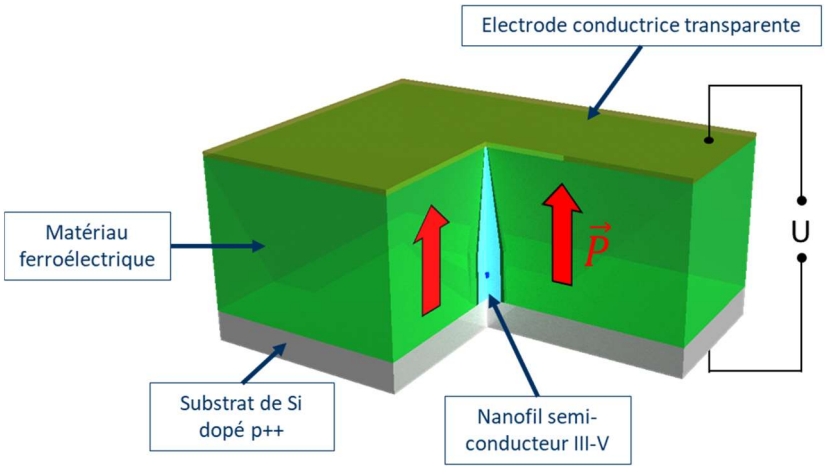


Figure 1.15 *: Hétérostructure hybride combinant nanofils semi-conducteur III-V et un matériau ferroélectrique pour la modulation des propriétés optiques.*

1.3 - Structure complexe avec un matériau à changement de phase

Avec la même approche que pour les matériaux ferroélectriques, les matériaux à changement de phases (appelé MCP) peuvent parfaitement s'inscrire dans l'objectif de cette thèse. Cette partie va s'intéresser premièrement aux caractéristiques générales des MCP (**Partie 1.3.1**) puis à des applications pour la modulation des propriétés optiques de dispositifs (**Partie 1.3.2**).

1.3.1 - Matériau à changement de phase : caractéristiques générales

La principale caractéristique des MCP est leur capacité à changer de phases cristallines de manière rapides et réversibles entre deux ou plusieurs phases stables avec des propriétés optoélectroniques distinctes [Wuttig, 2012], [Noé, 2018]. Ce changement de phase présente différentes variations de propriétés telles que la résistivité électrique, d'indice optique ou encore l'énergie de bande interdite et peut être activé par un stimulus thermique, électrique ou optique.

Les MCP ont été découverts, pour la première fois, par A. T. Waterman en 1917 [Waterman, 1917] avec des travaux sur de matériaux chalcogénures. Ce sont des matériaux composés d'au moins un élément chalcogène (souffre (S), sélénium (Se), tellure (Te), …) du tableau périodique des éléments. Il a démontré que ces matériaux pouvaient se présenter sous deux états différents : une phase α avec une résistivité électrique élevée et une phase β avec une faible résistivité. Ainsi que le changement de phase entre ces deux états pouvait être réalisé par effet Joule d'une excitation électrique ou avec l'injection de photons pour une activation optique. En 1973, S. R. Ovshinsky [Ovshinsky, 1973] a démontré l'effet mémoire des MCP ainsi que leur potentiel pour des applications avec cet effet, il a aussi pu observer la transition de phase de l'état amorphe à cristallin ainsi que sa réversibilité avec un stimulus électrique et/ou optique.

Les MCP sont, généralement, composés d'éléments chalcogènes associés à d'autres éléments chimiques tels que le germanium (Ge), l'antimoine (Sb),… avec différentes proportions. Le matériau est initialement en phase amorphe, pour le cristalliser, une impulsion électrique ou optique est nécessaire pour chauffer le matériau au-delà de sa température de cristallisation (notée T_c). Il est aussi tout à fait possible de réaliser un recuit thermique du matériau à T_c ou plus. Cette opération dure le temps nécessaire permettant l'organisation atomique du matériau et donc de sa cristallisation.

Pour revenir à l'état amorphe depuis l'état cristallisé, le MCP doit être chauffé par quelconque stimulus au-dessus de sa température de fusion (notée T_f). Par la suite, le matériau est très rapidement refroidi afin de maintenir les atomes désordonnés, dans l'état amorphe. Ces températures, T_c et T_f, sont caractéristiques à chaque MCP et dépendent de la composition chimique du matériau. Il en est de même pour les propriétés électriques et optiques des MCP. Les MCP sont des non-volatiles, ce qui signifie qu'après l'étape de cristallisation, le matériau restera cristallin à température ambiante. Actuellement, les dispositifs utilisent des MCP ayant un changement de phase rapide et réversible entre les phases amorphes et cristallines et cela nécessite des impulsions électriques ou optiques [Gawelda, 2011], [Liu, 2012] car utiliser le recuit thermique ne permet pas de refroidir assez rapidement.

1.3.2 - Applications pour la modulation des propriétés optiques à l'aide de matériaux à changement de phase

La différence entre les propriétés des phases individuelles, la capacité à passer rapidement d'une phase à l'autre et la stabilité de chaque phase individuelle sont toutes des caractéristiques qui permettent aux MCP de susciter de l'intérêt. En effet, grâce à ces propriétés, les MCP ont su trouver leur place avec un très large panel d'applications notamment dans les domaines de l'électronique avec des mémoires à changement de phase [Wong, 2010], récupération d'énergie photovoltaïque [Atkin, 2015], mais aussi pour réduire la consommation énergétique et augmenter le confort d'isolation thermique des bâtiments [Baetens, 2010].

Parmi les propriétés optiques et leur modulation, des dispositifs reconfigurables dans le domaine optique ont été réalisés. Ainsi, dans le domaine optique infrarouge, des méta-commutateurs optiques à base de MCP ont été démontré [Gholipour, 2013]. Une autre étude a démontré l'efficacité de dispositifs photoniques multifonctionnels et reconfigurables utilisant un MCP [Wang, 2015]. Le dispositif proposé est une couche de $Ge_2Sb_2Te_5$ (noté GST) entre deux couches protectrices de Zn-SiO_2 déposé sur un substrat de verre. Les auteurs ont démontré que ce dispositif peut être utilisé des applications de dispositifs de focalisation à multiplexage de longueur d'onde planaire. Mais aussi la possibilité d'utiliser les MCP comme plate-forme polyvalente pour la réalisation de dispositifs optiques reconfigurables contrôlés par activation laser. Cette technologie ouvre une nouvelle voie pour la réalisation de dispositifs optiques multifonctionnels tels que les réseaux de diffraction dynamique pour la spectroscopie et le multiplexage en longueur d'onde, surfaces commutables avec sélectivité fréquentielle, réflecteurs, diffuseurs mais surtout pour la modulation de lumière reconfigurables non volatiles.

Les MCP ont aussi des propriétés mécaniques intéressantes. En effet, lors de la transition de phase, le volume des MCP est modifié [Humam, 2014], [Liao, 2017], [Wu, 2021]. Cette modification

de volume peut permettre de contraindre des structures et ainsi avoir des applications en l'opto-mécanique [Zhou, 2016]. Une grande modification de volume couplée à un module d'Young élevé permettrait de contraindre des structures pour la modulation de leurs propriétés. Cependant, aucune publication au sujet de la modulation de propriétés optiques de matériaux semi-conducteurs et encore moins de nanofils avec des MCP n'existe à ce jour.

Mais, en 2019, reposant sur le principe de contraintes mécaniques par transitions de phase, un décalage de 60 meV de l'émission d'une boîte quantique d'InAs a été observé [Grim, 2019]. Les contraintes sont appliquées par la réduction du volume, lors de la transition de phase amorphe – cristalline, d'une couche d'oxyde d'hafnium (HfO_2) déposée sur un guide d'onde de GaAs. C'est la première étude portant sur l'accordabilité en longueurs d'onde par des contraintes induites lors d'une transition de phase. Avec la géométrie nanofil, par exemple, la démonstration de la modulation par contraintes d'un nanofil avec une boîte quantique avec le dépôt d'une coquille diélectrique a permis une grande accordabilité. En contrôlant les conditions de dépôt d'une coquille de SiO_2 autour d'un nanofil à boîte quantique d'InAsP/InP(BQ), la modulation de l'émission mesurée à atteint 200 meV [Bavinck, 2012]. Cependant, ces travaux ne permettent pas le contrôle *in situ* de l'émission des boîtes quantiques, encore moins d'un nanofil unique et le processus est uniquement réversible par retrait de la couche d'oxyde.

1.3.3 - Structure complexe pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V

La stratégie proposée pour la modulation des propriétés optiques de nanofils semi-conducteur III-V est d'encapsuler ces nanofils dans une membrane de matériau PCM. L'objectif est d'utiliser la déformation du PCM induite par le changement de phase pour contraindre le nanofil semi-conducteur. L'état de cristallisation partielle et donc de déformation partielle permettrait une accordabilité « fine » en longueur d'onde. Des études sur des couches de matériaux GST ont permis d'obtenir 8 états non-volatiles composés de différents rapports de surface entre les régions cristallines et amorphes [Ríos, 2015]. Plus récemment, dans le laboratoire, 35 états distincts à partir de la cristallisation intermédiaire du GST ont pu être observés [Cueff, 2021].

Par rapport aux travaux présentés dans la partie précédente et aux matériaux utilisés, les MCP ont de nombreux avantages pour la modulation, par contraintes mécaniques, de l'émission de nanofils semi-conducteur. Parmi ces avantages, la transition de phase avec la réduction de volume, les basses températures de cristallisation et d'amorphisation permettant la réversibilité du dispositif sans dégradation des nanofils ou encore les transitions locales réalisées avec impulsions laser sont des propriétés clés.

Ainsi, l'utilisation d'un PCM pour l'encapsulation de nanofils devra répondre à des critères tels que les transitions de phases réalisables avec un laser, pas d'absorption du MCP aux longueurs d'ondes d'émission du nanofils, faible variation de l'indice optique lors du changement de phase, le transfert de contraintes du MCP à la boîte quantique doit être efficace : avoir un module d'Young élevé et une grande modification de volume sont des critères nécessaires.

Actuellement, le développement de nouveaux MCP et l'optimisation de ceux déjà existants, ainsi que l'amélioration des techniques de fabrications sont des domaines très actifs et importants de recherche. Parmi ces nouveaux matériaux, le Sb_2S_3 a un fort potentiel pour des applications optiques, plus particulièrement en nanophotonique [Dong, 2019] et dans les circuits photoniques intégrés [Delaney, 2020]. L'état de l'art de ce matériau ainsi que ces propriétés comparées à d'autres MCP seront présentés dans le **Chapitre 5**, **Partie 5.2**. Ce chapitre constitue un travail préliminaire et exploratoire dans ce domaine.

1.4 - Références

[Abouzaid, 2021] O. Abouzaid ; Croissance par MOCVD et propriétés des boites quantiques InAs/GaAs sur substrats GaAs et Si ; Université Grenoble Alpes (2021)

[Aghaeimeibodi, 2019] S. Aghaeimeibodi, C.-M. Lee, M. Atabey Buyukkaya,1 C. J. K. Richardson, and E. Waks ; Large stark tuning of InAs/InP quantum dots ; Applied Physics Letters, 114, 071105 (2019)

[Ahtapodov, 2012] L. Ahtapodov, J. Todorovic, P. Olk, T. Mjåland, P. Slåttnes, D. L. Dheeraj, A. T. J. van Helvoort, B.- O. Fimland, and H. Weman ; A story told by a single nanowire: Optical properties of wurtzite GaAs ; Nano letters, 12, 6090 (2012)

[Akiyama, 2010] T. Akiyama, T. Yamashita, K. Nakamura, and T. Ito ; Band alignment tuning in twinplane superlattices of semiconductor nanowires ; Nano letters, 10, 4614 (2010)

[Algra, 2008] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L.-F. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers ; Twinning superlattices in indium phosphide nanowires ; Nature 456, 369 (2008)

[Arakawa, 1982] Y. Arakawa, and H. Sakaki ; Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current ; Applied Physics Letters, 40, 11, 939 (1982)

[Ashroft, 1976] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin ; Solid State Physics, Philadelphia : Saunders College (1976)

[Atkin, 2015] P. Atkin, and M. M. Farid ; Improving the efficiency of photovoltaic cells using PCM infused graphite and aluminium fins ; Solar Energy, 114, 217 (2015)

[Baetens, 2010] R. Baetens, B.P. Jelle, and A. Gustavsen ; Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review ; Energy and buildings, 42, 1361 (2010)

[Badada, 2015] B. H. Badada, T. Shi, H. E. Jackson, L. M. Smith, C. Zheng, J. Etheridge, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish ; Quantum Confined Stark Effect in a GaAs/AlGaAs Nanowire Quantum Well Tube Device: Probing Exciton Localization ; Nano Letters, 15, 12, 7847 (2015)

[Bao, 2006] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, and Z. F. Ren ; Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode ; Nano letters, 6, 8, 1719 (2006)

[Bao, 2008] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, and L. Samuelson ; Optical properties of rotationally twinned InP nanowire hétérostructures ; Nano letters, 8, 836 (2008)

[Bavinck, 2012] M. B. 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 (2012)

[Becdelievre, 2017] J. Becdelievre ; Etudes des propriétés électriques et mécaniques de nanofils de GaAs : vers une modulation du transport par effet piézoélectrique ou ferroélectrique ; Ecole Centrale de Lyon (2017)

[Bennet, 2010] A. J. Bennett, R. B. Patel, J. Skiba-Szymanska, C. A. Nicoll, I. Farrer, D. A. Ritchie, and A. J. Shields ; Giant Stark effect in the emission of single semiconductor quantum dots ; Applied Physics Letters, 97, 31104 (2010)

[Bertness, 1994] K. A. Bertness, S. R. Kurtz, D. J. Friedman, A. E. Kibbler, C. Kramer, and J. M. Olson ; 29.5% - efficient GaInP/GaAs tandem solar cells ; Applied Physics Letters, 65, 8, 989 (1994)

[Bessolov, 1998] V. N. Bessolov, and M. V. Lebedev ; Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces ; Semiconductors, 32, 1141 (1998)

[Borgström, 2005] M. T. Borgström, V. Zwiller, E. Müller, and A. Imamoglu ; Optically bright quantum dots in single nanowires ; Nano letters, 5, 7, 1439 (2005)

[Brunner, 2002] K. Brunner ; Si/Ge nanostructures ; Reports on Progress in Physics, 65, 1, 27 (2002)

[Brus, 1984] L. E. Brus ; Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state ; The Journal of Chemical Physics, 80, 9, 4403 (1984)

[Caro Bayo, 2013] M. A Caro Bayo ; Theory of elasticity and electric polarization effects in the group-III nitrides ; University College Cork (2013)

[Caroff, 2011] P. Caroff, J. Bolinsson, and J. Johansson ; Crystal phases in III-V nanowires: From random toward engineered polytypism ; IEEE Journal of selected topics in quantum electronics,17, 829 (2011)

[Chan, 2008] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. Feng Zhang, R. A. Huggins, and Y0 Cui ; High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires ; Nature nanotechnology, 3, 1, 31 (2008)

[Chen, 2016] Y. Chen, I. E. Zadeh, K. D. Jöns, A. Fognini, M. E. Reimer, J. Zhang, D. Dalacu, P. J. Poole, F. Ding,, V. Zwiller, and O. G. Schmidt ; Controlling the exciton energy of a nanowire quantum dot by strain fields ; Applied Physics Letters, 108, 182103 (2016)

[Christesen, 2012] J. D. Christesen, X. Zhang, C. W. Pinion, T. A. Celano, C. J. Flynn, and J. F. Cahoon ; Design principles for photovoltaic devices based on Si nanowires with axial or radial p–n junctions ; Nano letters, 12, 6024 (2012)

[Claudon, 2013] J. Claudon, N. Gregersen, P. Lalanne, and J. M. Gérard ; Harnessing light with photonic nanowires: Fundamentals and applications to quantum optics ; ChemPhysChem, 14, 2393 (2013)

[Conache, 2009] G. Conache, S. M. Gray, A. Ribayrol, L. E. Fröberg, L. Samuelson, H. Pettersson, and L. Montelius ; Friction Measurements of InAs Nanowires on Silicon Nitride by AFM Manipulation ; Nano Micro Small, 5, 2, 203 (2009)

[Cotal, 2009] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, and N. Karam ; III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics ; Energy and Environmental Science, 2, 2, 174 (2009)

[Cueff, 2021] S. Cueff, A. Taute, A. Bourgade, J. Lumeau, S. Monfray, Q. Song, P. Genevet, B. Devif, X. Letartre, and L. Berguiga ; Reconfigurable Flat Optics with Programmable Reflection Amplitude Using Lithography-Free Phase-Change Material Ultra-Thin Films ; Advanced Optical Materials, 9, 2, 2001291(2021)

[Cui, 2001] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber ; Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species ; Science, 293, 5533, 1289 (2001)

[Cui, 2003] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber ; High performance silicon nanowire field effect transistors ; Nano letters, 3, 2, 149 (2003)

[Damjanovic, 1998] D. Damjanovic ; Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics ; Reports on Progress in Physics, 61, 9, 1267 (1998)

[Darbandi, 2016] A. Darbandi, and S. P. Watkins ; Measurement of minority carrier diffusion lengths in GaAs nanowires by a nanoprobe technique ; Journal of Applied Physics, 120, 014301 (2016)

[Delaney, 2020] M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, D. W. Hewak, and O. L. Muskens ; A New Family of Ultralow Loss Reversible Phase-Change Materials for Photonic Integrated Circuits: Sb2S3 and Sb2Se3 ; Advanced Functional Materials, 30, 36, 2002447 (2020)

[Ding, 2010] F. Ding, R. Singh, J. D. Plumhof, T. Zander, V. Krapek, Y. H. Chen, M. Benyoucef, V. Zwiller, K. Dörr, G. Bester, 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, 067405 (2010)

[Dong, 2019] W. Dong, H. Liu, J. K. Behera, L. Lu, R. J. H. Ng, K. V. Sreekanth, X. Zhou, J. K. W. Yang, and R. E. Simpson ; Wide Bandgap Phase Change Material Tuned Visible Photonics Advanced Functional Materials, 29, 6, 1806181 (2019)

[Dursap, 2020] T. Dursap, M. Vettori, A. Danescu, C. Botella, P. Regreny, G. Patriarche, M. Gendry and J. Penuelas ; Crystal phase engineering of self-catalyzed GaAs nanowires using RHEED diagram ; Nanoscale Advances, 2, 2127 (2020)

[Dursap, 2021] T. Dursap, M. Vettori, C. Botella, P. Regreny, N. Blanchard, M. Gendry, N. Chauvin, M. Bugnet, A. Danescu and J. Penuelas ; Wurtzite phase control for self-assisted GaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy ; Nanotechnology, 32, 15, 155602 (2021)

[Ekimov, 1993] A. I. Ekimov, A. Efros, A. Onushchehko ; Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals ; Solid State Communications, 56, 11, 921 (1993)

[Ellis, 2018] D. J. P. Ellis, A. J. Bennett, C. Dangel, J. P. Lee, J. P. Griffiths, T. A. Mitchell, T. K. Paraiso, P. Spencer, D. A. Ritchie, and A. J. Shields ; Independent indistinguishable quantum light sources on a reconfigurable photonic integrated circuit ; Applied Physics Letters, 112, 211104 (2018)

[Fei, 2009] P. Fei, P. –H. Yeh, J. Zhou, S. Xu, Y. Gao, J. Song, Y. Gu, Y. Huang, and Z. L. Wang ; Piezoelectric potential gated field-effect transistor based on a free-standing ZnO wire ; Nano letters, 9, 10, 3435 (2009)

[Fickenscher, 2013] M. Fickenscher, T. Shi, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, C. Zheng, P. Miller, J. Etheridge, B. M. Wong, Q. Gao, S. Deshpande, H. H. Tan, and C. Jagadish ; Optical, structural, and numerical investigations of GaAs/AlGaAs core–multishell nanowire quantum well tubes ; Nano letters, 13, 3, 1016 (2013)

[Garnett, 2009] E. C. Garnett, Y.- C. Tseng, D. R. Khanal, J. Wu, J. Bokor, and P. Yang ; Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance–voltage measurements ; Nature nanotechnology, 4, 5, 311 (2009)

[Gawelda, 2011] W. Gawelda, J. Siegel, C. Afonso, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, and C. Wiemer ; Dynamics of laser-induced phase switching in GeTe films ; Journal of Applied Physics, 109, 12, 123102 (2011)

[Gholipour, 2013] B. Gholipour, J. Zhang, K. F. MacDonald, D. W. Hewak, and N. I. Zheludev; An all-optical, non-volatile, bidirectional, phase-change meta-switch ; Advanced Materials, 25, 22, 3050 (2013)

[Gil-Santos, 2010] E. Gil-Santos, D. Ramos, J. Martínez, M. Fernández-Regúlez, R. García, Á. San Paulo, M. Calleja, and J. Tamayo ; Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires ; Nature nanotechnology, 5, 9, 641 (2010)

[Goldberger, 2006] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang ; Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors ; Nano letters, 6, 5, 973 (2006)

[Gordon, 2016] S. Gordon, M. Yacob, J. P. Reithmaier, M. Benyoucef, and A. Zrenner ; Coherent photocurrent spectroscopy of single InP-based quantum dots in the telecom band at 1.5 µm ; Applied Physics B, 122, 37, 7 (2016)

[Gregersen, 2008] N. Gregersen, T. R. Nielsen, J. Claudon, J. Gérard, and J. Mørk ; Controlling the emission profile of a nanowire with a conical taper ; Optics Letters, 33, 1693 (2008)

[Grim, 2019] J. Q. Grim, A. S. Bracker, M. Zalalutdinov, S. G. Carter, A. C. Kozen, M. Kim, C. S. Kim, J. T. Mlack, M. Yakes, B. Lee, and D. Gammon ; Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance ; Nature Materials, 18, 9, 963 (2019)

[Haraguchi, 1992] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa ; GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals ; Applied Physics Letters, 60, 6, 745 (1992)

[Heo, 2011] J. Heo, W. Guo, and P. Bhattacharya ; Monolithic single GaN nanowire laser with photonic crystal microcavity on silicon ; Applied Physics Letters, 98, 2, 021110 (2011)

[Hu, 2010] L. Hu, H. S. Kim, J.- Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui ; Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes ; ACS nano, 4, 5, 2955 (2010)

[Huang, 2009] H. Huang, X. Ren, X. Ye, J. Guo, Q. Wang, Y. Yang, S. Cai, and Y. Huang ; Growth of stacking-faults-free zinc blende GaAs nanowires on Si substrate by using AlGaAs/GaAs buffer layers ; Nano letters, 10, 1, 64 (2009)

[Huang, 2017] H. Huang, R. Trotta, Y. Huo, T. Lettner, J. S. Wildmann, J. Martín-Sánchez, D. Huber, M. Reindl, J. Zhang, E. Zallo, O. G. Schmidt, A. Rastelli ; Electrically-pumped wavelength-tunable GaAs quantum dots interfaced with rubidium atoms ; ACS Photonics, 4, 4, 868 (2017)

[Humam, 2014] N. S. B. Humam, Y. Sato, M. Takahashi, S. Kanazawa, N. Tsumori, P. Regreny, M. Gendry, and T. Saiki ; Redshifted and blueshifted photoluminescence emission of InAs/InP quantum dots upon amorphization of phase change material ; Optics Express, 22, 12, 14830 (2014)

[Ihn, 2006] S. G. Ihn, and J. I. Song ; GaAs nanowires on Si substrates grown by solid source molecular beam epitaxy ; Applied Physics Letters, 89, 053106 (2006)

[Jaffal, 2019] A. Jaffal, W. Redjem, P. Regreny, H. S. Nguyen, S. Cueff, X. Letartre, G. Patriarche, E. Rousseau, G. Cassabois, M. Gendry, and N. Chauvin ; InAs quantum dot in a needlelike tapered InP nanowire: a telecom band single photon source monolithically grown on silicon ; Nanoscale, 11, 21847 (2019)

[Jaffal, 2020 a] A. Jaffal ; Single photon sources emitting in the telecom band based on III-V nanowires monolithically grown on silicon ; INSA de Lyon (2020)

[Jaffal, 2020 b] A. Jaffal, P. Regreny, G. Patriarche, N. Chauvin, and M. Gendry ; Density-controlled growth of vertical InP nanowires on Si(111) substrates ; Nanotechnology, 31, 354003 (2020)

[Joyce, 2010] H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish ; Phase perfection in zinc blende and wurtzite III−V nanowires using basic growth parameters ; Nano letters 10, 908 (2010)

[Kim, 2004] H.- M. Kim, Y.- H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, and K. S Chung ; High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays ; Nano letters, 4, 6, 1059 (2004)

[Klingshirn, 2012] C. F. Klingshirn ; Semiconductor optics, 4th edition ; Springer (2012)

[Koguchi, 1992] M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruman and T. Katsuyama ; Crystal structure change of GaAs and InAs whiskers from zinc-blende to wurtzite type ; Japanese Journal of Applied Physics, 31, 2061 (1992)

[Korlacki, 2011] R. Korlacki, R. F. Saraf, and S. Ducharme ; Electrical control of photoluminescence wavelength from semiconductor quantum dots in a ferroelectric polymer matrix ; Applied Physics Letters 99, 153112 (2011)

[Kremer, 2014] P. E. Kremer, A. C. Dada, P. Kumar, Y. Ma, S. Kumar, E. Clarke, and B. D. Gerardot ; Strain-tunable quantum dot embedded in a nanowire antenna ; Physical Review B, 90, 201408 (2014)

[Kumar, 2011] S. Kumar, R. Trotta, E. Zallo, J. D. Plumhof, P. Atkinson, A. Rastelli, and O. G. Schmidt ; Strain-induced tuning of the emission wavelength of high quality GaAs/AlGaAs quantum dots in the spectral range of the 87Rb D2 lines ; Applied Physics Letters, 99, 161118 (2011)

[Lee, 1987] J. W. Lee, H. Shichijo, H. L. Tsai, and R. J. Matyi ; Defect reduction by thermal annealing of GaAs layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrates ; Applied Physics Letters, 50, 1, 31 (1987)

[Lehmann, 2013] S. Lehmann, J. Wallentin, D. Jacobsson, K. Deppert, and K. A. Dick ; A general approach for sharp crystal phase switching in InAs, GaAs, InP, and GaP nanowires using only group V flow ; Nano letters 13, 4099 (2013)

[Liao, 2009] L. Liao, H. J. Fan, B. Yan, Z. Zhang, L. L. Chen, B. S. Li, G. Z. Xing, Z. X. Shen, T. Wu, X. W. Sun, J. Wang, and T. Yu ; Ferroelectric transistors with nanowire channel : toward nonvolatile memory applications ; Acs Nano, 3, 3, 700 (2009)

[Liao, 2017] F. Liao, Z. Yan, W Liang, G Yao, Z. Huang, M. Gao, T. Pan, Y. Zhang, X. Feng, Y. Lin ; Tuning the metal-insulator transition of vanadium dioxide thin films using a stretchable structure ; Journal of Alloys and Compounds, 705, 468 (2017)

[Lines, 2001] M. E. Lines, and A. M. Glass ; Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials ; Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, OUP Oxford (2001)

[Liu, 2012] Y. Liu, M. M. Aziz, A. Shalini, C. D. Wright, and R. J. Hicken ; Crystallization of Ge2Sb2Te5 films by amplified femtosecond optical pulses ; Journal of Applied Physics, 112, 12, 123526 (2012)

[Luxmoore, 2013] 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, 1239 (2013)

[Mauk, 1989] M. G. Mauk, S. Xu, D. J. Arent, R. P. Mertens, and G. Borghs ; Study of novel chemical surface passivation techniques on GaAs pn junction solar cells ; Applied Physics Letters, 54, 213 (1989)

[Michler, 2003] P. Michler ; Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts ; Springer Science & Business Media, 90 (2003)

[Mimura, 1980] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu ; A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-$Al_xGa_{1-x}As$ heterojunctions ; Japanese Journal of Applied Physics, 19, 5, 225 (1980)

[Mokkapati, 2009] S. Mokkapati, and C. Jagadish ; III-V compound SC for optoelectronic devices ; Materials Today, 12, 4, 22 (2009)

[Munsch, 2013] M. Munsch, N. S. Malik, E. Dupuy, A. Delga, J. Bleuse, J. M. Gérard, J. Claudon, N. Gregersen, and J. Mørk ; Dielectric GaAs antenna ensuring an efficient broadband coupling between an inas quantum dot and a gaussian optical beam ; Physical Review Letters, 110, 177402 (2013)

[Noé, 2018] P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, and J. Y. Raty ; Phase-Change Materials for Non-Volatile Memory Devices: From Technological Challenges to Materials Science Issues ; Semiconductor Science and Technology, Institute of Physics, 32 (2018)

[Ovshinsky, 1973] S. R. Ovshinsky, and H. Fritzsche ; Amorphous semiconductors for switching, memory, and imaging applications ; IEEE Transactions on Electron Devices, 20, 2, 91 (1973)

[Pankove, 1971] J. I. Pankove ; Optical Properties in Semiconductors ; Dover Publications (1971)

[Parkinson, 2007] P. Parkinson, J. Lloyd-Hughes, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, M. B. Johnston, and L. M. Herz ; Transient terahertz conductivity of GaAs nanowires ; Nano letters 7, 2162 (2007)

[Parkinson, 2009] P. Parkinson, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, X. Zhang, J. Zou, C. Jagadish, L. M. Herz, and M. B. Johnston ; Carrier lifetime and mobility enhancement in nearly defect-free core−shell nanowires measured using time-resolved terahertz spectroscopy ; Nano letters, 9, 3349 (2009)

[Patel, 2010] R. B. Patel, A. J. Bennett, I. Farrer, C. A. Nicoll, D. A. Ritchie, and A. J. Shields ; Tunable Indistinguishable Photons From Remote Quantum Dots ; Nature Photonics 4, 632 (2010)

[Peak, 2008] J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki ; MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)si substrate ; Physica Status Solidi Current Topic Solid State Physics, 5, 2740–2 (2008)

[Pemasiri, 2009] K. Pemasiri, M. Montazeri, R. Gass, L. M. Smith, H. E. Jackson, J. Yarrison-Rice, S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, X. Zhang, and J. Zou ; Carrier dynamics and quantum confinement in type II ZB-WZ InP nanowire homostructures ; Nano letters, 9, 2, 648 (2009)

[Petroff, 2001] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu ; Epitaxially self-assembled quantum dots ; Physics Today, 54, 5, 46 (2001)

[Petruzzella, 2015] M. Petruzzella, T. Xia, F. Pagliano, S. Birindelli, L. Midolo, Z. Zobenica, L. H. Li, E. H. Linfield, and A. Fiore ; Electrically driven quantum light emission in electromechanically tuneable photonic crystal cavities; Applied Physics Letters, 107, 141109 (2015)

[Pohl, 2013] U. W. Pohl ; Epitaxy of semiconductors: Introduction to physical principles ; Springer (2013)

[Poole, 2003] C. P. Poole Jr., and F. J. Owens ; Introduction to Nanotechnology ; John Wiley & Sons (2003)

[Ramanathan, 2013] S. Ramanathan, G. Petersen, K. Wijesundara, R. Thota, E. A. Stinaff, M. L. Kerfoot, M. Scheibner, A. S. Bracker, and D. Gammon ; Quantum-confined Stark effects in coupled InAs/GaAs quantum dots ; Applied Physics Letters, 102, 21, 213101 (2013)

[Reindl, 2017] M. Reindl, K. D. Jöns, D. Huber, C. Schimpf, Y. Huo, V. Zwiller, A. Rastelli, and R. Trotta Phonon-assisted two-photon interference from remote quantum emitters ; Nano Letters, 17, 4090 (2017)

[Ríos, 2015] C. Ríos, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C. D. Wright, H. Bhaskaran, and W. H. P. Pernice ; Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory ; Nature Photonics, 9, 725 (2015)

[Sakaki, 1985] H. Sakaki, Y. Arakawa, M. Nishioka, J. Yoshino, H. Okamoto, and N. Miura ; Light emission from zero-dimensional excitons—Photoluminescence from quantum wells in strong magnetic fields ; Applied Physics Letters, 46, 1, 83 (1985)

[Schmidt, 2020] M. Schmidt, M. V. Helversen, S. Fischbach, A. Kaganskiy, R. Schmidt, A. Schliwa, T. Heindel, S. Rodt, and S. Reitzenstein ; Deterministically fabricated spectrally-tunable quantum dot based single-photon source ; Optical Materials Express, 10, 1, 76 (2020)

[Seidl, 2006] S. Seidl, M. Kroner, A. Högele, K. Karrai, R. J. Warburton, A. Badolato, and P. M. Petroff ; Effect of uniaxial stress on excitons in a self-assembled quantum dot ; Applied Physics Letters, 88, 203113 (2006)

[Shockley, 1939] W. Shockley ; On the surface states associated with a periodic potential ; Physical Review, 56, 317 (1939)

[Smith, 2010] L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice, and C. Jagadish ; Insights into single semiconductor nanowire heterostructures using time-resolved photoluminescence ; Semiconductor science and technology, 25, 024010 (2010)

[Su, 2016] M. Su, Z. Yang, L. Liao, X. Zou, J. C. Ho, J. Wang, J. Wang, W. Hu, X. Xiao, C. Jiang, C. Liu, and T. Guo ; Side-Gated In2O3 Nanowire Ferroelectric FETs for High-Performance Nonvolatile Memory Applications ; Advanced Science, 3, 9, 1600078 (2016)

[Sze, 1968] S. M. Sze, and J. C. Irvin ; Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300K ; Solid-State Electronics, 11, 6, 599 (1968)

[Sze, 2006] S. M. Sze, K. K. and Ng ; Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition ; John Wiley and Sons (2006)

[Tajik, 2011] N. Tajik, Z. Peng, P. Kuyanov, and R. R. LaPierre ; Sulfur passivation and contact methods for GaAs nanowire solar cells ; Nanotechnology, 22, 225402 (2011)

[Thelander, 2011] C. Thelander, P. Caroff, S. Plissard, A. W. Dey, and K. A. Dick ; Effects of crystal phase mixing on the electrical properties of InAs nanowires ; Nano letters, 11, 2424 (2011)

[Varshni, 1967] Y. P. Varshni ; Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, ; Physica, 34, 149 (1967)

[Vegard, 1921] L. Vegard ; Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome ; Zeitschrift für Physik, 5, 17 (1921)

[Vurgaftman, 2001] 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, 5815 (2001)

[Wada, 1988] O. Wada ; Optoelectronic integration based on GaAs material ; Optical and Quantum Electronics, 20, 6, 441 (1988)

[Wan, 2004] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T.- H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin ; Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors ; Applied Physics Letters, 84, 18, 3654 (2004)

[Wang, 2001] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber ; Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires ; Science, 293, 5534, 1455 (2001)

[Wang, 2006] X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, and Z. L. Wang ; Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire ; Nano letters, 6, 12, 2768 (2006)

[Wang, 2007] Z. L. Wang ; Nanopiezotronics ; Advanced Materials, 19, 6, 889 (2007)

[Wang, 2012] Z. L. Wang ; From nanogenerators to piezotronics—a decade-long study of ZnO nanostructures ; MRS bulletin, 37, 9, 814 (2012)

[Wang, 2015] Q. Wang, E. T. F. Rogers, B. Gholipour, C.-M. Wang, G. Yuan, J. Teng, and N. I. Zheludev ; Optically reconfigurable metasurfaces and photonic devices based on phase change materials ; Nature Photonics, 10, 1, 60 (2015)

[Waterman, 1917] A. T. Waterman ; XXI. On the positive ionization from certain hot salts, together with some observations on the electrical properties of molybdenite at high temperatures ; The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Series 6, 33, 195 (1917)

[Wong, 2010] H. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, and K. E. Goodson ; Phase Change Memory ; Proceedings of the IEEE, 98, 12, 2201 (2010)

[Woo, 2008] R. L. Woo, R. Xiao, Y. Kobayashi, L. Gao, N. Goel, M. K. Hudait, T. E. Mallouk, and R. F. Hicks ; Effect of twinning on the photoluminescence and photoelectrochemical properties of indium phosphide nanowires grown on silicon (111) ; Nano letters, 8, 4664 (2008)

[Wu, 2016] J. Wu, A. Ramsay, A. Sanchez, Y. Zhang, D. Kim, F. Brossard, X. Hu, M. Benamara, M. E. Ware, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, M. Aagesen, Z. Wang, and H. Liu ; Defect-Free Self-Catalyzed GaAs/GaAsP Nanowire Quantum Dots Grown on Silicon Substrate ; Nano Letters, 16, 504 (2016)

[Wu, 2021] W. Wu, Y. Sun, X. Zhu, B. Shen, J. Zhai, and Z. Yue ; Physical properties and structure characteristics of titanium-modified antimony-selenium phase change thin film ; Applied Physics Letters, 118, 081903 (2021)

[Wuttig, 2012] M. Wuttig, and S. Raoux ; The Science and Technology of Phase Change Materials ; Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie, 638 (15), 2455 (2012)

[Xu, 2018] Q. Xu, X. Liu, B. Wan, Z. Yang, F. Li, J. Lu, G. Hu, C. Pan, and Z. L. Wang ; In2O3 Nanowire Field-Effect Transistors with Sub-60 mV/dec Subthreshold Swing Stemming from Negative Capacitance and Their Logic Applications ; ACS Nano, 12, 9, 9608 (2018)

[Yao, 2014] M. Yao, N. Huang, S. Cong, C.- Y. Chi, M. A. Seyedi, Y.- T. Lin, Y. Cao, M. L. Povinelli. P. D. Dapkus, and C. Zhou ; GaAs nanowire array solar cells with axial p–i–n junctions ; Nano letters, 14, 3293 (2014)

[Yablonovitch, 1987] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, and T. Gmitter ; Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces ; Applied Physics Letters, 51, 439 (1987)

[Yu, 2010] P. Y. Yu, and M. Cardona ; Fundamentals of semiconductors : Physics and materials properties, 4th edition ; Springer (2010)

[Zhang, 2009 a] J. Z. Zhang ; Optical Properties of Semiconductor Nanomaterials ; World Scientific (2009)

[Zhang, 2009 b] W. F. Zhang, Z. B. He, G. D. Yuan, J. S. Jie, L. B. Luo, X. J. Zhang, Z. H. Chen, C. S. Lee, W. J. Zhang, and S. T. Lee ; High-performance, fully transparent, and flexible zinc-doped indium oxide nanowire transistors ; Applied Physics Letters, 94, 12, 123103 (2009)

[Zheng, 2005] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber ; Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays ; Nature biotechnology, 23, 10, 1294 (2005)

[Zheng, 2016] D. Zheng, J. Wang, W. Hu, L. Liao, H. Fang, N. Guo, P. Wang, F. Gong, X. Wang, Z. Fan, X. Wu, X. Meng, X. Chen, and W. Lu ; When Nanowires Meet Ultrahigh Ferroelectric Field–High-Performance Full-Depleted Nanowire Photodetectors ; Nano Letters, 16, 4, 2548 (2016)

[Zhou, 2008] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang ; Flexible piezotronic strain sensor ; Nano letters, 8, 9, 3035 (2008)

[Zhou, 2016] X. Zhou, J. Kalikka, X. Ji, L. Wu, Z. Song, and R. E. Simpson ; Phase-Change Memory Materials by Design: A Strain Engineering Approach ; Advanced Materials, 28, 15, 3007 (2016)

Chapitre 2
Techniques et méthodes expérimentales

Contributions de Chapitre :

Croissances et calibrations par analyse RHEED : Henri-Gabriel GLORIÈS, Thomas DURSAP, **EDX et analyses** : Henri-Gabriel GLORIÈS, Matthieu BUGNET

2.1 - Introduction 44

2.2 - Equipements pour la croissance et le dépôt de matériaux 44

2.2.1 - Techniques de croissance de nanofils et principes de croissance épitaxiale 44
2.2.1.1 - Epitaxie par jets moléculaires : MBE (Molecular beam epitaxy) 47
2.2.1.2 - Diffraction RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 49
2.2.2 - Dépôt de matériaux 55
2.2.2.1 - Enduction centrifuge (Spin-coating) 55
2.2.2.2 - Pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering) 55
2.2.2.3 - Évaporation par faisceau d'électrons (e-beam evaporator) 57

2.3 - Equipements de caractérisation 58

2.3.1 - Caractérisations morphologiques et topographiques 58
2.3.1.1 - Microscope électronique à balayage (MEB) 58
2.3.1.2 - Profilométrie 59
2.3.1.3 - Microscope à force atomique (AFM) 59
2.3.2 - Caractérisations structurelles 61
2.3.2.1 - Microscope électronique à transmission (MET) avec mode d'analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX) 61
2.3.2.2 - Diffraction de rayons X (DRX) 63
2.3.3 - Caractérisation optique 64
2.3.3.1 - Photoluminescence (PL) 64
2.3.3.2 - Ellipsométrie 66
2.3.4 - Caractérisations ferroélectriques 67
2.3.4.1 - Microscopie à force piézoélectrique (PFM) 67
2.3.4.2 - Montage Sawyer-Tower pour mesure de cycle d'hystérésis 67

2.4 - Références 69

2.1 - Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des principales techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse. L'objectif est d'expliquer les fonctionnements des dispositifs expérimentaux utilisés et de comprendre les mécanismes physiques impliqués. Dans la suite, les techniques et méthodes expérimentales sont classées en deux catégories. La première (**Partie 2.2**) concerne la technique de croissance des nanofils et les méthodes de dépôts de matériaux ferroélectriques et matériaux à changement de phase. La deuxième (**Partie 2.3**) concerne les différentes techniques de caractérisations (caractérisations morphologiques et topographique, caractérisations structurelles, caractérisations optiques et ferroélectriques des propriétés des matériaux). Les théories permettant de comprendre le fonctionnement de ces techniques sont introduites, ainsi que certains problèmes et limites que l'on peut rencontrer lors de leurs utilisations.

2.2 - Equipements pour la croissance et le dépôt de matériaux

Cette partie concerne les équipements permettant la croissance des nanofils (**Partie 2.2.1**), en particulier la croissance par épitaxie par jets moléculaires. Ainsi que ceux permettant la réalisation d'un dispositif avec le dépôt de matériaux ferroélectriques, de matériaux à changement de phase et d'électrodes métalliques (**Partie 2.2.2**).

2.2.1 - Techniques de croissance de nanofils et principes de croissance épitaxiale

Il existe deux approches dans la communauté travaillant sur les dispositifs à nanofils pour la fabrication de ces structures.

La première est une approche appelée *top-down* où les nanofils sont obtenus à partir de matériaux massifs. Cette méthode consiste à réaliser une lithographie ou nano impression après dépôt d'un masque et procéder à une gravure sélective résultant en un contrôle précis de la taille et de la position des nanofils [Adelung, 2004], [Walavalkar, 2010]. Cette méthode reste néanmoins limitée lorsqu'il s'agit de passiver la surface des nanofils même si cette dernière reste très souvent utilisée. De plus, pour la réalisation d'hétérostructures et plus particulièrement avec boîtes quantiques, le contrôle du nombre et de la position des boîtes quantiques à l'intérieur des nanofils est aléatoire ou nécessite l'utilisation d'une lithographie par faisceau d'électrons *in situ*.

La deuxième approche pour réaliser des nanofils est une approche appelée *bottom-up*. Cette dernière imite la manière naturelle d'auto-assemblage des atomes. Les matériaux utilisés pour la croissance proviennent de sources et peuvent être utilisés sous différentes phases pour différentes techniques de croissance. Il est possible de faire croître des nanofils par voie chimique en solution liquide [Trentler, 1995] ou à l'aide d'un gaz [Morales, 1998].

La croissance d'un matériau cristallin peut être orientée sur une surface monocristalline, par exemple le Si(111) [Markov, 1995]. Cette technique se nomme « épitaxie ». Ce terme fut proposé en

1928 par le minéralogiste français M. L. Royer pour désigner l'assemblage naturel de deux espèces cristallines sans l'action d'un champ de force extérieure. Dans son livre, M. L. Royer présente cela de la manière suivante : « *Fréquemment les cristaux d'une espèce qui se déposent sur des cristaux d'espèces différentes s'accolent à eux dans une orientation constante ; [...]. Comme les accolements réguliers sont réalisés par un cristal qui, d'une part, s'est déposé sur un autre cristal et qui, d'autre part, a subi de la part de ce cristal support une orientation, le terme d'épitaxie (« επί » (epi) = sur ; « τάξις » (taxis) = arrangement, disposition, ordre) paraît convenir.* » [Royer, 1928]. La croissance épitaxiale désigne le processus ordonné où de fines couches de matériaux cristallins sont déposées sur un substrat cristallin. Les couches développées présentent ainsi une orientation bien définie induite par la structure cristalline du substrat.

Selon les éléments chimiques utilisés, la croissance épitaxiale peut être nommée différemment. On parlera d'homoépitaxie ou d'hétéroépitaxie lorsque les éléments chimiques du substrat et de la couche épitaxiée sont respectivement identiques ou différents. La croissance de couches minces en hétéroépixatie peut s'effectuer suivant trois principaux modes de croissance : Franck-van der Merwe, Volmer-Weber et Stranski-Krastanov (**Figure 2.1**) [Herman, 1996]. Le mode de croissance est déterminé en fonction de l'énergie du système. On identifiera l'énergie libre de surface du substrat γ_s, du matériau déposé γ_m, et de l'énergie d'interface γ_i :

- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i > 0$, les interactions entre le substrat et la couche en croissance sont plus fortes que les interactions latérales entre les atomes de la surcouche. Le mode de croissance est dit Franck-van der Merwe (**Figue 2.1 (a)**), également appelé mode de croissance 2D ou couche par couche. Il désigne un mode de croissance où de nouvelles couches atomiques ne sont nucléées qu'après la formation complète de celle sous-jacente.

- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i < 0$, les interactions entre les atomes déposés sont plus fortes qu'avec le substrat. alors il est énergétiquement plus favorable de créer des îlots 3D. Le mode de croissance est dit Volmer-Weber ou « îlot » (**Figure 2.1 (b)**). La croissance se fait par formation d'îlots 3D dès la première mono-couche. Ces îlots formés peuvent alors éventuellement fusionner, formant une seule couche épitaxiale.

- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i \approx 0$, la croissance se déroule suivant le mode Frank-van der Merwe jusqu'à une épaisseur critique, puis en îlots 3D. C'est un mode de croissance intermédiaire dit Stranski-Krastanov (**Figure 2.1 (c)**).

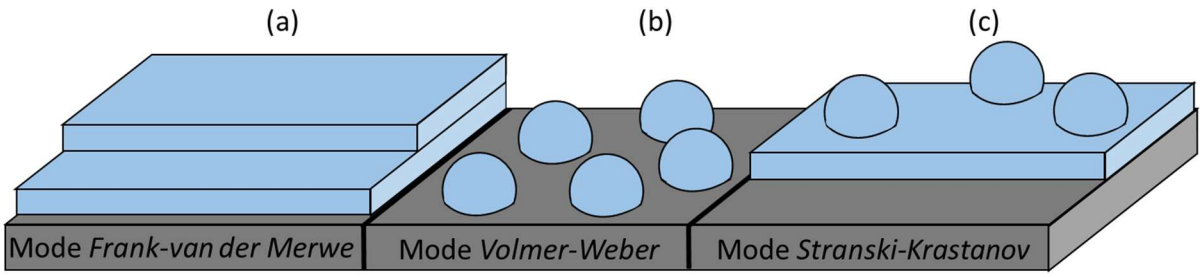


Figure 2.1 *: Représentation schématique et comparaison des trois modes thermodynamiques de croissance épitaxiale : mode Frank-van der Merwe (a), mode Volmer-Weber (b) et mode Stranski-Krastanov (c). Figure adaptée de [Chaumeton, 2015].*

Lors de la croissance épitaxiale, différents processus apparaissent à la surface afin que les atomes atteignant la surface du substrat puissent trouver un site favorable à leur incorporation. La mobilité des atomes est activée thermiquement par la température du substrat. Les mécanismes les plus élémentaires sont illustrés dans la **Figure 2.2**.

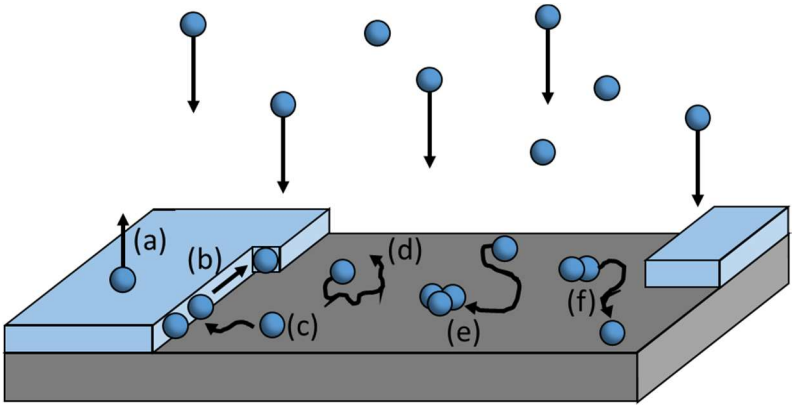


Figure 2.2 *: Schémas des mécanismes opérant lors d'une croissance épitaxiale en fonction de la température du substrat : désorption (a), incorporation sur les crans (b), incorporation sur les bords de marche (c), diffusion (d), nucléation (e) et dissociation (f). Figure adaptée de [Chaumeton, 2015].*

Les atomes ou molécules arrivant sur le substrat avec un flux incident F peuvent diffuser à sa surface (d) durant un temps τ sur une longueur de diffusion λ_d jusqu'à ce qu'il atteigne un bord de marche (c) ou constitue, avec d'autres atomes un noyau de taille supérieure ou égale à la taille du noyau critique (e), on parlera de nucléation. À haute température, ces noyaux vont se dissocier (f) car la taille du noyau critique augmente. Pour des températures trop élevées, les atomes se désorbent de la surface (a) et ceux en bord de marche vont diffuser le long de la marche et s'incorporer sur les crans (b). Ces mécanismes dépendent de la nature et de la température du substrat. Le processus de diffusion est gouverné par le coefficient de diffusion D_{at}. On notera la constante de diffusion liée à l'atome D_0, l'énergie nécessaire pour se déplacer sur la surface E_d, la constante de Boltzmann k_B, et la température du substrat T. Le coefficient de diffusion est défini par l'**Equation 2.1** suivante :

$$D_{at} = D_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \tag{2.1}$$

Ainsi, deux contributions majeures peuvent être identifiées comme ayant une forte influence sur le coefficient de diffusion D_{at}. En effet, une augmentation de la température du substrat T implique une augmentation du coefficient de diffusion, et par conséquent de la longueur de diffusion des atomes sur la surface. Au contraire, l'augmentation de l'énergie E_d conduit à la diminution de la longueur de diffusion des atomes. L'énergie E_d peut être augmentée en raison d'un défaut à la surface du substrat (par exemple avec la présence de dislocations ou de marches atomiques). Des calculs sur la thermodynamique des processus sont connus dans la littérature [Villain, 1995].

L'épitaxie est une méthode de croissance complexe avec beaucoup d'avantages. Les nanostructures produites par épitaxie présentent une structure cristalline orientée de manière identique à celle du substrat de croissance. Elles permettent d'offrir une précision de croissance à la monocouche près du contrôle de la structure ainsi qu'un positionnement précis des boîtes quantiques à l'intérieur des nanofils. La croissance par épitaxie permet de contrôler, la structure cristalline, la composition chimique,

la longueur, le diamètre ou encore la densité des nanofils [Björk, 2002], [Dick, 2010]. Typiquement, la croissance épitaxiale peut être réalisée par différentes techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD) et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE : *Molecular beam epitaxy*). Dans ce travail, la MBE est la technique de croissance utilisée pour synthétiser les nanofils. Le **Chapitre 3** s'intéressera aux mécanismes de la méthode de croissance appelée VLS (Vapeur-Liquide-Solide) ainsi qu'aux paramètres de contrôle, en particulier, à leur influence sur la morphologie et la structure des nanofils. La suite de cette partie va se concentrer sur la technique de croissance des nanofils par MBE ainsi qu'à la diffraction RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) permettant d'avoir un suivi *in situ* de la croissance.

2.2.1.1 - Epitaxie par jets moléculaires : MBE (Molecular beam epitaxy)

Comme présenté précédemment, la MBE est une technique de croissance reposant sur le dépôt d'atomes sur un substrat. L'ensemble est réalisé sous ultra-vide (UHV) et à une certaine température de substrat. Par cette technique, on peut synthétiser des matériaux tels que des semi-conducteurs, des métaux, des oxydes et réaliser des hétérostructures en contrôlant avec précision l'épaisseur déposée, la qualité cristalline et la composition chimique.

Les substrats cristallins utilisés pour la croissance épitaxiale sont fixés sur des disques de molybdène appelés « molyblocks », à l'aide de cavaliers de fixation en tungstène ou à l'aide d'indium fondu. Le molyblock avec le substrat est ensuite introduit dans le réacteur. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le réacteur d'épitaxie Riber R32 de la plateforme nanolyon a été utilisé. La **Figure 2.3** présente le schéma simplifié et une photo avec des annotations des différentes parties de ce réacteur MBE.

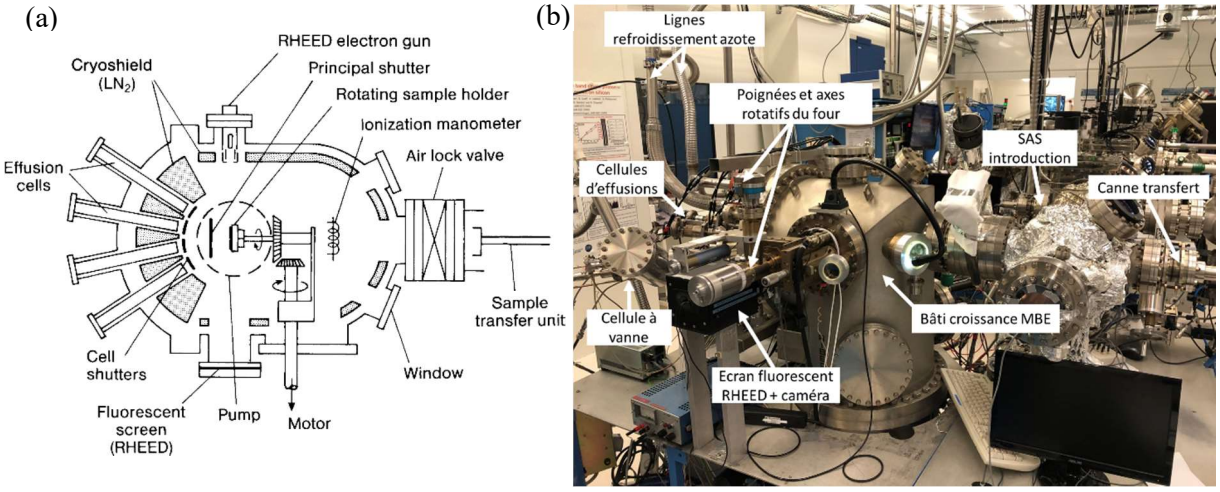


Figure 2.3 *: S*chéma simplifié en vue de dessus (a) et photo (b) du réacteur MBE Riber R32.

Le réacteur est constitué d'une chambre de croissance reliée à un sas d'introduction. Le molyblock est introduit via une canne de transfert, par le sas d'introduction, dans le réacteur. Il est ensuite placé sur le porte-échantillon, lui-même positionné sur un four radiatif. Le système « porte-échantillon – four » est mobile et permet d'être orienté suivant différentes positions : en position de transfert et en position de croissance. De plus, le porte-échantillon peut être mis en rotation afin d'homogénéiser les flux reçus par l'échantillon. La température du filament du four est régulée par un thermocouple situé sur le porte-

échantillon, derrière le molyblock. La lecture de la température de l'échantillon est obtenue grâce au thermocouple et à l'aide d'un pyromètre infrarouge *ex situ*. Le thermocouple n'étant pas en contact avec l'échantillon, la température mesurée est celle du four, il y a donc une différence de température entre les deux. La boucle de régulation du thermocouple du four est précise au dixième de degrés. Du fait de la distance entre l'échantillon et le four ainsi que l'échantillon soit en rotation lors du dépôt, la précision de la température à la surface de l'échantillon est précise au degré. En prenant en compte l'ensemble, la variation de la température en tout point de la surface de l'échantillon est estimée à 10°C pour un échantillon de 1 cm² entre la mesure au thermocouple et la température réelle. Pour la lecture au pyromètre, avec cette technique le substrat de Si est transparent en dessous de 400°C. Dans ces conditions, la température mesurée est celle du four. Au-delà de 400°C, on considère que le pyromètre à une précision de ± 5°C. En général, le pyromètre est étalonné avec les reconstructions de surface du Si, observées au RHEED, qui apparaissent ou disparaissent mais cela n'est pas toujours simple en fonction du manipulateur. Pour ce manuscrit, les températures données seront celles mesurées au thermocouple.

Le réacteur possède plusieurs cellules fournissant le flux d'atomes en phase vapeur nécessaire à la croissance épitaxiale et dirigées vers le porte-échantillon. En particulier, il dispose de cellules d'effusions (ou cellules de Knudsen) contenant les éléments chimiques, à savoir : trois cellules d'éléments III (indium, gallium, aluminium), une cellule d'élément IV (germanium), une cellule d'élément métallique (or) et également deux cellules d'éléments dopants (silicium, béryllium). Le flux d'élément est contrôlé en faisant varier la température à laquelle sont chauffées ces cellules d'effusion [Herman, 1996]. Le flux de vapeur noté J d'un élément chimique i atteignant une unité de surface par seconde du substrat peut être défini en fonction de la température de la cellule T_i et de la pression du flux p_i de ce même élément chimique (cette pression est également appelée *beam equivalent pressure* (BEP)) par l'équation suivante :

$$J_i = \frac{p_i}{\sqrt{M_i T_i}} \times \sqrt{\frac{N_A}{2k_B\pi}} \tag{2.2}$$

Avec M_i la masse atomique ou moléculaire de l'élément i, N_A le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann.

De plus, ce réacteur possède aussi, deux cellules « *cracker* » à vannes contenant des éléments V (arsenic, phosphore) dont le flux est contrôlé avec l'ouverture d'une vanne à température de cellule constante. Les températures des cellules d'effusion et des cellules « *cracker* » à vannes, tout comme la température du four, sont régulées à l'aide de contrôleurs PID et de thermocouples. L'ensemble des cellules dispose d'un cache permettant de masquer ou non le flux. L'ouverture/fermeture des caches et des vannes sont contrôlées numériquement via une interface développée par l'équipe technique du laboratoire sur LabVIEW. Pour les travaux présentés, l'ensemble des éléments III et V présents dans le bâti seront utilisés.

À l'intérieur du réacteur deux jauges de pression de type Bayard-Alpert permettent de mesurer la pression. Une jauge est dédiée à la mesure du flux des éléments arrivant sur l'échantillon tandis que la deuxième jauge mesure la pression à l'intérieur du bâti de croissance. Cette pression est de l'ordre de

10^{-9} à 10^{-11} Torr en l'absence de flux d'éléments. Les conditions UHV nécessaires à la croissance épitaxiale sont obtenues en utilisant des pompes turbomoléculaires ainsi que des pompes ioniques avec une sublimation de titane. Les plus basses pressions à 10^{-11} Torr sont atteintes grâce au panneau cryogénique, qui compose les parois du réacteur, refroidit à l'azote liquide.

Dans ce manuscrit, l'ensemble des croissances MBE ont été réalisées dans un environnement salle blanche (**Figure 2.4**). La majorité des croissances ont été réalisées avec le réacteur MBE R2 de Riber pour faire croître des échantillons sur des substrats de 1x1 cm² ou 1,5x1,5 cm² (**Figure 2.4 (a)**). Ce réacteur est connecté, sous UHV, à un autre réacteur MBE pour le dépôt et la croissance d'oxydes ainsi qu'à une chambre de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS : *X-Ray Photoelectron Spectrometry*) et une chambre de dépôt physique en phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*). Un autre réacteur MBE de type C21 de Riber a été utilisé, occasionnellement, pour les croissances d'échantillons sur des substrats de 2 pouces (**Figure 2.4 (b)**). Ce réacteur MBE est, quant à lui, connecté sous UHV à un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma avec un module à résonance cyclotron électronique (PECVD ECR : *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Electron Cyclotron Resonance*) et avec un module de dépôt de couche atomique (ALD : *Atomic Layer Deposition*).

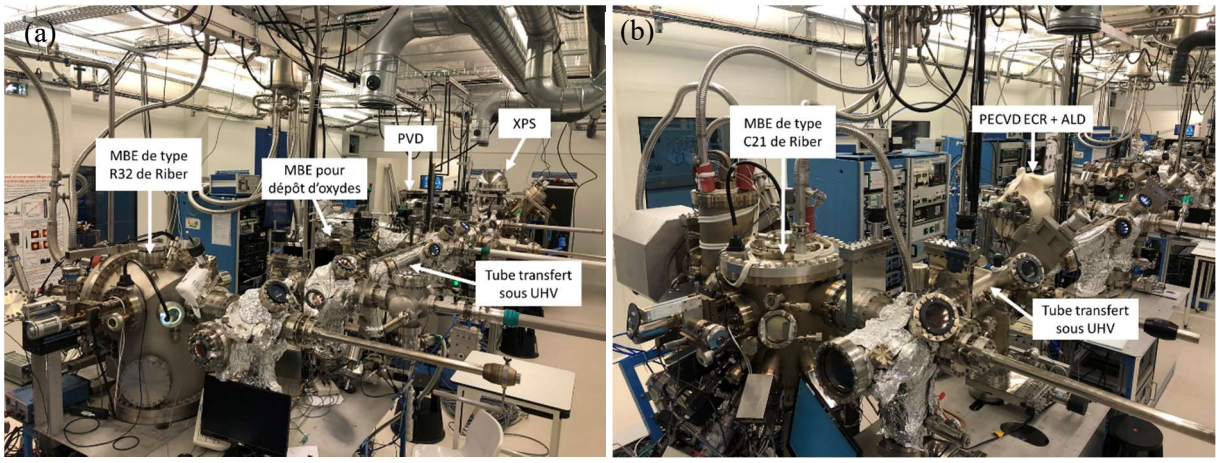


Figure 2.4 *: Photos des installations de la salle blanche montrant le réacteur R32 MBE connecté sous UHV à un réacteur à oxydes, à une chambre XPS et une chambre de dépôt PVD (a) et le réacteur C21 MBE connecté sous UHV au réacteur PECVD ECR + ALD (b).*

2.2.1.2 - Diffraction RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

Durant la croissance par MBE, une analyse par diffraction d'électrons à haute énergie (noté par la suite RHEED : *Reflection High Energy Electron Diffraction*) permet d'avoir des informations, *in situ*, sur l'état cristallographique de la surface de l'échantillon durant la croissance. Le RHEED est constitué d'un canon à électrons, positionné en incidence rasante (1° à 3°) par rapport à la surface de l'échantillon, les électrons à haute énergie (30 keV) vont diffracter au contact de la surface de l'échantillon puis le diagramme de diffraction est ensuite observé sur un écran fluorescent placé en face du canon à électrons, à l'opposé du bâti (**Figure 2.3**). Cet écran, couplé à une caméra, permet de visualiser en temps réel sur

un écran d'ordinateur, le diagramme de diffraction de la surface et donc de connaître son état cristallographique. Du fait du faible angle d'incidence du faisceau d'électrons, la profondeur sondée est relativement limitée. En effet, les informations du diagramme de diffraction sont obtenues à partir des premières monocouches (MC) de la surface uniquement.

Afin de comprendre le fonctionnement du RHEED, nous allons nous intéresser au cas idéal d'un échantillon avec une surface parfaitement lisse. Dans ce cas, le réseau cristallin est considéré comme étant une couche mince 2D. Le réseau réciproque de ce réseau cristallin, est un ensemble de bâtonnets infini 1D (nœud du réseau réciproque) parallèles à la normale de la surface dont la distance est inversement proportionnelle à la distance entre les atomes du réseau direct. La construction géométrique d'une sphère d'Ewald permet, d'identifier des points d'intersection entre cette sphère et le réseau réciproque (**Figure 2.5 (a)** et **(b)**). Ces intersections conduisent à la formation de *spots* qui sont projetés sur l'écran fluorescent du RHEED et disposés en demi-cercles superposés aux anneaux de Laue (**Figure 2.5 (c)**) [Hernandez-Calderon, 1983]. En réalité, la nature non monochromatique du faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon n'étant pas parfaitement lisse, les bâtonnets 1D du réseau réciproque ont une certaine épaisseur. Par conséquent, on observera des lignes au RHEED pour une surface 2D plutôt que de *spots*. Plus d'informations sur la théorie du RHEED, les conditions de diffractions, la sphère d'Ewald, les anneaux de Laue, […] sont détaillés dans l'ouvrage de Wolfgang Braun [Braun, 1999].

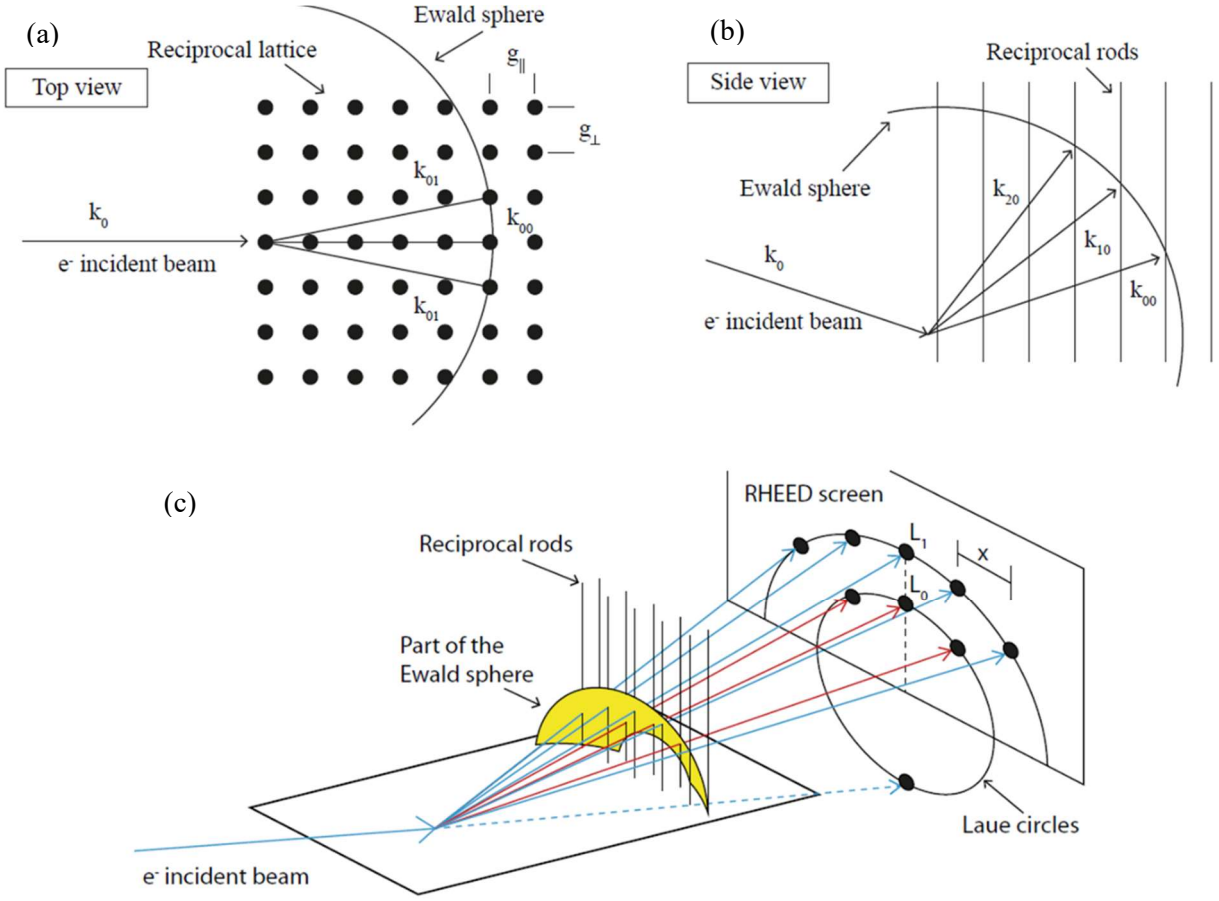


Figure 2.5 *: Géométrie de diffraction RHEED et construction de la sphère d'Ewald, d'après [Hernandez-Calderon, 1983].*

En plus d'avoir des informations *in situ* sur l'état cristallin de l'échantillon, le RHEED est un outil très important pour comprendre et contrôler les mécanismes de croissance. En effet, le RHEED peut être utilisé pour calibrer et mesurer la vitesse de formation de monocouches au cours de la croissance 2D à partir de l'évolution de l'intensité de la tâche spéculaire du diagramme de diffraction. On parlera alors d'oscillations RHEED. La **Figure 2.6 (a)** présente l'évolution de l'intensité de la tâche spéculaire RHEED en fonction du taux de recouvrement θ lors de la formation d'une nouvelle monocouche. Sur cette figure, une couche parfaitement lisse a un taux de recouvrement θ = 0. Lors du début de croissance d'une nouvelle monocouche, θ augmente et l'intensité de la tâche spéculaire diminue car une partie des électrons diffractés diffusent dans une direction différente. L'intensité de la tâche spéculaire est minimale lors un taux de recouvrement à 50 % (θ = 0,5). Puis, l'intensité réaugmente jusqu'à être maximale pour un taux de recouvrement de 100 % (θ = 1). La nouvelle monocouche est entièrement formée et la surface est de nouveau parfaitement lisse. Ainsi, avec les oscillations RHEED, la vitesse de croissance peut être mesurée en MC/s pendant la période des oscillations. L'équipe technique du laboratoire a développé une interface sur LabVIEW permettant de mesurer, au cours du temps, l'intensité d'une tâche RHEED à partir de données obtenues sur une caméra placée en face de l'écran fluorescent du RHEED. La courbe obtenue et présentée en **Figure 2.6 (b)** correspond aux oscillations RHEED de la croissance 2D de GaAs sur substrat GaAs (100). À partir des données obtenues, la vitesse de croissance du Ga est de 1,6 MC/s dans une atmosphère riche en As. Sur cette courbe, la diminution de l'intensité des oscillations au cours du temps est expliquée par le fait que la surface devient de plus en plus rugueuse. Pour la lisser de nouveau la surface, le dépôt de Ga doit être interrompu tout en laissant le substrat sous atmosphère d'As. De plus, l'intensité avant et après les oscillations RHEED n'est pas la même car le faisceau d'électrons n'est plus focalisé à la surface de l'échantillon en incidence rasante. Il faut donc refocaliser le faisceau après chaque mesure d'oscillations RHEED.

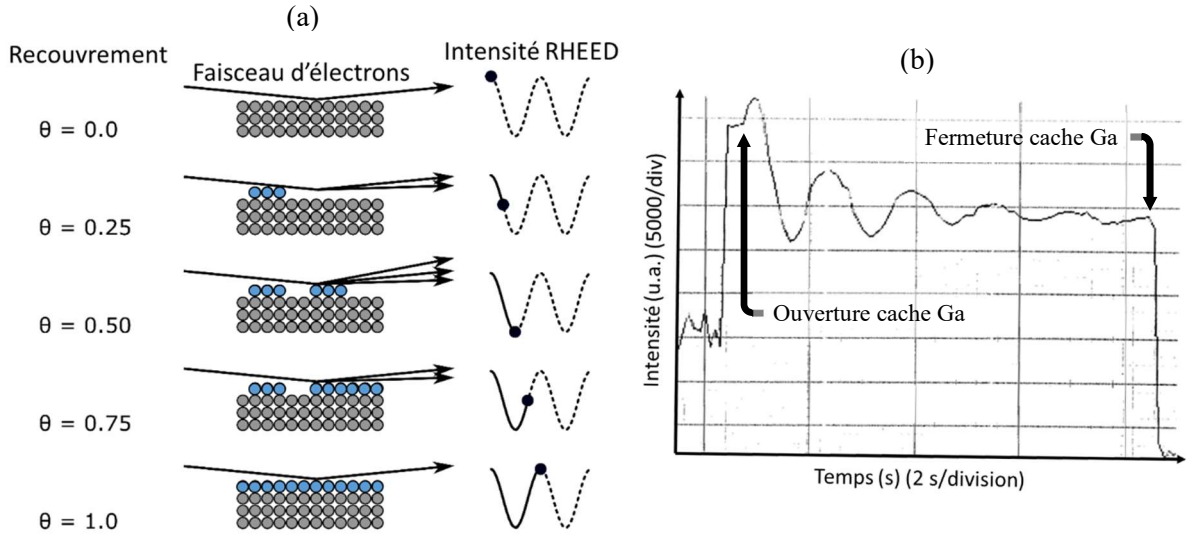


Figure 2.6 *: Evolution de l'intensité RHEED en fonction du taux de recouvrement lors de la formation d'une nouvelle monocouche (a). Graphique de données expérimentales d'oscillation RHEED lors de la calibration des cellules de Ga et As (b).*

La calibration par la mesure des flux et des vitesses de croissance des éléments III et V est une donnée indispensable pour la reproductibilité des résultats notamment pour la croissance d'hétérostructures avec des ternaires III-V. Dans cet objectif, les éléments III et V du bâti MBE doivent

être calibrés à partir des oscillations RHEED obtenues lors de la croissance 2D d'éléments III-V [Rudolph, 2011]. Cette opération a été réalisée régulièrement au cours de la thèse. À titre d'exemple, nous allons présenter le cas du GaAs.

Pour le GaAs, la calibration est réalisée sur substrat de GaAs (100). Le substrat est introduit dans le réacteur MBE puis chauffé lentement jusqu'à 570°C (thermocouple) correspondant à 600°C mesuré au pyromètre. Cela permet de désorber complètement la couche d'oxyde native à la surface. La désorption de l'oxygène est suivie à l'aide de l'analyse RHEED. Cette étape désorbe aussi du Ga et de l'As et augmente la rugosité de la surface. Les oscillations RHEED sont obtenues pour une surface parfaitement lisse et donc la croissance 2D d'un *buffer* est réalisée dans une atmosphère riche en As avec une vitesse de croissance de Ga lente à une température de substrat inférieure à 600°C au pyromètre pendant 1h. Pour mesurer la vitesse de croissance du GaAs (exprimée en MC/s) avec les oscillations RHEED, la croissance de couche 2D de GaAs est réalisée dans une atmosphère riche en As (à pression d'arsenic P_{As} fixée). On mesure plusieurs oscillations RHEED pour différentes températures de cellule de Ga que l'on augmente progressivement. Pour des températures trop élevées de Ga, l'augmentation de la vitesse de croissance du GaAs se stabilise car la croissance est limitée par le flux d'As, tous les atomes d'As s'incorporent dans la couche 2D de GaAs en formation [Rudolph, 2011]. Des données mesurées expérimentalement sont présentées dans la **Figure 2.7 (a)**. Ainsi, à chaque P_{As} correspond une vitesse de croissance 2D de GaAs saturée en MC/s. Il est possible de corréler les pressions des cellules à des vitesses de croissance mais aussi la température/ouverture de vanne des cellules à des pressions. À titre d'exemple, la **Figure 2.7 (b)** et **(c)** présentent les données obtenues sur la vitesse de croissance en fonction de P_{As} et de P_{As} en fonction de l'ouverture de vanne pour la cellule d'As. Des données pour les mêmes paramètres sont présentées pour le Ga dans la **Figure 2.7 (d)** et **(e)**. On peut observer par exemple, qu'une vitesse de dépôt d'As de 1 MC/s correspond à une pression $P_{As} = 2{,}8\times10^{-6}$ Torr soit 22% d'ouverture de vanne de la cellule d'As. Les courbes de cette figure peuvent être approximées par des courbes de tendance (courbes grises en pointillées sur la **Figure 2.7**). Pour les courbes de vitesse de croissance en fonction de la pression du flux, la courbe de tendance est une loi polynomiale (**Equation 2.2**) [Rudolph, 2011].

Pour les cellules à vanne, la courbe de tendance est une courbe linaire tandis que pour les cellules d'effusions, c'est une exponentielle de la loi d'Arrhenius [Rudolph, 2011]. Un travail réalisé durant la thèse a été de développer un programme qui, à partir des courbes de tendances corrèle entre eux les paramètres de vitesse de croissance, de pression et de température/ouverture de vanne pour l'ensemble des cellules du bâti MBE. Cela permet de déterminer, par exemple, la température de la cellule de Ga nécessaire pour avoir une vitesse de croissance souhaitée. Les valeurs d'entrées de ce programme sont modifiées après chaque calibrations.

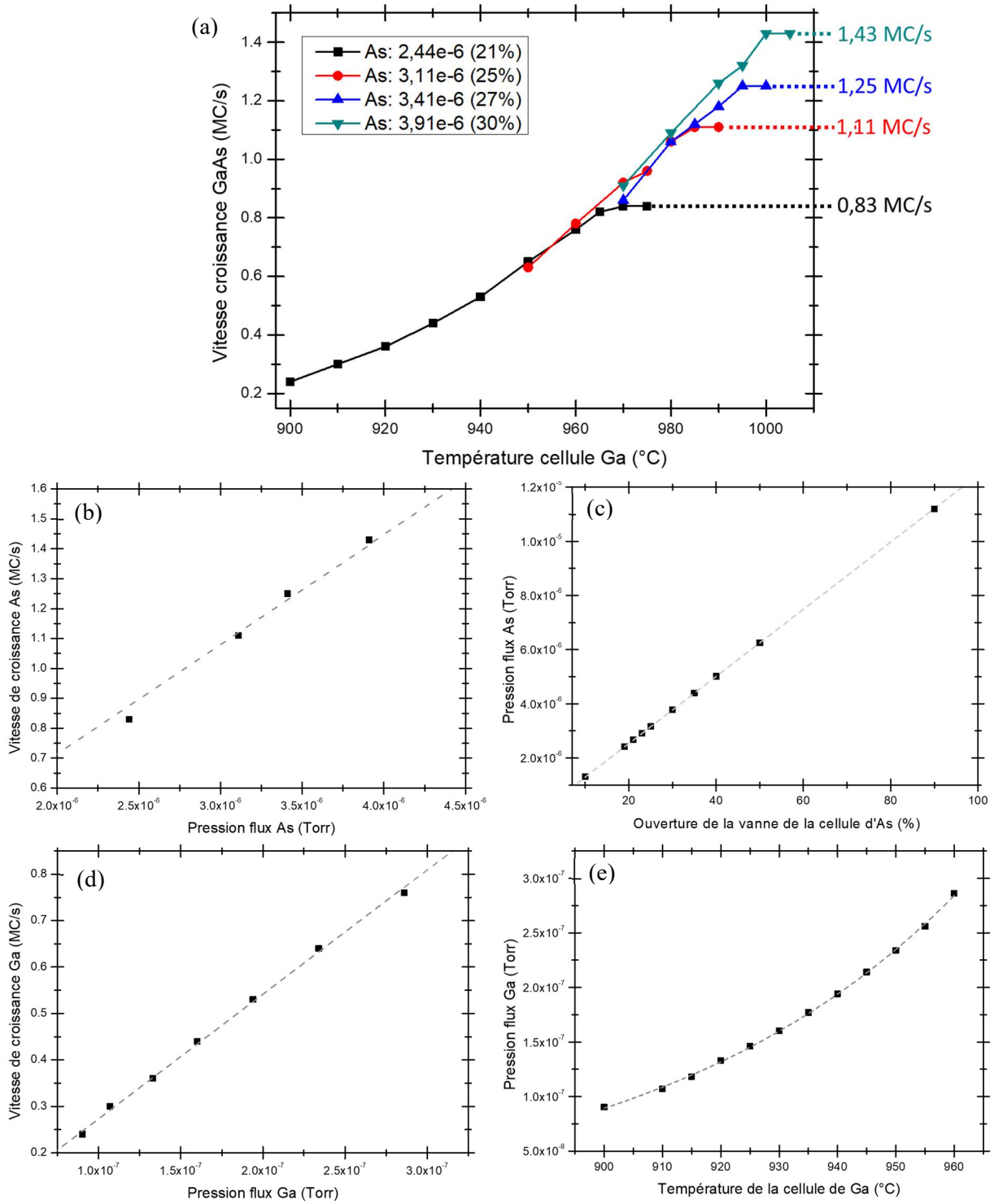


Figure 2.7 *: Vitesse de croissance du GaAs mesurée avec les oscillations RHEED, montrant la saturation de la vitesse de croissance pour une P_{As} fixée (a). Vitesse de croissance de l'As en fonction du P_{As} (b). P_{As} en fonction de l'ouverture de vanne de la cellule d'As (c). Vitesse de croissance de Ga en fonction du P_{Ga} (d). P_{Ga} en fonction de la température de la cellule de Ga (e). Les courbes de tendances sont tracées en pointillés gris.*

La **Figure 2.8** présente une à deux calibrations du GaAs par année depuis début 2017 jusqu'à fin 2021 de la vitesse de croissance de Ga en fonction de la pression P_{Ga}. On peut observer une variabilité du bâti MBE non négligeable, qui démontre le caractère indispensable de la calibration. Typiquement, pour ces travaux de thèse, la vitesse de croissance de Ga souhaitée est de 0,5 MC/s. En mesurant les

pressions P_{Ga} correspondantes à cette vitesse de croissance, on peut remarquer qu'entre Janvier 2017 et Janvier 2019, P_{Ga} a presque été divisé par un facteur 2 pour une vitesse de 0,5 MC/s. Durant les années de calibrations présentées, pour une vitesse de croissance fixée à 0,5 MC/s, la température correspondante de la cellule de Ga est comprise entre 915°C et 940°C au thermocouple. Cela est expliqué par le fait que le bâti MBE est un système dynamique, qui évolue au fur et à mesure des croissances. Cette variation peut être expliquée par une mesure altérée de la jauge de flux par un dépôt métallique d'As sur la grille de cette dernière, une ouverture de la chambre MBE, une variation de la quantité de la charge de Ga dans la cellule, un remplissage de la cellule de Ga, un déplacement du thermocouple autour de la cellule, un déplacement de la charge de Ga dans le creuset de la cellule ou encore une combinaison de plusieurs de ces paramètres.

Pour les autres cellules III et V utilisées durant cette thèse, les calibrations des cellules In et P ont été réalisées sur substrat InP (100) dopé Fe, la cellule d'Al avec la croissance 2D de AlAs sur GaAs (100). Pour la calibration des ternaires comme $Al_xIn_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$ ou encore $Ga_xIn_{1-x}P$, des multicouches 2D alternées avec du GaAs de ces différents matériaux ont été réalisées pour différentes vitesses de croissance. Des caractérisations par diffraction de rayons X (XRD : *X Ray Diffraction*) ont permis de mesurer des épaisseurs de couches et les compositions chimiques des couches.

La MBE est une technique de croissance avec un haut degré de précision, de contrôle et de reproductibilité mais, afin de conserver ces avantages, le bâti doit être calibré régulièrement afin de suivre son évolution dynamique durant plusieurs années de travaux de thèse.

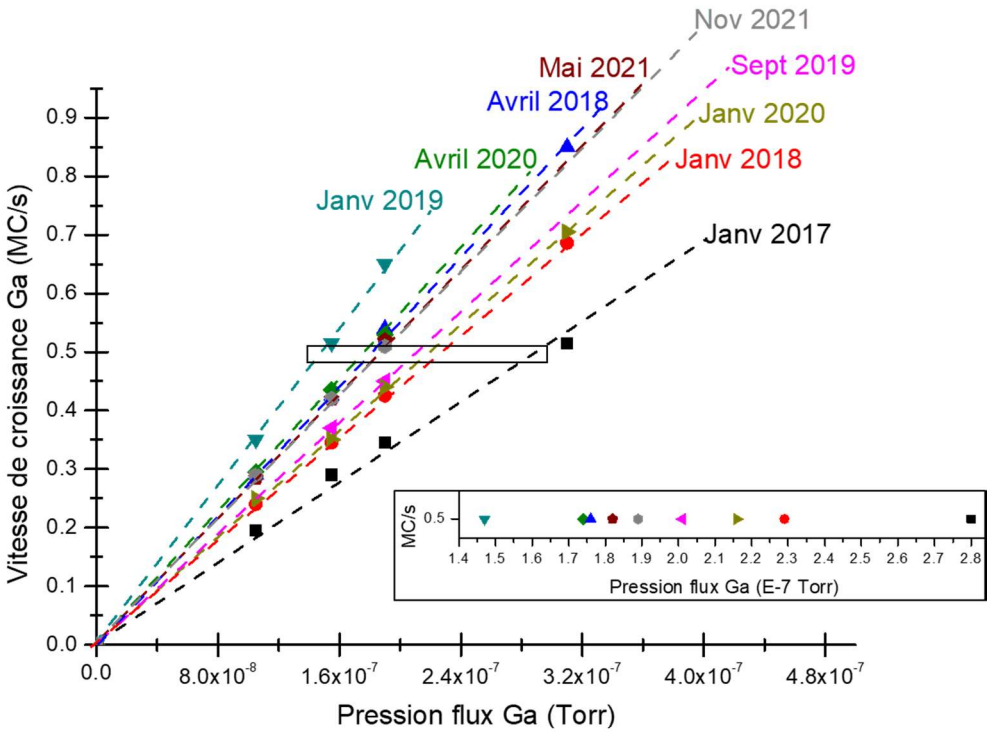


Figure 2.8 *: Variation de la vitesse de croissance de Ga en fonction de la pression entre début 2017 et fin 2021 avec un zoom à 0,5 MC/s.*

2.2.2 - Dépôt de matériaux

Cette partie va s'intéresser aux techniques de dépôt des matériaux pour la réalisation d'un dispositif. Nous allons présenter les techniques suivantes : l'enduction centrifuge pour le dépôt d'un polymère ferroélectrique, l'évaporation par faisceau d'électrons pour le dépôt d'un matériau à changement de phase et la pulvérisation cathodique pour le dépôt d'électrodes métalliques.

2.2.2.1 - Enduction centrifuge (Spin-coating)

L'enduction centrifuge (*spin coating*) est une technique de dépôt uniforme d'une couche mince sur un substrat réalisée à l'aide d'un *spinner*. Le substrat est positionné au centre du *spinner* et est maintenu par aspiration à l'aide d'une pompe à vide. Par la suite, on dépose, une goutte de la solution du matériau au centre du substrat. La rotation à haute vitesse constante pendant un certain temps étalera le matériau déposé de manière uniforme par force centrifuge. Il est possible, après dépôt, de recuire l'échantillon à faible température afin d'évaporer le solvant.

L'épaisseur du matériau dépend à la fois du matériau déposé (viscosité, quantité de solution déposée, volatilité des solvants, …) mais aussi des paramètres de dépôt (accélération, vitesse de rotation, temps de l'opération). Cette technique est très utilisée dans les processus de fabrication en microélectronique notamment pour le dépôt de résine pour la lithographie. Elle a l'avantage de réaliser des dépôts d'une dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseurs en quelques secondes. Ainsi, cette technique sera utilisée pour le dépôt d'un polymère ferroélectrique, le P(VDF-TrFE) pour l'encapsulation de nanofils de centaines de micromètres de long (**Chapitre 4, Partie 4.3**).

2.2.2.2 - Pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering)

La pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais) fait partie des méthodes de dépôt sous vide de type « dépôt en phase vapeur » noté PVD (*Physical Vapor Deposition*). Avec de nombreuses applications industrielles, elle est la méthode de dépôt la plus utilisée pour le dépôt de couches minces métalliques et de matériaux composites [Gudmundsson, 2020].

Son principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un matériau appelé « cible » qui va être bombardé d'ions lourds provenant d'un plasma. Le processus est mécanique, l'impact des ions sur la cible va arracher, par transfert de la quantité de mouvement, des atomes de cette dernière. Ces atomes formeront une vapeur physique et viendront se déposer sur un substrat, situé en face de la cible, pour former une couche mince. Le bâti de pulvérisation est connecté à des lignes de gaz qui composeront le plasma. Généralement, le gaz utilisé pour la formation du plasma est de l'Argon (Ar), un gaz noble et inerte. Dans le cadre de ces travaux de thèse, pour le dépôt de couches minces d'ITO, le gaz utilisé est un mélange d'Ar et d'O_2 : 50 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) d'Ar et 0,2 sccm d'O_2. Le gaz est ionisé à l'aide de décharges électriques formant des ions positifs qui seront accélérés en direction de la cible d'ITO, chargées négativement (cathode), pour en arracher des atomes. La différence de potentiel appliquée entre le substrat et la cible d'ITO est de 140 V.

L'utilisation d'un magnétron générera un champ magnétique permettant d'augmenter le taux de collisions en maintenant les différentes espèces chargées près de la cible (**Figure 2.9 (a)**). Les atomes éjectés ayant suffisamment d'énergie pour sortir du champ magnétique et du plasma, vont se déposer sur le substrat. Dans le cas de l'ITO, le dépôt est réalisé à des pressions de 10^{-3} mbar afin de conserver l'énergie des atomes éjectés en réduisant les collisions indésirables dans le bâti. De plus, afin d'éviter une accumulation de charges positives à la surface de la cible, rendant cette dernière répulsive pour les ions du plasma, la pulvérisation radiofréquence (RF) de 13,56 MHz est alors utilisé. Cela permet de générer une accumulation d'électrons et donc de charges négatives qui attirent les espèces du plasma. On parlera de potentiel d'auto-polarisation, cela confère aussi plus d'énergie aux espèces du plasma pour pulvériser la cible. Pour le plasma de l'ITO on utilisera une puissance de 70 W RF. Dans des conditions stables de dépôt (puissance, pressions et distance cible-substrat) la vitesse de dépôt est constante.

Le bâti de pulvérisation cathodique utilisé est de type AC-450 fabriqué par Alliance Concept et est présent dans un environnement salle blanche. Une photo du bâti est présentée dans la **Figure 2.9 (b)**. Il est composé d'un SAS d'introduction, d'une chambre de dépôt sous vide, d'un générateur RF, d'un générateur DC, de quatre emplacements de cibles, de trois emplacements porte-échantillon (dont un permettant de chauffer le substrat) et des lignes de gaz d'Ar, N_2, O_2, H_2 et Ar/O_2. Les cibles sont mobiles par un mouvement rotatif permettant de positionner la bonne cible face au substrat. La distance entre les cibles et le porte-échantillon est 8 cm. Pour les paramètres de dépôt d'ITO présentés précédemment, la vitesse de dépôt est de 13 ± 1 nm/min. Des dépôts d'ITO à température ambiante pendant 8 min ont permis de réaliser des électrodes de 104 ± 8 nm d'épaisseur, vérifié avec des mesures par profilométrie.

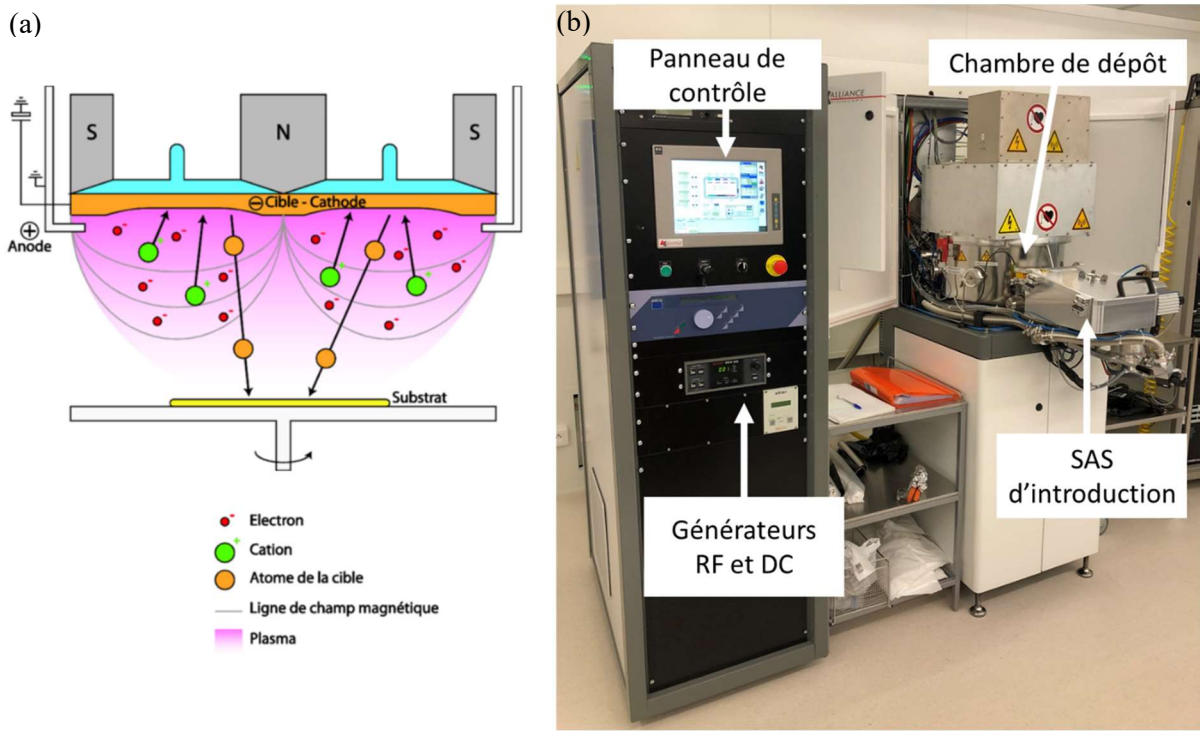


Figure 2.9 *: Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron (a) (d'après [Liu, 2014]). Photo du bâti AC-450 utilisé durant cette thèse dans un environnement salle blanche (b).*

2.2.2.3 - Évaporation par faisceau d'électrons (e-beam evaporator)

La technique d'évaporation par faisceau d'électrons fait aussi partie des méthodes de dépôts sous vide de type PVD. Cette technique a été utilisée pour le dépôt de Sb_2S_3. Le matériau MCP est placé dans un creuset, lui-même positionné au centre du bâti de dépôt. La pression à l'intérieur du bâti est de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le fonctionnement de l'évaporateur par faisceau d'électrons repose sur le bombardement du creuset (anode) à l'aide d'un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons généré est accéléré et focalisé sur le matériau que l'on souhaite déposer (**Figure 2.10 (a)**). Pour le dépôt de Sb_2S_3, les valeurs de tension d'accélération et de courant utilisées sont de 3 kV et 3 mA respectivement. Dans le cas du dépôt de métaux, la valeur du courant peut augmenter jusqu'à 30 mA. Un champ magnétique permet de diriger le faisceau d'électron perpendiculairement à la surface du creuset. Mais dans le cas de l'évaporateur utilisé, la tension d'accélération est fixée pour donner la trajectoire voulue des électrons, sans utiliser de champ magnétique. L'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique lorsque le faisceau frappe la surface du matériau. Ainsi, la température de surface du matériau augmente, jusqu'à évaporation du matériau. Cette vapeur sera dispersée dans toutes les directions, sur l'ensemble des parois du bâti mais aussi sur un substrat qui sera positionné en face du creuset.

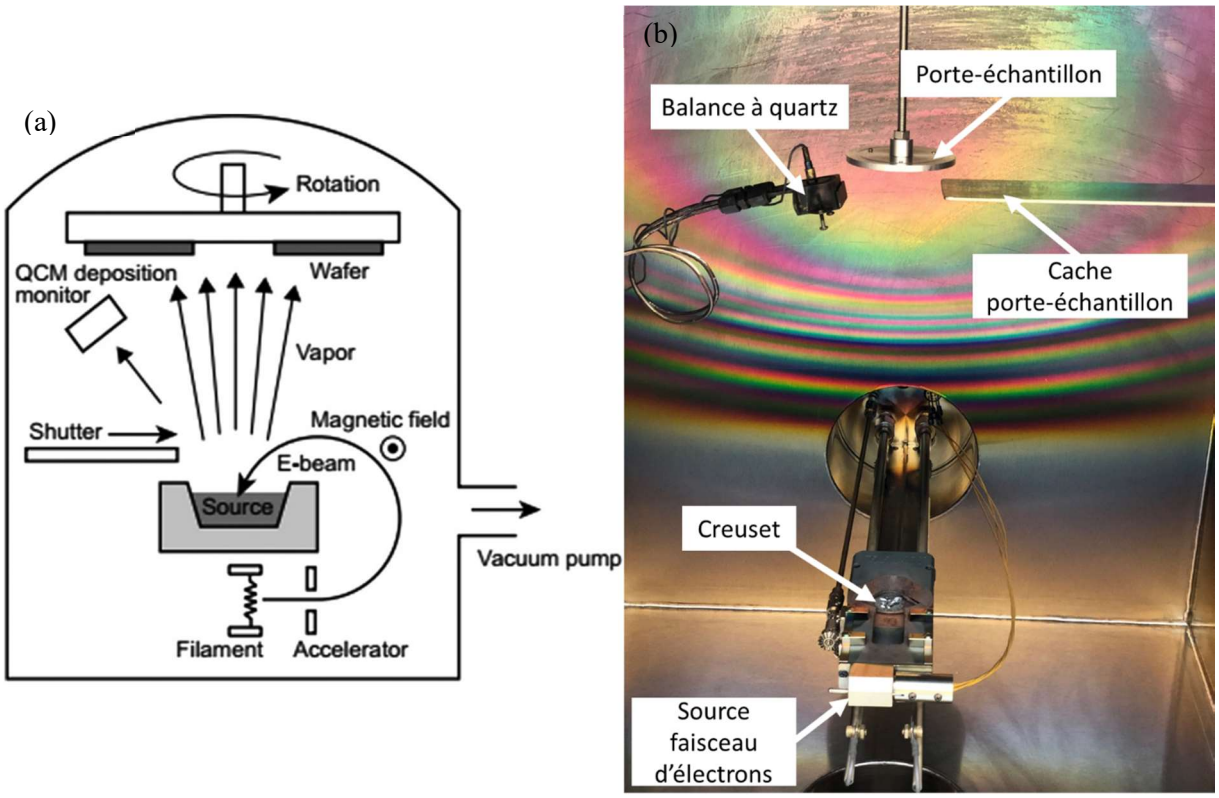


Figure 2.10 *: Schéma du principe de fonctionnement de l'évaporation par faisceau d'électrons (a) (d'après [Zhang, 2019]). Photo de l'intérieur de l'évaporateur utilisé durant cette thèse (b).*

La vitesse de dépôt est mesurée *in situ* avec une balance à quartz située à côté du substrat, à la même distance du creuset que ce dernier. Le paramètre qui influe principalement sur la vitesse de dépôt est le courant du faisceau d'électron. Durant le dépôt, la quantité de matière présente dans le creuset diminue et ce, plus rapidement à l'endroit où le faisceau est focalisé. De ce fait, la vitesse de dépôt est directement impactée et diminue aussi. Pour compenser cette diminution, le faisceau d'électrons peut

être déplacé à la surface du creuset mais aussi l'intensité du courant peut être augmentée. Ainsi, pour le dépôt de 650 nm d'épaisseur de Sb_2S_3, pour une vitesse de dépôt moyenne de 1,5 Å/sec et donc un temps de dépôt d'1h15, le courant du faisceau d'électrons est de 3 mA au début et de 4 mA à la fin du dépôt.

Dans le laboratoire, un évaporateur à faisceau d'électron a été monté par les techniciens, l'équipement est situé dans un environnement salle blanche. Une photo de l'intérieur du bâti est présentée dans le **Figure 2.10 (b)**.

Pour aller plus loin, plus de détails sur cette technique de dépôt sont présentés dans le livre de John X.J. Zhang [Zhang, 2019].

2.3 - Equipements de caractérisation

Dans cette partie différents équipements de caractérisation vont être présentés. Ces équipements concernent des caractérisations morphologiques et topographique (**Partie 2.3.1**), structurelles (**Partie 2.3.2**), optiques (**Partie 2.3.3**) ainsi qu'électrique et ferroélectriques (**Partie 2.3.4**).

2.3.1 - Caractérisations morphologiques et topographiques

2.3.1.1 - Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique dans laquelle un faisceau d'électrons est focalisé sur un échantillon pour produire une image en balayant sa surface. Le plus souvent, les images MEB sont produites en utilisant les électrons secondaires réfléchis lors l'interaction du faisceau d'électrons et les atomes de l'échantillon. Un détecteur d'électrons secondaires est utilisé pour produire une image de l'échantillon. Le porte échantillon peut être incliné et déplacé suivant les trois dimensions (x,y,z). La majorité des images MEB présentées dans ce travail ont été obtenues à l'aide du détecteur d'électrons secondaires avec une tension d'accélération de 10 kV et un courant de 10 µA.

L'équipement à disposition pour les caractérisations est un JEOL JSM 7401F (**Figure 2.11**) présent dans un environnement salle blanche. Dans ce manuscrit, cet équipement a été utilisé pour caractériser la morphologie des nanofils épitaxiés par la mesure de leur longueur, diamètre et densité à partir d'images d'échantillons inclinés à 30° ou 45° et en vue de dessus.

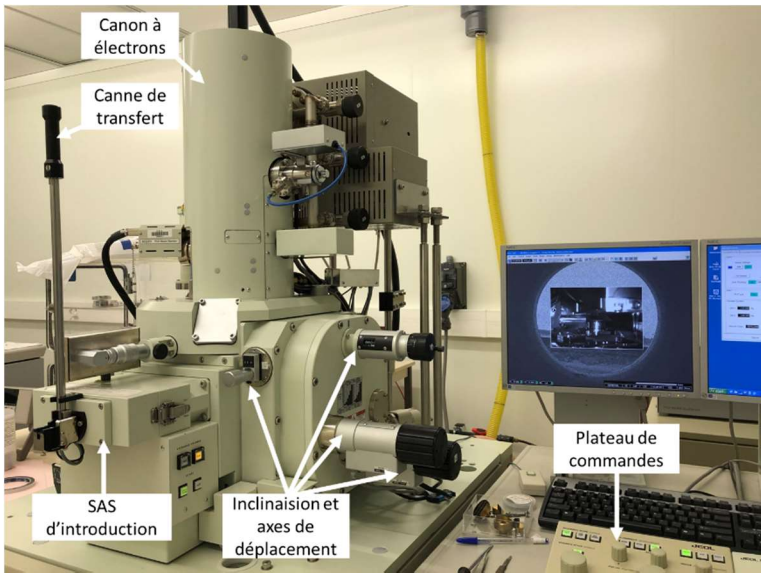


Figure 2.11 *: Photos du MEB JEOL JSM 7401F en salle blanche utilisé pour cette thèse.*

2.3.1.2 - Profilométrie

La profilométrie est une technique qui permet de mesurer rapidement l'épaisseur d'une couche déposée. Pour cela une pointe, au contact de la surface, se déplace et enregistre les variations de relief. La résolution est inférieure à 0,1 µm. Le profilomètre est notamment utilisé pour calibrer la vitesse des dépôts par pulvérisation cathodique de l'ITO en se servant d'un bord de marche. Des techniques plus complexes mais avec une meilleure résolution permettent aussi de mesurer des épaisseurs de matériaux déposés comme l'éllipsométrie (**Partie 2.3.3.2**).

2.3.1.3 - Microscope à force atomique (AFM)

Une technique très pertinente pour analyser la topographie en surface d'un matériau avec une résolution inférieure au nanomètre est la microscopie à force atomique (AFM).

Un microscope AFM est constitué d'un micro-levier flexible (appelé *cantilever*) avec, en son extrémité, une pointe très fine, servant de sonde. Cette pointe est utilisée pour balayer pour la surface de l'échantillon et pouvant se déplacer dans toutes les directions. En approchant la pointe d'une surface, en fonction de la distance, différentes interactions liées à des forces (forces électrostatiques, Van der Waals, chimiques et répulsives) conduisent à une déflexion du micro-levier. Ces déflexions sont mesurées à l'aide d'un laser et d'un détecteur quatre-cadrants (photodiodes) : une source laser est dirigée sur la face arrière du micro-levier et est réfléchie en direction du détecteur. Un mécanisme de rétroaction est utilisé pour corriger la distance entre la pointe et l'échantillon, afin de maintenir constante la force d'interaction entre la deux. Grâce à un tube piézoélectrique, la pointe peut balayer la surface en (x,y) jusqu'à quelques µm, tandis qu'un mécanisme de rétroaction agira en z (distance pointe-surface). Une représentation schématique du processus d'imagerie AFM est présentée en **Figure 2.12**. La précision de cette technique permet de réaliser des images topographiques avec une très grande résolution mais aussi

à l'échelle atomique. La mesure des interactions entre la pointe et la surface et des boucles de rétroactions permet d'analyser la surface de l'échantillon. L'image de la surface permet notamment de donner la taille des grains liés à la morphologie de la surface, ainsi que des paramètres de rugosité tels que la rugosité RMS, rugosité moyenne quadratique notée R_q. R_q mesure la moyenne quadratique de rugosité des pics et vallées d'un profil avec l'**équation 2.3** :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l Z(x)^2\,dx} \tag{2.3}$$

Où l (nm) représente la longueur du profil de l'échantillon considéré et Z(x) (nm) représente le profil de hauteur.

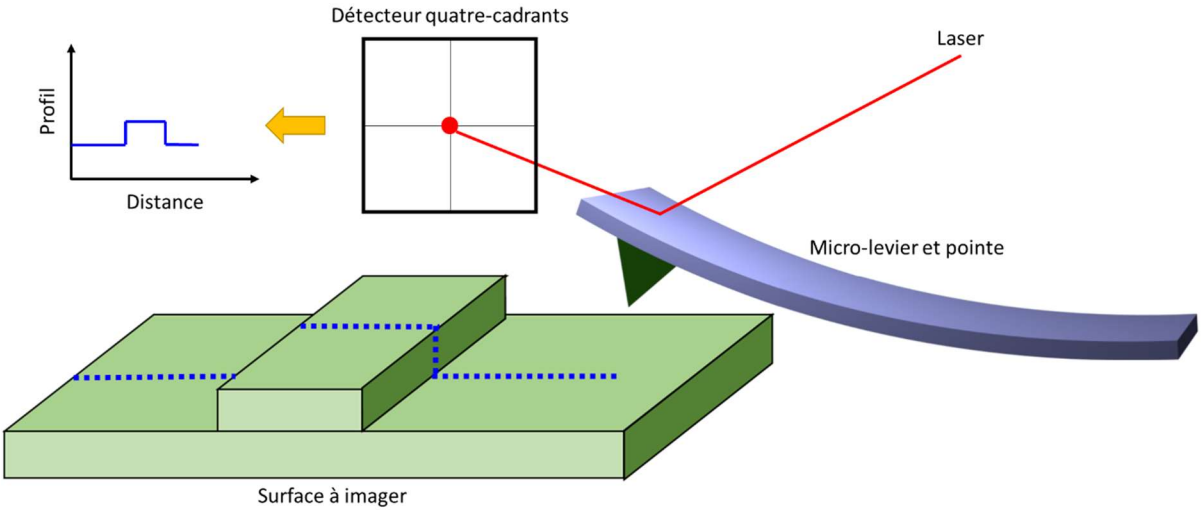


Figure 2.12 *: Représentation schématique du processus d'imagerie AFM.*

En fonction du type de surface et d'analyse souhaitée, l'AFM peut fonctionner suivant trois modes : le mode contact, le mode contact intermittent (appelé mode *tapping*) et le mode sans contact. Dans le premier mode, la pointe est maintenue en contact avec la surface de l'échantillon lors du balayage. Dans ce cas, la pointe sonde les forces répulsives sur la surface. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. Dans ce mode, la pointe exerce une pression élevée sur l'échantillon qui endommage sa surface. Dans le second mode, le micro-levier oscille d'une certaine amplitude à une fréquence correspondant à sa fréquence de résonance. La pointe vient taper, à cette fréquence, la surface de l'échantillon lors du balayage. Lors de l'interaction pointe-surface, l'amplitude d'oscillation de la pointe diminue et est détectée par une variation de la fréquence de résonance. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. Avec ce mode, la surface et la pointe sont moins endommagées, ce qui permet d'avoir plus de précision sur la topographie de l'échantillon. Enfin, pour le troisième mode, la pointe vibre à sa résonance fréquence, proche de l'échantillon sans être en contact avec ce dernier. Dans ce mode, les forces d'interactions entre la pointe et la surface sont attractives et altèrent la fréquence d'oscillation du micro-levier. La régulation est faite sur la fréquence d'oscillation du micro-levier. Cette dernière méthode est couramment utilisée pour balayer les surfaces sous vide et molles et pour réaliser des images en résolution atomique.

L'équipement AFM utilisé est le modèle NX10 de la marque Park fonctionnant à pression ambiante à l'air ou en milieu liquide. La microscopie AFM a été utilisée pour imager la topographie et

mesurer la rugosité RMS de membranes de P(VDF-TrFE) en mode *tapping*. Les images ont été réalisées avec une pointe et micro-levier en silicium dopé N, de rayon 8 nm avec une fréquence de résonnance f_0 = 300 KHz. Nous avons travaillé à force constante de 16 N/m et avec une amplitude d'oscillations de 15 nm.

Notons aussi que c'est sur le principe de base de l'AFM qu'ont été fondées les techniques de microscopie à force piézoélectrique (PFM) qui permettent d'imager les domaines ferroélectriques d'un échantillon (**Partie 2.3.4.2**).

2.3.2 - Caractérisations structurelles

2.3.2.1 - Microscope électronique à transmission (MET) avec mode d'analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique dans laquelle un faisceau d'électrons est accéléré à des énergies cinétiques généralement de quelques dizaines à centaines de keV, et transmis à travers un échantillon. Le MET est constitué d'une source d'électrons (canon) générant un faisceau d'électrons, traversant plusieurs blocs de lentilles et de bobines de déviation pour guider et manipuler le faisceau. Un faisceau d'électrons de 200 kV induit une longueur d'onde extrêmement courte d'environ 2,5 pm, conduisant à une résolution théorique inférieure à l'angström permettant la résolution atomique avec ce type de technique.

Les caractérisations effectuées dans ce travail ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission à balayage (STEM : *scanning transmission electron microscope*) en mode champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF : *angle annular dark-field mode*). Le principe de STEM est illustré dans le schéma simplifié de la **Figure 2.13 (a)**. Dans cette technique, le signal obtenu peut être approximé aux intensités sommées de la diffusion élastique de Rutherford à partir du noyau des atomes irradiés par le faisceau d'électrons. Contrairement au TEM conventionnel, la technique STEM utilise un faisceau d'électrons focalisé (généralement 0,05 - 0,2 nm) balayé sur un échantillon à l'aide de bobines de balayage de déviation (**Figure 2.13 (a)**). L'intensité dans les images obtenues est proportionnelle à Z^2, où Z correspond au numéro atomique de l'atome. En pratique, la résolution atomique est obtenue avec une sonde STEM corrigée des aberrations géométriques, conduisant à une taille de sonde inférieure à l'angström.

Les images présentées dans ce travail ont été obtenues sur deux MET différents. Le premier est un Jeol JEM2100 avec une pointe de LaB6 à l'Institut Lumière Matière, UMR5306 UCBL – CNRS (**Figure 2.13 (b)**). Il a été utilisé pour vérifier l'état et la qualité des échantillons, sans les endommager afin de réaliser du STEM-HAADF à l'aide d'un deuxième microscope.

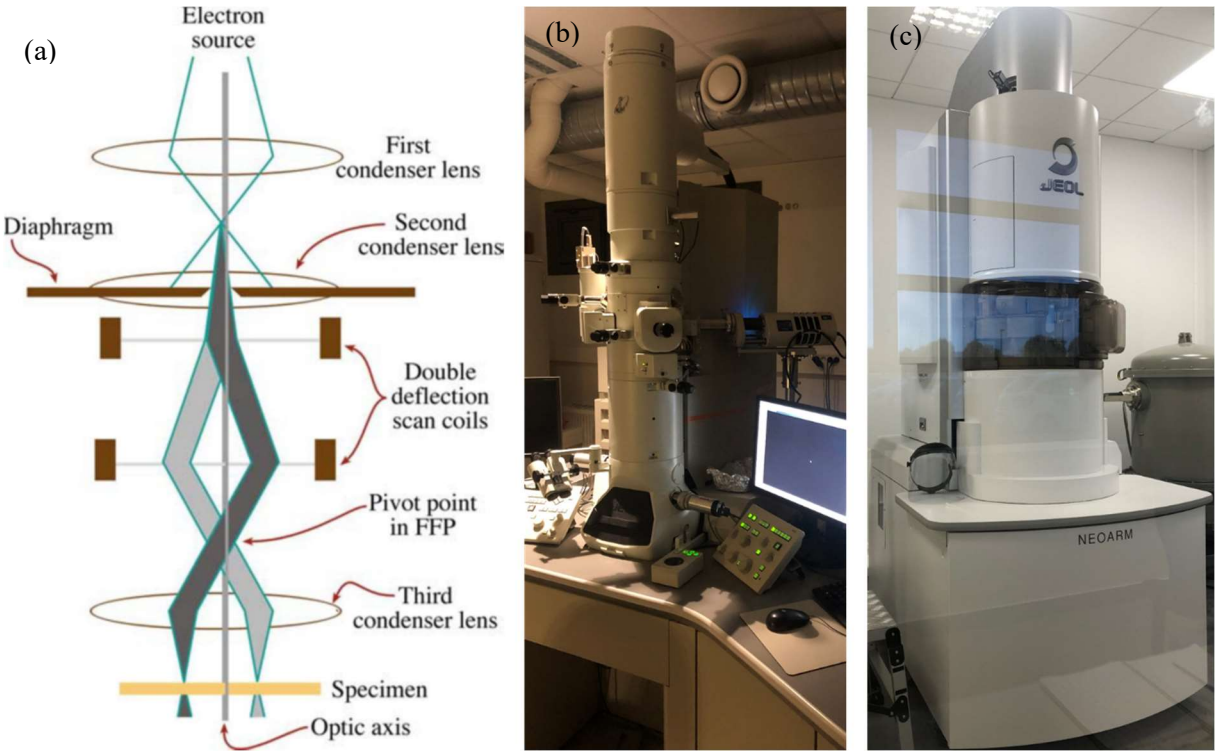


Figure 2.13 *: Représentation schématique d'imagerie STEM (d'après [Williams, 2008])(a). Photo du Jeol JEM2100 (b). Photo du JEOL-ARM200F NeoARM (c).*

Ce second microscope est un JEOL-ARM200F NeoARM (**Figure 2.13 (c)**). Le microscope fonctionne à 200 kV et est situé dans les installations du Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (CLYM). Ce second microscope est équipé d'un FEG (*Field Emission Gun*) à basse température, d'un correcteur d'aberration de lentilles de dernière génération (CEOS ASCOR), et d'un « Gatan GIF (*Gatan Imaging Filter*) Quantum » pour la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

De plus, ce microscope permet de réaliser des analyses dispersives en énergie avec des rayons X (appelé EDX : *Energy Dispersive X-ray spectrometry*). Cette technique consiste à utiliser l'interaction du faisceau d'électron incident du MET avec les électrons de cœur des éléments observés. Cette interaction va éjecter un électron de cœur. Des réarrangements du cortège électronique vont avoir lieu, notamment avec une désexcitation d'électrons de la couche supérieure à la couche inférieure. Cette opération va générer des photons dans les rayons X. Les énergies de ces photons sont caractéristiques et propres à chaque élément chimique. Ainsi, le rayonnement X sera mesuré à l'aide d'un spectromètre et l'utilisateur associera les raies mesurées à celles caractéristiques chaque élément. Dans ce travail, l'EDX a été utilisé pour créer une cartographie en élément chimique d'échantillons. La technique d'image spectrale en STEM couplée à de l'EDX a été analysée avec le logiciel Gatan Digital Micrograph. Un exemple de spectre obtenu durant cette thèse avec association des raies aux éléments chimiques étudiés est présenté dans la **Figure 2.14**.

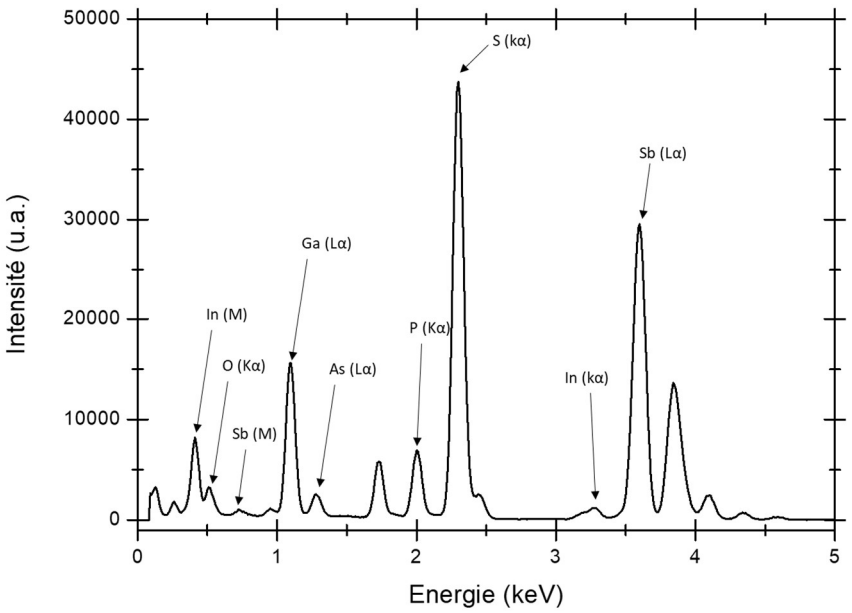


Figure 2.14 *: Exemple de spectre EDX entre 0 et 5 keV obtenue avec des nanofils de GaAsP/GaAs/GaInP encapsulés dans du Sb_2S_3. Chaque raie est associée à chaque élément chimique, avec entre parenthèses la désexcitation entre les couches associée.*

Le lecteur intéressé par les STEM est invité à se référer aux ouvrages dédiés au TEM et aux techniques associées comme ceux de D. B. Williams et C. B. Carter [Williams, 2008] ou encore de M. D. Shannon sur les aberrations corrigées [Shannon, 2011]. Un ouvrage de D.C. Bell et A. J. Garratt-Reed présente les techniques liées aux analyses EDX aux MET et MEB [Bell, 2003].

2.3.2.2 - Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation largement répandue capable de donner des informations qualitatives et quantitatives sur les phases cristallines d'un matériau. La DRX est basé sur l'interaction des rayons X avec la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est utilisé pour éclairer un échantillon avec un angle d'incidence θ. Ce faisceau est, ensuite réfléchi avec le même angle θ par chaque plan atomique (**Figure 2.15 (a)**). Par conséquent, dans les conditions de diffraction de la loi de Bragg ($n\lambda$=$2d sin\theta$), il se produit des interférences constructives. La loi de Bragg permet de déterminer la distance inter-réticulaire d_{hkl} dans la direction cristalline perpendiculaire aux plans (hkl) en mesurant l'angle de diffraction θ. Et ainsi mesurer le paramètre de maille du réseau en fonction de la structure (par exemple cubique ou hexagonale) de ce dernier.

Le diffractomètre du laboratoire utilisé durant cette thèse est un modèle Smartlab du fabriquant Rigaku. Il est constitué de deux bras mécaniques : l'un θ_s au bout duquel se trouve la source et l'autre θ_d où se trouve le détecteur. Les rayons X provenant de la source passent par dans divers modules correspondants à des fentes et un monochromateur (Ge(220)x2). Puis le faisceau interagi avec l'échantillon avant d'être mesuré par le détecteur. Une représentation schématique des différents éléments est présentée en **Figure 2.15 (b)**.

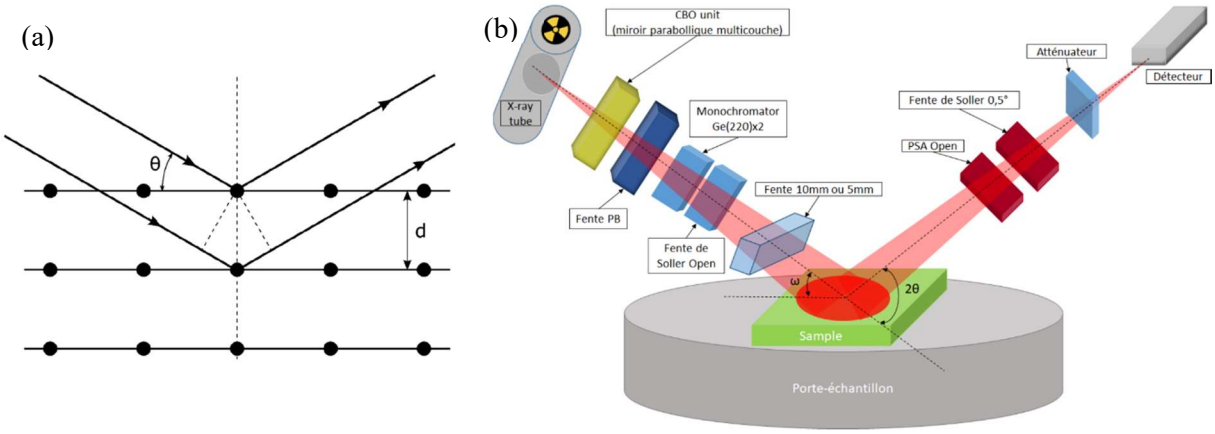


Figure 2.15 *: Schéma des conditions de Bragg en DRX (a). Représentation schématique du diffractomètre utilisé durant cette thèse (d'après [Bouaziz, 2020]) (b).*

La configuration utilisée est appelée 2θ/ω (ou encore 2θ/θ). Elle consiste à maintenir l'angle des deux bras mécanique de telle sorte à ce que θ = ω. Dans ces conditions, le vecteur de diffusion est constamment normal à la surface de l'échantillon. La conservation de ce vecteur permet d'observer un réseau de points particuliers. Par exemple, pour un réseau orienté selon (001), on observera des pics de la famille (00l).

Il est aussi possible d'utiliser le Smartlab du laboratoire en mode réflectométrie des rayons X (XRR : *X-Ray Reflectivity*). Pour ce mode, la configuration 2θ/ω est utilisée et les rayons X arrivent sous incidence rasante (allant de 0° à 10°). Dans ces conditions particulière des interférences peuvent être mesurées [Kiessig, 1931], et cette technique permet de mesurer l'épaisseur des couches de l'échantillon de manière indépendante de la composition chimique du matériau étudié (contrairement à l'éllipsométrie (**Partie 2.3.3.2**)). Des mesures XRR ont été utilisées pour mesurer les épaisseurs de couches lors de la calibration de ternaire en MBE.

2.3.3 - Caractérisation optique

2.3.3.1 - Photoluminescence (PL)

Dans ce manuscrit de thèse, la photoluminescence (PL) est la principale caractérisation optique des nanofils étudiés. L'objectif de la modulation des propriétés optiques des nanofils sera observé grâce à cette technique.

La spectroscopie PL est un outil expérimental largement utilisé pour étudier la lumière émise par les matériaux semi-conducteurs. Le principe de la PL repose sur l'utilisation d'une source lumineuse permettant d'exciter optiquement le matériau semi-conducteur. Généralement, cette source est un laser monochromatique (continu ou pulsé) ou une lampe. Le processus d'excitation s'appelle le pompage optique et consiste en l'utilisation les photons d'énergie $h\nu_1$ provenant de la source. Cette énergie doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs (excitation non résonnante), les photons interagiront avec le matériau semi-conducteur. Dans ce cas, l'énergie du photon sera absorbée par un électron de la bande de valence (BV) conduisant à son excitation électronique vers la bande de

conduction (BC). Ce processus laissera ainsi un trou dans la BV. Par la suite, la relaxation de l'électron de manière non-radiative (c-à-d sans émission de photon) va permettre à l'électron d'atteindre le bas de BC. Le même processus est réalisé avec le trou qui va, lui, atteindre le haut de la BV. Ces transitions non-radiatives sont le résultat du processus de relaxation thermique par interaction avec les phonons dans le réseau semi-conducteur. La recombinaison radiative de l'electron et du trou va émettre un photon d'une certaine énergie ($h\nu_2$). Dans ce cas, $h\nu_1$ est supérieur à $h\nu_2$ et la valeur de $h\nu_2$ correspond à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Les photons émis sont collectés par le système de détection du montage optique et un signal pourra être mesuré. Une étude spectroscopique sur les énergies d'émission des photons émis peut donc nous renseigner sur la nature du matériau. La **Figure 2.16** présente le processus d'absorption – émission du semi-conducteur lors de la caractérisation PL.

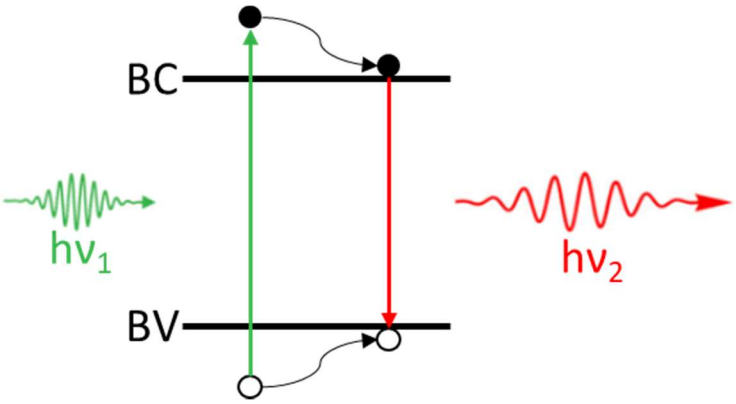


Figure 2.16 *: Représentation schématique du processus d'absorption – émission d'un photon dans un matériau semi-conducteur lors de la caractérisation PL.*

La PL permet d'étudier des propriétés spécifiques de la lumière émise par les échantillons, chaque technique nécessite un montage optique particulier. Une illustration de la configuration PL est présentée dans la **Figure 2.17**. La PL est composée de trois parties principales. La première est la source d'excitation, un laser avec une émission continue à 532 nm a été utilisé pour les caractérisations PL de ce manuscrit. La deuxième partie est constituée de l'échantillon et de son environnement. Il est possible de caractériser l'échantillon à l'air, à température ambiante ou dans un cryostat. Le cryostat utilise un cycle fermé à l'hélium et contient un système de chauffage qui permet de réaliser des analyses sur une très large gamme de température (10-300 K). De plus, il est possible de maintenir l'échantillon sous vide (environ 10^{-5} Torr). La troisième et dernière partie du montage de PL est le système de détection. Il composé de deux détecteurs : des capteurs de dispositif à transfert de charge (CCD : *Charge-Coupled Devices*). Le premier est en Si, afin d'analyser des longueurs d'onde d'émission comprises entre 300 et 1000 nm, et le deuxième en arséniure d'indium et de gallium (IGA), pour des longueurs d'onde d'émission entre 800 et 1600 nm. Ils sont couplés à un monochromateur.

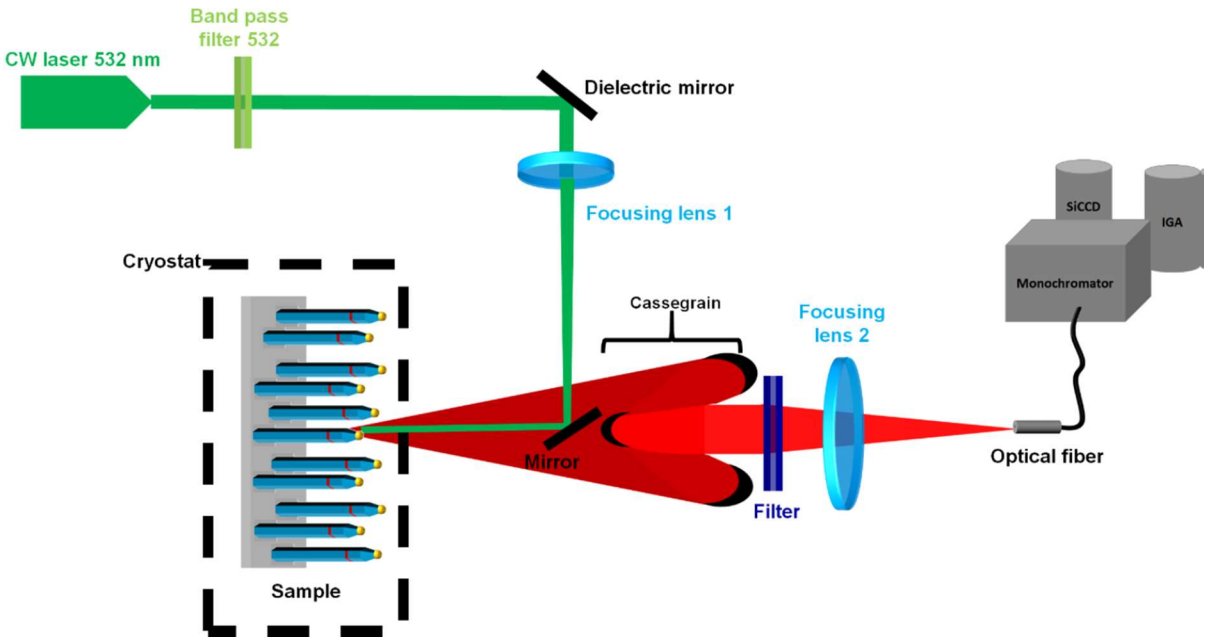


Figure 2.17 *: Représentation schématique du montage macro-PL utilisé durant cette thèse (d'après [Jaffal, 2020]).*

Dans cette configuration, la lumière laser est alignée et focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un ensemble de miroirs diélectriques et d'une lentille de focalisation. Le diamètre du spot laser sur la surface de l'échantillon est d'environ 200 µm permettant l'excitation optique d'un ensemble de nanofils. La lumière émise par les nanofils est collectée à l'aide d'un réflecteur Cassegrain qui collecte la lumière entre l'ouverture numérique (NA : *Numerical Aperture*) NA = 0,15 et NA = 0,4. Des filtres passe-haut RG830 ou RG695 ont été utilisés pour couper la lumière émise par le laser (selon la longueur d'onde d'émission de nos échantillons). Une autre lentille de focalisation est ajoutée après le filtre pour focaliser la lumière émise par les nanofils sur la fibre optique.

2.3.3.2 - Ellipsométrie

Une autre technique de caractérisation optique est l'éllipsométrie. Cette méthode consiste à mesurer la variation de polarisation d'une lumière réfléchie sur la surface de l'échantillon à analyser. Le faisceau lumineux incident collimaté est polarisé linéairement à 45°. La réflexion du faisceau sur l'échantillon modifie l'état de polarisation et l'intensité du faisceau est mesurée en fonction de l'angle d'un second polariseur appelé analyseur. Généralement, on travaille avec une seule longueur d'onde. Les résultats de mesure obtenus sont analysés avec des courbes de tendances et comparés aux modèles théoriques et/ou expérimentaux de couches identiques. Cela permet d'extraire l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption ou encore l'épaisseur de la couche de manière précise et reproductible.

La précision sur l'épaisseur et les indices optiques d'un matériau dépendent principalement des courbes de tendances et la précision des courbes de tendances dépend de son épaisseur et son indice. Or ces deux paramètres sont corrélés (une variation de l'épaisseur peut être assimilée à une variation de l'indice). Donc, dans le cas de matériaux très bien connus tels que le Si ou le SiO_2, l'indice varie peu d'un échantillon à l'autre, la précision sur l'épaisseur est estimée à l'Angström. Par contre, dans le cas de

matériaux moins bien connus, la précision est plus faible. Afin d'avoir la meilleure précision possible, plusieurs courbes de tendances doivent être calculées puis moyennées entre elles. Dans ce cas, la précision est estimée à quelques nanomètres (modulo la rugosité).

Des informations complémentaires et plus détaillées sont disponibles dans l'ouvrage de M. Tilli, *et al.* [Tilli, 2015].

2.3.4 - Caractérisations ferroélectriques

2.3.4.1 - Microscopie à force piézoélectrique (PFM)

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est un mode couplé à l'utilisation d'un microscope AFM. Cette technique permet d'imager et de manipuler *in situ* les domaines d'un matériau ferroélectrique. Pour cela, cette technique utilise une pointe conductrice permettant d'appliquer des tensions au contact de l'échantillon afin de déformer localement l'échantillon par l'effet piézoélectrique. Cette déformation va modifier l'interaction pointe-surface, et donc la fréquence de résonnance à laquelle la pointe oscille. Le signal mesuré est ensuite isolé par un amplificateur à détection synchrone. En balayant la surface de l'échantillon, on peut, ainsi, mesurer simultanément une image AFM de la topographie et une image PFM, en phase, de la structure en domaines ferroélectriques. Cette technique à la même résolution que l'AFM.

Des images PFM ont été obtenues lors d'une collaboration avec Dr. Joe Briscoe, School of Engineering and Materials Science au Queen Mary University of London.

2.3.4.2 - Montage Sawyer-Tower pour mesure de cycle d'hystérésis

La technique Sawyer-Tower est un montage électrique permettant la mesure du cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction de champ électrique dans un matériau ferroélectrique. Cette technique porte le nom de ses inventeurs qui l'ont initialement proposé en 1930 [Sawyer, 1930].

L'échantillon ferroélectrique, qui est aussi un condensateur, est branché à un circuit électrique en série avec un condensateur de référence ayant une valeur de capacité connue. La valeur de cette capacité est judicieusement choisie pour qu'elle soit très supérieure à celle de l'échantillon. On applique, par la suite, une tension sur le circuit et on mesure la tension aux bornes du condensateur de référence. Dans ce type de montage et de mesure, la tension mesurée aux bornes de ce condensateur est une « image » de la polarisation de l'échantillon.

La valeur de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (qui correspond à la tension appliqué divisé par l'épaisseur du matériau ferroélectrique) est obtenue avec l'**équation 2.4** suivante :

$$P(E) = \frac{C_r \times V_m(E)}{S} \tag{2.4}$$

où C_r est la valeur du condensateur de référence, V_m (E) la tension mesurée aux bornes de ce condensateur pour chaque tension appliquée dans le circuit et S la surface des électrodes de l'échantillon.

Une courbe de polarisation, appelé cycle d'hystérésis, peut être tracée en fonction du champ électrique appliqué.

Des informations plus détaillées sur la méthode Sawyer-Tower ainsi que sur d'autres techniques de mesures de polarisation sont décrites dans l'ouvrage de R. Waser, *et al.* [Waser, 2005].

2.4 - Références

[Adelung, 2004] R. Adelung, O.C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kanzow, U. Schurmann, and F. Faupel ; Strain-controlled growth of nanowires within thin-film cracks ; Nature Materials Volume, 3 (6), 375 (2004)

[Bell, 2003] D.C. Bell, and A. J. Garratt-Reed ; Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope ; Garland Science, 2003

[Björk, 2002] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson ; One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers ; Applied Physical Letters, 80, 1058 (2002)

[Bouaziz, 2020] J. Bouaziz ; Mémoires Ferroélectriques Non-Volatiles à Base de (Hf,Zr)O2 pour la Nanoélectronique Basse Consommation ; INSA de Lyon (2020)

[Braun, 1999] W. Braun ; Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth ; Springer, 154 (1999)

[Chaumeton, 2015] F. Chaumeton ; Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide ; Université Toulouse 3 Paul Sabatier (2015)

[Dick, 2010] K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M. E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson ; Control of III–V nanowire crystal structure by growth parameter tuning ; Semiconductor Science and Technology, 25, 2, 024009 (2010)

[Dursap, 2022] T. Dursap ; GaAs nanowires: crystal phase engineering and application for water photoelectrolysis ; Ecole Centrale de Lyon (2022)

[Gudmundsson, 2020] J. T. Gudmundsson ; Physics and technology of magnetron sputtering discharges ; Plasma Sources Science and Technology, 29, 11, 113001 (2020)

[Herman, 1996] M. A. Herman, and H. Sitter ; Molecular beam epitaxy : fundamentals and current status ; Springer Series in Materials Science (volume 7) (1996).

[Hernandez-Calderon, 1983] I. Hernandez-Calderon, and H. Höchst ; New method for the analysis of reflection high energy electron diffraction : α-Sn (001) and InSb (001) surfaces, Physical Review B, 27, 8, 4961 (1983)

[Jaffal, 2020] Ali Jaffal ; Single photon sources emitting in the telecom band based on III-V nanowires monolithically grown on silicon ; INSA de Lyon (2020)

[Kiessig, 1931] H Kiessig ; Interference of x-rays in thick layers ; Annalen der Physik, 10, 769 (193)

[Liu, 2014] Q. Liu ; Optimization of Epitaxial Ferroelectric Pb(Zr0.52,Ti0.48)O3 Thin-Film Capacitor Properties ; Ecole Centrale de Lyon (2014)

[Markov, 1995] I.V. Markov ; Crystal Growth for Beginners : Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy ; World Scientific Press (1995)

[Morales, 1998] A. M. Morales, and C. M. Lieber ; A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires ; Science, 279 (5348) , 208 (1998)

[Royer, 1928] M. L. Royer ; Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes ; Bulletin de la Société française de minéralogie, 51, 7, (1928)

[Rudolph, 2011] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Döblinger, M. Bichler, J. J. Finley, G. Abstreiter, and G. Koblmüller ; Direct Observation of a Noncatalytic Growth Regime for GaAs Nanowires ; Nano Letters, 11, 3848 (2011).

[Sawyer, 1930] C. B. Sawyer, and C. H. Tower ; Rochelle Salt as a Dielectric ; Physical Review, 35, 3, 269 (1930)

[Shannon, 2011] M. D. Shannon ; Applications of Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy. in Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy; Ryk Brydson (2011)

[Tilli, 2015] M. Tilli, T. Motooka, V.-M. Airaksinen, S. Franssila, M. Paulasto-Kröckel, and V. Lindroos ; Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, A volume in Micro and Nano Technologies ; Elsevier, Second Edition (2015)

[Trentler, 1995] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro ; Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth ; Science, 270 (5243), 1791 (1995)

[Villain, 1995] J. Villain, and A. Pimpinelli ; Physique de la croissance cristalline ; Eyrolles (1995)

[Walavalkar, 2010] 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 (2010)

[Waser, 2005] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke ; Polar oxides ; Wiley Online Library (2005)

[Williams, 2008] D. B. Williams, and C. B. Carter ; Transmission electron microscopy: a textbook for materials science ; Springer (2008)

[Zhang, 2019] John X.J. Zhang, and Kazunori Hoshino ; Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering ; Elsevier, 2nd Edition (2019)

Chapitre 3

Fabrication d'émetteurs à géométrie nanofils à base de GaAs sur substrat Si(111)p++

Contributions de Chapitre :

Croissances : Henri-Gabriel GLORIÈS, **MEB** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures PL** : Nicolas CHAUVIN, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Analyses, traitements et interprétations** : Henri-Gabriel GLORIÈS

3.1 - Introduction 72

3.2 - Etat de l'art : croissance de nanofils autocatalysés de GaAs sur substrat Si 72

3.2.1 - Croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) 73
3.2.2 - Principaux paramètres de croissance de nanofils autocatalysés 75

3.3 - Procédure de croissance et détermination des paramètres optimaux 79

3.3.1 - Croissance de nanofils de GaAs : procédure de croissance 80
3.3.2 - Homogénéité de la croissance des nanofils 83
3.3.3 - Effet de la température du substrat durant la croissance 86
3.3.4 - Effet du flux d'arsenic durant la croissance 89
3.3.5 - Etape de pré-dépôt 90
3.3.5.1 - Effet de la température du substrat 90
3.3.5.2 - Effet de la quantité de gallium déposé 92
3.3.6 - Conclusion des paramètres optimaux 94

3.4 - Croissance d'hétérostructures sur substrat Si(111)p++ 95

3.4.1 - Nanofils à structure cœur/coquille : GaAs/AlGaAs 96
3.4.2 - Nanofils avec boîte quantique : GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP 97

3.5 - Conclusion de chapitre 99

3.6 - Références 100

3.1 - Introduction

Les nanofils semi-conducteurs de GaAs possèdent des propriétés optiques qui dépendent directement de paramètres comme leur structure cristalline et leur morphologie. Ces paramètres peuvent être contrôlés, dans une certaine mesure, lors de la croissance épitaxiale. Cela nécessite cependant une compréhension fine des mécanismes de croissance et la réalisation de nombreuses expériences. L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthode et les différentes étapes de fabrication des matériaux émetteurs qui sont utilisés dans ce travail de thèse en proposant, d'une part, d'étudier et de comprendre les mécanismes de croissance de nanofils de GaAs autocatalysés sur substrat de silicium Si(111) et d'autre part de réaliser des hétérostructures possédant de bonnes propriétés d'émission de lumière.

Pour cela, nous commencerons par une présentation des différentes étapes de croissances de nanofils de GaAs par MBE sur substrat silicium avec les mécanismes de croissance VLS (Vapeur-Liquide-Solide). Nous analyserons, ensuite, différentes études effectuées au cours de cette thèse dans le but d'obtenir les paramètres optimaux du bon contrôle de la croissance des nanofils, notamment en optimisant les températures, les flux et les temps de dépôt. Enfin, nous présenterons la croissance de nanofils hétérostructurés et leurs propriétés optiques qui seront nécessaires pour la réalisation d'un dispositif de structure hybride.

3.2 - Etat de l'art : croissance de nanofils autocatalysés de GaAs sur substrat Si

La croissance épitaxiale de nanofils III-V sur substrat silicium a été réalisée pour la première fois par le groupe de recherche de L.Samuelson en 2004 [Mårtensson, 2004]. Les travaux de L. Samuelson ont mis en évidence la possibilité de faire croître des nanofils III-V de très bonne qualité structurale directement sur Si et donc d'intégrer ces matériaux et leurs propriétés sur Si. Cette approche de croissance épitaxiale est qualifiée de monolithique et se différencie d'approches plus traditionnelles telles que le collage. La croissance directe de matériaux semi-conducteurs III-V sur Si possède plusieurs avantages. Parmi ces avantages, le coût des wafers de Si est relativement bas en comparaison de celui des III-V, leur qualité est supérieure (pureté et cristallinité) et le Si est le substrat traditionnellement utilisé en microélectronique et cela permet donc d'envisager une compatibilité avec les technologies CMOS.

Comme présenté dans le premier chapitre de cette thèse, les nanofils semi-conducteurs III-V ont beaucoup été étudiés, ces dernières années, comme une classe de nanomatériaux avec des propriétés et un potentiel remarquables. Ils ont l'avantage de combiner à la fois les propriétés des semi-conducteurs composés de matériaux III-V (comme le fait d'avoir un gap direct, une haute mobilité de porteur de charge, …) avec les propriétés des objets de dimension 1D à l'échelle nanométrique (comme le confinement quantique).

Afin de pouvoir faire croître des nanofils sur Si par croissance épitaxiale, la méthode VLS est la plus pertinente. Nous allons donc rappeler quels sont les mécanismes de croissance de cette méthode ainsi que les paramètres importants permettant de modifier la structure et la morphologie des nanofils.

3.2.1 - Croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Le mécanisme de croissance VLS a été décrit par R. Wagner et W. Ellis en 1964 [Wagner, 1964] puis décrit plus rigoureusement en 1975 par E. I. Givargizov [Givargizov, 1975] avant que l'équipe de K. Hiruma [Yazawa, 1992] ne s'intéresse à ce mécanisme à l'échelle nanométrique. Le nom de cette méthode provient des phases des éléments utilisés durant la croissance : Vapeur (Gaz), Liquide et Solide.

La méthode VLS repose sur la présence d'une goutte liquide, déposée au préalable, et qui va servir de catalyseur pour la croissance du nanofil. Historiquement, dans les articles cités précédemment, la croissance VLS est réalisée à l'aide une goutte métallique (principalement une goutte d'or), on parle alors de croissance catalysée Or. Mais, pour des semi-conducteurs, la croissance VLS peut être faite avec une goutte de même élément III ou II que celui du nanofil respectivement III-V ou II-VI [Wei, 2005]. Dans ce cas, on parle de croissance auto-catalysée. Le premier exemple de croissance de nanofils de GaAs autocatalysés en épitaxie par jets moléculaires remonte en 2008 où l'équipe de A. Foncuberta a réalisé ce type de structure sur substrat GaAs(111) [Fontcuberta, 2008]. Dans le cas de nanofils de GaAs, on trouve ces deux types de croissance dans la littérature : croissance catalysée Or [Ihn, 2007], [Paek, 2008] ou croissance auto-catalysée Ga [Paek, 2009], [Yu, 2012]. Pour ce travail, on s'intéressera uniquement aux nanofils GaAs autocatalysés sur substrat Si(111) car l'utilisation d'une goutte d'or comme catalyseur à un effet indésirable sur leurs propriétés optiques et électriques, mais aussi sur leur morphologie comme détaillé par dans une publication de S. Breuer [Breuer, 2011].

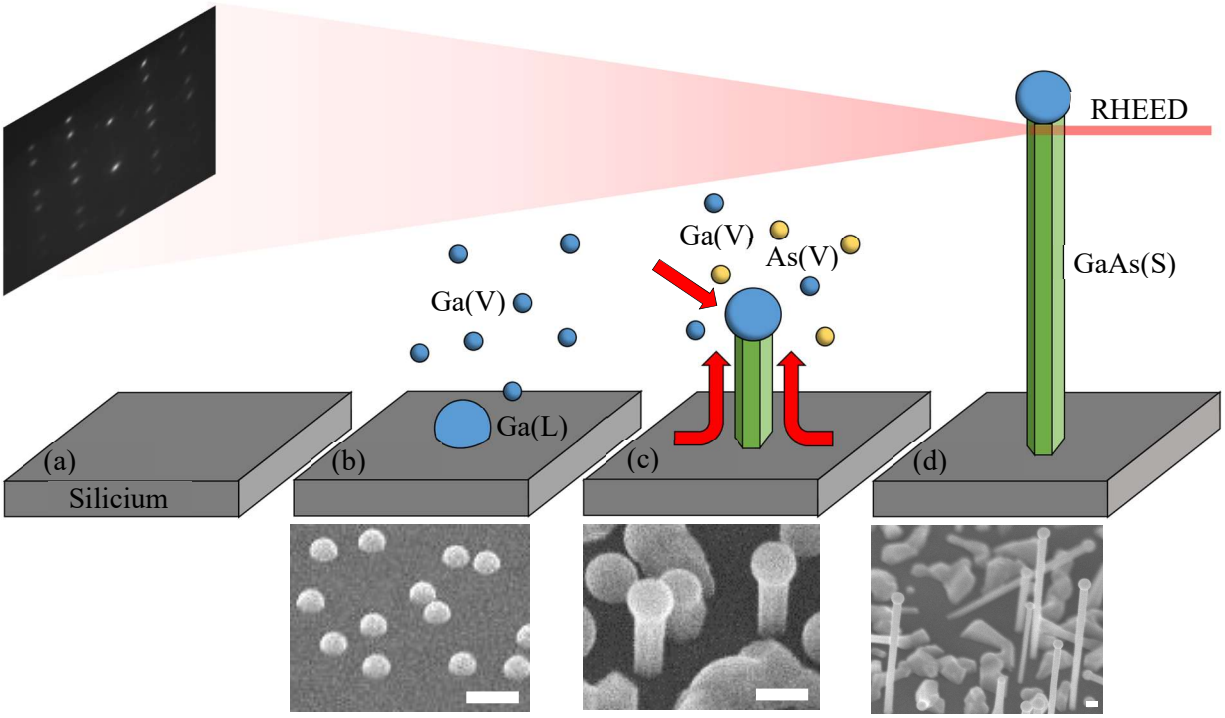


Figure 3.1 *: Schéma des étapes d'une croissance autocatalysée du mécanisme VLS pour des nanofils de GaAs sur silicium. Entre parenthèses sont spécifiés les états des éléments (V : vapeur ; L : liquide ; S : solide). Images MEB inclinées à 45° de chaque étape de la croissance. La barre d'échelle représente 100 nm.*

La première étape du mécanisme de croissance à l'aide de la méthode VLS pour la réalisation de nanofils de GaAs sur substrat Si(111) correspond à un « pré-dépôt » de Ga (gallium), d'une quantité,

d'un temps et d'une température de substrat déterminés afin d'obtenir des gouttes de Ga à la surface (voir **Figure 3.1 (b)**). Cette étape est très importante car les paramètres cités précédemment affectent fortement les dimensions et la densité des gouttes de Ga déposées et ainsi la morphologie, la densité et la verticalité des nanofils [Vukajlovic-Plestina, 2019], [Tauchnitz, 2017], [Fouquat, 2019], [Bailly-Salins, 2022]. Il est donc nécessaire de bien contrôler ces paramètres et pour cela plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées.

Il existe principalement deux types de substrats de Si pour la croissance épitaxiale de nanofils : des substrats avec une couche native de SiO_2 dit « e*pi-ready* » [Colombo, 2008] et des substrats patternés avec un masque de SiO_2 [Plissard, 2010]. Les différents travaux de thèse ont été réalisés uniquement sur des substrats du premier type. Les gouttes de Ga vont se former sur l'oxyde natif de silice (SiO_2) de l'échantillon de Si (111). La couche de silice, en contact avec les gouttes de Ga, va être réduite lorsque l'échantillon sera à une température proche de la température de croissance du nanofils (entre 500°C et 600°C) suivant les réactions chimiques présentées ci-dessous [Madsen, 2011] :

$$SiO_2 + 4Ga \rightarrow Si + 2Ga_2O \tag{3.1}$$

$$SiO_2 + Si \rightarrow 2SiO \tag{3.2}$$

$$SiO_2 + 2Ga \rightarrow SiO + Ga_2O \tag{3.3}$$

Les produits de cette réaction sont le SiO et le Ga_2O qui désorbent à la même température. Ainsi, les zones où il y a eu formation d'îlots de Ga vont percer dans la silice native et exposer la surface de Si(111). La croissance sera donc localisée dans ces trous. Lorsque le substrat est porté à la température de croissance, l'étape de croissance des nanofils démarre par l'ouverture des cellules de Ga et d'As. Des gouttes de Ga liquides vont se reformer dans les trous de l'oxyde natif et serviront de catalyseur pour la croissance des nanofils.

Durant la croissance, le Ga et l'As sont présents en phase vapeur dans la chambre à épitaxie (voir **Figure 3.1 (c)**). L'As va s'incorporer dans la goutte de Ga jusqu'à une certaine densité critique, à partir de laquelle la goutte sera sursaturé en As puis va précipiter sous forme solide à l'interface liquide/solide. Un modèle théorique de l'incorporation de l'As dans la goutte de Ga a été proposé par F. Glas [Glas, 2013]. Ce modèle propose que l'alimentation de la goutte provienne d'un flux direct des atomes d'As mais aussi d'un flux indirect : désorption et/ou réémission des atomes par la surface de l'échantillon et de la surface des autres nanofils. Le Ga, présent en phase vapeur, va « alimenter » la goutte liquide de Ga au bout du nanofil. Cette goutte sera enrichie en Ga de trois manières distinctes (flèches rouges sur **Figure 3.1 (c)**) : par diffusion des atomes de Ga sur la couche de SiO_2 ($\lambda_{SiO2} \approx$ 50-90 nm), par la diffusion des adatomes de Ga le long des facettes du nanofils ($\lambda_{facettes} \approx$ 1-5 µm) et par flux direct de la cellule Ga à travers la surface de la goutte (dont la quantité dépend de l'angle d'incidence du flux de Ga) [Vettori, 2019 b]. Cela permettra d'alimenter la goutte qui perd en quantité de Ga liquide lors de la sursaturation en As et donc lors de la précipitation.

Ainsi les flux des éléments III et V dans la MBE vont impacter la morphologie, la cristallinité mais aussi dans la vitesse de croissance des nanofils. Ces effets sont traités dans la **Partie 3.2.2** suivante à partir des principaux paramètres de croissance de nanofils autocatalysés.

3.2.2 - Principaux paramètres de croissance de nanofils autocatalysés

La technique de croissance de nanofils par épitaxie par jets moléculaires, dépend de plusieurs paramètres de croissance. Il y a, notamment, l'état de surface du substrat, la température du substrat et la quantité de Ga déposée pour l'étape de pré-dépôt, la température du substrat et la quantité d'éléments III et V pour l'étape de croissance, ainsi que toutes les étapes intermédiaires (nettoyage de la surface du substrat, temps de dégazage du substrat et four, paliers de stabilisation après variation de la température du substrat, …) qui sont propres à chaque utilisateur et qui relève de leur savoir-faire.

Indépendamment de la morphologie du nanofil, une structure cristalline sans défauts des nanofils est indispensable pour répondre aux objectifs d'émission optique des nanofils. Il a été rapporté dans la littérature que les nanofils de GaAs peuvent croître suivant deux phases cristallines appelées Zinc-Blende (ZB) (à symétrie cubique) [Spirkoska, 2009] et Wurtzite (WZ) (à symétrie hexagonale) [Jansen, 2020]. Dans la majorité des cas, les deux phases coexistent sur certaines parties du nanofil [Guan, 2016]. La présence de ces deux types de phases peut être problématique pour réaliser des dispositifs technologiques, mais elle peut également être un avantage puisque cela permet de modifier les propriétés physiques sans ajouter d'éléments étrangers [Geijselaers, 2021]. Des travaux récents ont mis en évidence la possibilité de changer de phase cristalline durant la croissance à partir de caractérisations *in situ* par TEM [Panciera, 2020] ou par RHEED [Dursap, 2020]. Le contrôle de la pureté et des changements de phases cristallines est un enjeu et un challenge réel pour la fabrication de nanofils III-V. Dans le laboratoire, des études ont été menées dans le cadre des travaux de recherche de T. Dursap [Dursap, 2022] et sont toujours en cours d'investigation pour ceux de I. Dudko.

Le paramètre directement lié à la phase cristalline du nanofil est le rapport V/III. Lors de la croissance monocouche par monocouche à l'interface solide-liquide, la phase cristalline du nanofils est déterminée par l'angle de contact entre la goutte d'élément III et la facette supérieure du nanofil. Un modèle a été proposé par F. Glas en 2007 sur un système de nanofils GaAs catalysés Or [Glas, 2007] permettant de décrire l'obtention de chacune des phases cristallines. Dans son article, F. Glas expose deux sites de nucléation possibles lors de la croissance, l'un est situé à l'intérieur de la phase liquide (**Figure 3.2 (a)** et l'autre au point triple (présence des trois états de la matière : liquide, solide, vapeur) (**Figure 3.2 (b)**). Son modèle est construit sur la supposition de l'existence d'un îlot 2D, appelé *nucleus* (rectangle bleu sur la **Figure 3.2**) à partir duquel la nucléation d'une nouvelle monocouche aura lieu. Ainsi, la position du *nucleus* dans la goutte détermine la phase cristalline du nanofil.

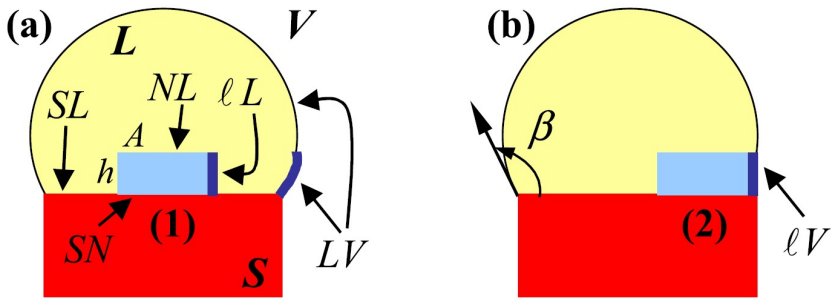


Figure 3.2 *: Schéma des deux types de nucléations proposés par F. Glas avec la position d'un site de nucléation (rectangle bleu) à l'interface nanofil/liquide (a) et au point triple liquide-solide-vapeur (b) [Glas, 2007].*

Dans l'article, cet îlot 2D est décrit avec une hauteur h, un périmètre P et une surface supérieure A positionné sur la facette supérieure d'un nanofil (en rouge sur la **Figure 3.2**) de structure ZB. Au cours de l'évolution de la croissance, l'îlot va s'agrandir jusqu'à former une monocouche complète avant qu'un nouvel îlot se forme à la surface de ce dernier. Ainsi, F. Glas a calculé la variation de l'enthalpie libre pour un système pour deux cas possibles :

*1er cas : Le nucleus est au site (1) (**Figure 3.2 (a)**)*

Dans ce cas, le nucleus est à l'intérieur de la goutte. La variation d'enthalpie libre s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta G(0) = -Ah\Delta\mu + Ph\gamma_{lL} + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \tag{3.4}$$

où A, h et P sont les paramètres de l'ilot de nucléation décrit précédemment ; Δμ est la différence de potentiel chimique pour la paire d'éléments chimiques III-V en phases liquide et solide ; γ_{lL} l'énergie par unité de surface de l'interface latérale Nucleus-Liquide ; γ_{NL} , γ_{SL} et γ_{SN} sont, respectivement, les énergies par unité de surface de l'interface supérieure Nucleus-Liquide (NL), Substrat-Liquide (SL) et Substrat-Nucleus (SN) comme représenté sur la **Figure 3.2 (a)**. Pour ce premier cas, il est intuitif que γ_{NL} et γ_{SL} sont toujours égales ainsi que γ_{lL} aura toujours la même valeur dans le cas d'une croissance ZB ou celui d'une croissance WZ. Tandis que γ_{SN} dépend de l'orientation cristalline du nucleus et du nanofil. Si on s'intéresse à la variation d'enthalpie libre entre WZ et ZB (à supposer que le nanofil est ZB) on obtient l'équation suivante :

$$\Delta G^{WZ}(0) - \Delta G^{ZB}(0) = A\gamma_{SN} \tag{3.5}$$

D'après l'**Equation 3.5**, si la croissance est ZB-ZB alors $\gamma_{SN} = 0$, et dans le cas WZ-ZB alors $\gamma_{SN} > 0$ ce qui signifie que $\Delta G^{WZ}(0) - \Delta G^{ZB}(0) > 0$ et que la croissance ZB-ZB sera préférentielle car le système va croître de manière à toujours minimiser son énergie. Le raisonnement est identique pour une croissance WZ-WZ.

*2ième cas : Le nucleus est au site (2) (**Figure 3.2 (b)**)*

Pour ce second cas, le *nucleus* est situé au point triple. La variation d'enthalpie libre s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta G(\alpha) = -Ah\Delta\mu + Ph[(1-\alpha)\gamma_{lL} + \alpha(\gamma_{lV} - \tau\gamma_{LV})] + A(\gamma_{NL} - \gamma_{SL} + \gamma_{SN}) \tag{3.6}$$

Le raisonnement $\gamma_{NL} = \gamma_{SL}$ est aussi valable pour ce cas, on peut donc écrire l'**Equation 3.7**.

$$\Delta G(\alpha) = -Ah\Delta\mu + Ph[(1-\alpha)\gamma_{lL} + \alpha(\gamma_{lV} - \tau\gamma_{LV})] + A\gamma_{SN} \tag{3.7}$$

Avec les mêmes paramètres que pour le 1er cas et un nouveau paramètre γ_{lV}, l'énergie par unité de surface de l'interface latérale Nucleus-Vapeur. En supposant que le volume des gouttes entre les deux cas est inchangé, la surface S formée à l'interface Nucleus-Vapeur (lV) a retiré une partie τS du cas précèdent LV (Liquide-Vapeur) (**Figure 3.2**). De plus, le paramètre α, intervenant dans l'**Equation 3.6** et l'**Equation 3.7**, exprime la fraction du périmètre de l'îlot en contact avec la vapeur. Dans le 1er cas, α est nul, d'où le calcul de $\Delta G(\alpha = 0)$.

Comparaison et choix de croissance entre les deux cas :

Si on veut identifier la phase cristalline (WZ ou ZB) qui va croître, la différence de variation d'enthalpie entre les deux cas doit être calculée par l'**Equation 3.8**.

$$\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) = \alpha Ph(\gamma_{lV} - \gamma_{lL} - \tau\gamma_{LV}) \tag{3.8}$$

avec les paramètres précédents. Le facteur τ ne pouvant être calculé exactement, un angle de contact β entre la goutte et le haut du nanofil est introduit (**Figure 3.2 (b)**). En assimilant le nucleus à un nucleus axisymétrique artificiel, on trouve la valeur de $\tau = \sin\beta$. De plus, en supposant une nouvelle fois que $\gamma_{lV} \cong \gamma_{lL}$, l'**Equation 3.8** devient :

$$\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) = -\alpha Ph\gamma_{LV} \sin\beta \tag{3.9}$$

À partir de l'**Equation 3.9**, on peut déduire que la croissance sera favorable en au point triple si $-\gamma_{LV} \sin\beta < 0$ et que donc $\Delta G(\alpha) - \Delta G(0) < 0$. Dans son article, F. Glas a présenté des mesures expérimentales montrant que l'inéquation précédente était vérifiée dans les cas où $90° \leq \beta \leq 125°$ [Glas, 2007]. Il est donc possible de connaître la phase cristalline favorable durant la croissance d'une nouvelle monocouche à partir de celles du nanofils et du *nucleus*, de la position du *nucleus* dans la goutte et/ou de l'angle de contact β.

L'angle de contact β est un paramètre important et est lié au rapport V/III. En effet, pour un flux de Ga fixé, la taille de la goutte et son angle de contact dépendront du flux d'As et donc au rapport V/III [Jacobsson, 2016] [Dursap, 2020]. En d'autres termes, une augmentation la quantité d'élément As et donc de l'incorporation dans la goutte engendrera une diminution du volume de cette dernière et donc de l'angle de contact β. Ainsi, il est possible de contrôler la phase cristalline des nanofils durant la croissance en contrôlant l'angle de contact de la goutte comme présenté dans la **Figure 3.3**. Pour des angles de contact $\beta \geq 125°$ ou $\beta \leq 90°$, la croissance sera ZB (**Figure 3.3 (a)** et **(c)**) et pour des angles de contacts $90° \leq \beta \leq 125°$ la croissance sera WZ (**Figure 3.3 (b)**).

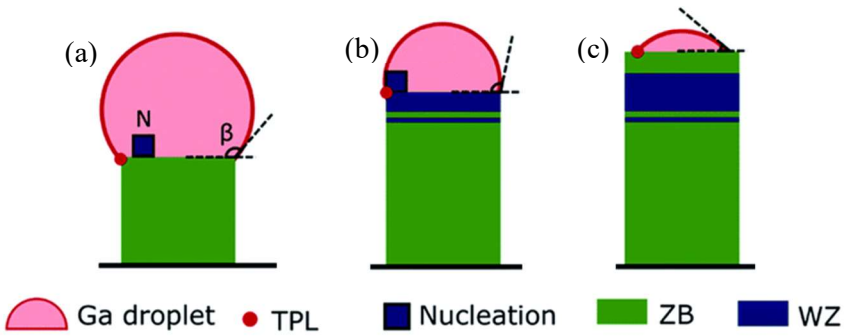


Figure 3.3 *: Schéma de l'influence de l'angle de contact β sur la phase cristalline obtenue sur la facette supérieure du nanofil pendant la croissance [Dursap, 2020].*

Ces valeurs d'angle de contacts β ont pu être vérifiées avec des résultats obtenus à l'aide de techniques de caractérisation précises (utilisation du TEM, par exemple) [Jacobsson, 2016] mais souvent dans le cas d'une croissance catalysée Or. Il est tout à fait possible d'obtenir les mêmes résultats avec une croissance autocatalysée et cela a été démontré numériquement et expérimentalement au sein de notre équipe durant les travaux de thèse de Thomas DURSAP [Dursap, 2022] (**Figure 3.4**).

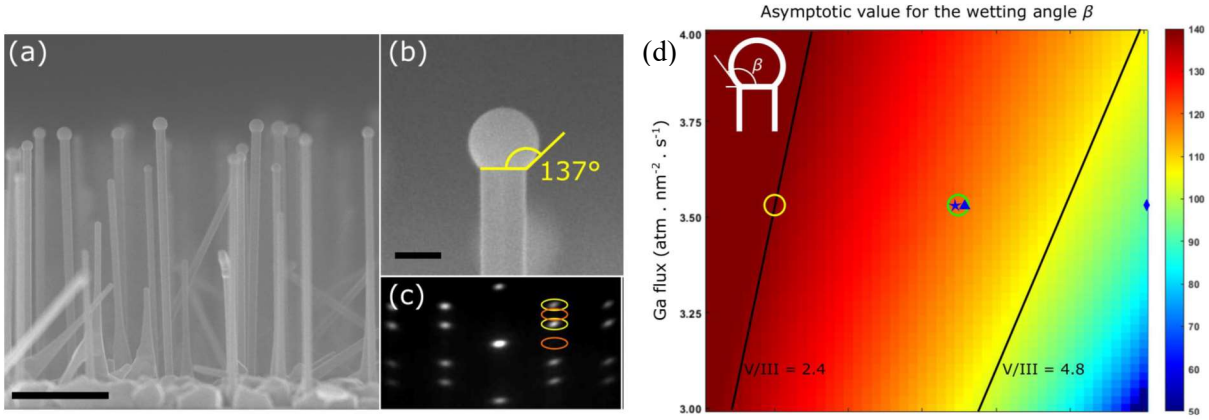


Figure 3.4 *: (a) et (b) Images MEB montrant la morphologie des nanofils après une croissance. Les barres d'échelles représentent 1µm et 100nm. (c) Image RHEED le long de l'azimut [1-10] à la fin de la croissance où seulement les taches ZB sont visibles (cercles jaunes). (d) Valeurs théoriques (vérifiées expérimentalement) de l'angle de mouillage β de la goutte de Ga pour différentes valeurs de rapport V/III. [Dursap, 2021]*

En plus de contrôler la phase cristalline de croissance du nanofil, le rapport V/III a un effet direct sur la vitesse de croissance d'une monocouche et du nanofil GaAs [Rudolph, 2011]. Une augmentation de la quantité d'As pour une quantité de Ga fixée, la saturation sera atteinte plus rapidement dans la goutte et la cristallisation d'une monocouche de GaAs sera plus rapide.

De plus, si la taille de goutte varie au cours de la croissance, cela a un effet sur la morphologie du nanofil. Avec un rapport V/III élevé, le diamètre des nanofils diminuera et la longueur augmentera au cours de la croissance [Paek, 2008]. Il est possible d'avoir un effet de *tapering* qui correspond à une diminution du diamètre du nanofils le long de son axe de croissance. Cela a pour cause un rapport V/III trop élevé et donc une diminution de la taille de la goutte durant la croissance [Plissard, 2010] (**Figure 3.5 (b)**). On peut aussi observer le phénomène inverse (lorsque le rapport V/III est trop faible) : augmentation du diamètre du nanofils le long de son axe de croissance, on parlera de *tapering* inversé [Plissard, 2010] (**Figure 3.5 (a)**).

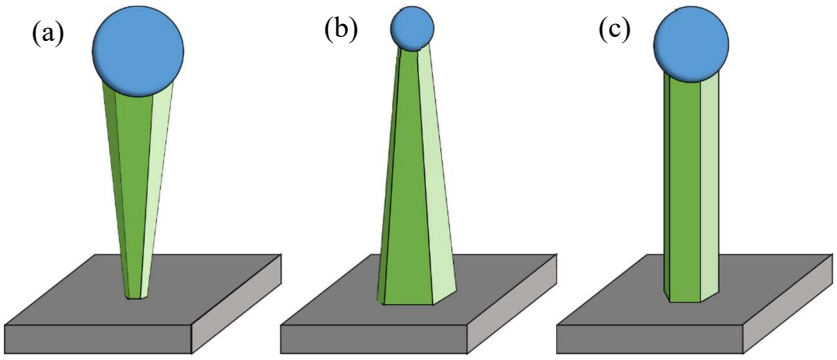


Figure 3.5 : *Schéma présentant l'aspect d'un nanofil pour différents cas : (a) pour un rapport V/III faible : effet de tapering inverse ; (b) pour un rapport V/III élevé : effet de tapering (b) pour un bon rapport V/III.*

Il existe des valeurs de rapport V/III pour lesquelles la taille de la goutte est constante tout au long de la croissance [Tersof, 2015] (**Figure 3.5 (c)**). Dans ce cas, la croissance sera stable et les nanofils obtenus auront un diamètre constant.

Il est possible d'observer des défauts d'empilements le long de l'axe de croissance du nanofil par la présence de deux orientations de la phase ZB, orientées l'une par rapport à l'autre de 60°. On parlera de « variants ». Chaque plan est appelé « plans de macle » et un une représentation schématique des plans de macle sont présentés dans la **Figure 3.6**. En corrigeant le rapport V/III, ce type de cristallographie peut être évité [Cirlin, 2010].

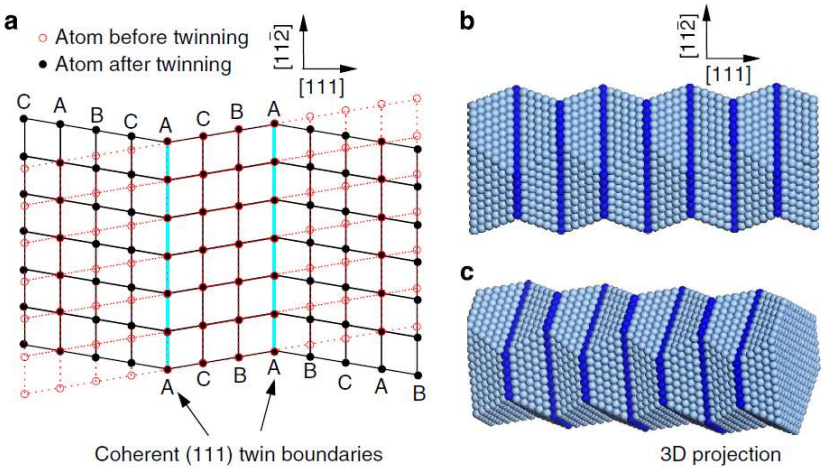


Figure 3.6 *: Schéma de deux plans de macle dans le cas d'une structure ZB (a), en vue de coupe (b) puis en projection 3D (c). [Liu, 2013]*

3.3 - Procédure de croissance et détermination des paramètres optimaux

Cette partie a pour but de présenter les différentes étapes de la croissance des nanofils III-V de GaAs (**Partie 3.3.1**). Une attention particulière sera portée sur l'homogénéité des nanofils en surface des échantillons (**Partie 3.3.2**) et sur la reproductibilité des résultats. Ainsi, les différents paramètres de croissance seront optimisés pour contrôler la densité et la morphologie des nanofils répondant aux objectifs de ce manuscrit. Ce type d'études a déjà été réalisé dans notre équipe de recherche [Becdelievre, 2017], [Guan, 2017], [Fouquat, 2018], [Vettori, 2019 a], [Dursap, 2022] en fonction des conditions et paramètres souhaités de chacun.

Nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur la croissance axiale de nanofils de GaAs sur substrat Si(111)p_{++}, à commencer par étudier l'effet de la température du substrat durant la croissance (**Partie 3.3.3**) pour adapter la température de croissance du support de fixation de l'échantillon (appelé molyblock). Dans notre cas, nous nous intéresserons aux différents paramètres suivants : effet du flux d'As durant la croissance (**Partie 3.3.4**) ainsi que l'effet de la température du substrat et de la quantité de Ga déposée durant le pré-dépôt (**Partie 3.3.5**). Nous proposerons une analyse physique de l'influence de chaque paramètre en s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus comparés à ceux de la littérature.

3.3.1 - Croissance de nanofils de GaAs : procédure de croissance

Nous allons présenter la méthodologie de croissance de nanofils de GaAs en détaillant les différentes étapes intervenant sur l'ensemble de la procédure de la préparation des substrats à la croissance.

Etape préliminaire : préparation des substrats

Les substrats utilisés pour la croissance de nanofils de GaAs, sont des substrats de silicium Si(111) dopés p_{++} avec une résistivité comprise entre 0,02 et 0,06 Ωcm. Ces substrats sont dits *epi-ready*, c'est-à-dire des échantillons avec une couche d'oxyde native de SiO_2 contrôlée en épaisseur et en composition par le fabricant. On utilisera des échantillons de 1 x 1 cm² ou de 1,5 x 1,5 cm² découpés au laser à partir d'un wafer 4 pouces de Si(111)p_{++}. Cela permet d'obtenir environ 80 échantillons d'un même wafer, on pourra supposer que les substrats sont identiques lors de séries d'échantillons. Pour la reproductibilité, la méthodologie de la préparation sera identique pour l'ensemble des substrats. C'est donc une étape qui nécessite une attention particulière si on veut comparer les échantillons après croissance entre eux.

Un nettoyage du substrat par voie chimique en deux étapes permet d'éliminer les éventuelles contaminations de composés carbonés (qui sont des contaminations pour une atmosphère sous UHV) tout en conservant, sans altérer, la couche de silice en surface. Le substrat est nettoyé à l'aide d'un bain à ultrasons dans une solution d'acétone, pendant 5 minutes puis le substrat est transféré sans séchage dans une solution d'éthanol avec la même procédure. Ensuite, le substrat est séché à l'azote gazeux puis fixé sur le molyblock et introduit dans le sas d'introduction pour la mise sous ultra-vide (UHV) (**Figure 3.7**). Après l'attente du pompage du sas d'introduction, l'échantillon est fixé sur un four de dégazage et dégazé à 200°C pendant 5 minutes. Cette étape permet d'évaporer les derniers contaminants ainsi qu'une fine couche d'eau se formant à la surface des échantillons au contact de l'air. Enfin, le substrat est transféré dans le réacteur MBE à l'aide un chariot de transfert dans un tube.

***Figure 3.7** : Photo d'un substrat Si(111)p_{++} fixé sur le molyblock à l'aide de deux cavaliers avant introduction sous UHV.*

Etapes de croissance de nanofils de GaAs

Le substrat est fixé sur le four MBE et la croissance de nanofils est réalisée en plusieurs étapes détaillées dans la **Figure 3.8**. Durant la croissance, l'échantillon est en rotation afin d'homogénéiser les dépôts à la surface et réalise un tour sur lui-même en 6 secondes. Les valeurs de température et temps de dépôts présentés dans la **Figure 3.8** sont un ordre de grandeur. Les valeurs utilisées pour les croissances sont détaillées à chaque croissance dans le manuscrit.

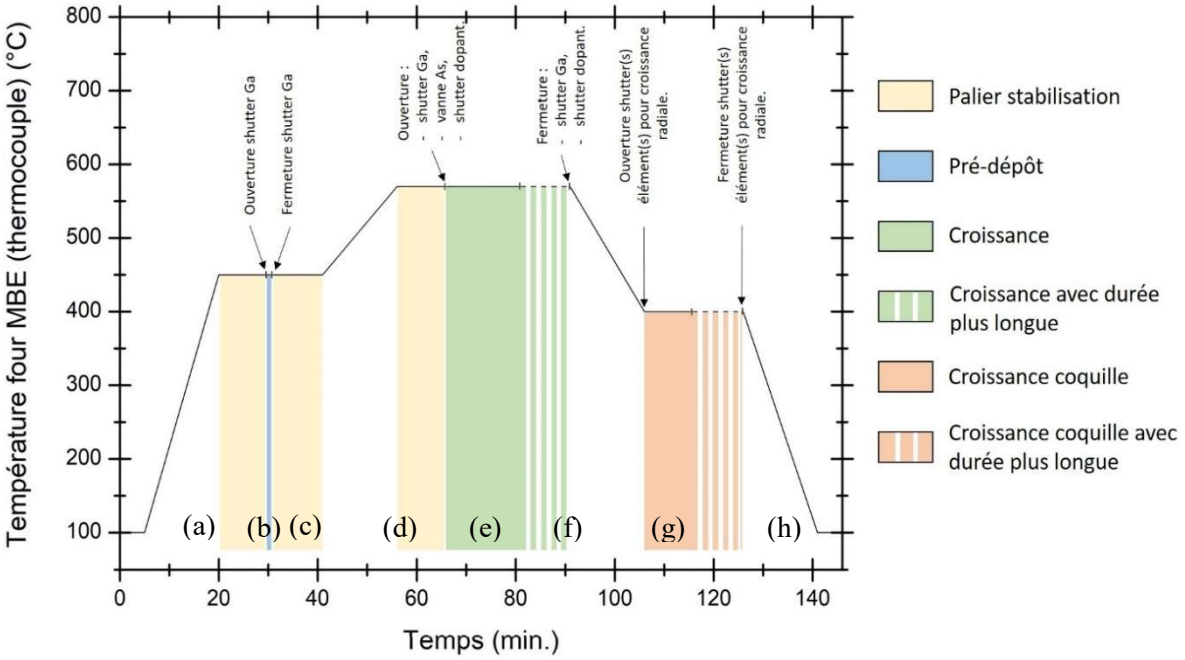


Figure 3.8 *: Graphique représentant la variation de la température du substrat en fonction du temps avec les différentes étapes présentes pour une croissance de nanofils, avec consommation de goutte de Ga et avec croissance d'une coquille.*

- **Figure 3.8 (a)** : Préparation étape de pré-dépôt. Le substrat est porté à la température de pré-dépôt, soit 450°C au thermocouple. La montée en température est réalisée durant 15 min et est régulée suivant une rampe. Il est possible de faire un palier de stabilisation (10 min) afin d'homogénéiser la température à la surface du substrat.

- **Figure 3.8 (b)** : Etape de pré-dépôt : dépôt d'une monocouche de Ga. Dans ce cas, cela revient à déposer du Ga pendant 2 sec avec une vitesse de croissance de la cellule de 0,5 MC/s.

- **Figure 3.8 (c)** : Fermeture du shutter de la cellule de Ga avec un pallier de stabilisation pour homogénéiser le dépôt en surface

- **Figure 3.8 (d)** : Préparation étape de croissance : montée en température avec régulation du substrat jusqu'à la température de croissance : 570°C. On peut opérer un palier de stabilisation pendant 10 minutes.

- **Figure 3.8 (e)** : Etape de croissance : ouverture en même temps de la vanne d'As et du shutter de la cellule de Ga (la température et la vitesse de dépôt de la cellule de Ga est inchangée : 0,5 MC/s). L'ouverture de la vanne d'As est déterminée en fonction du rapport V/III voulu. Dans le cas où le volume de la goutte de Ga est voulu constant au court du temps (**Figure 3.4**

(c)), seul le temps de dépôt déterminera la longueur des nanofils. Pour réaliser des séries d'échantillons à comparer, les croissances ont été réalisées pendant 15 min.

- **Figure 3.8 (f)** : Fin de l'étape de croissance : fermetures des shutters et vannes des cellules. Il est possible de consommer la goutte de Ga situées à l'extrémité supérieure des nanofils. Pour cela, la vanne d'As est maintenue ouverte pour avoir une atmosphère riche en As durant la redescente en température de l'échantillon.
- **Figure 3.8 (g)** : Croissance d'un coquille de passivation : la redescente en température est réalisée jusqu'à une certaine température favorisant la croissance radiale d'une coquille (environ 400°C). Le temps de dépôt déterminera l'épaisseur de la coquille.
- **Figure 3.8 (h)** : Fin de la croissance : fermeture de l'ensemble des shutters et vannes et diminution de la température de l'échantillon jusqu'à la température ambiante.

Les étapes des traitements chimiques, de dégazage et de transfert jusqu'à la MBE reposent sur le savoir-faire de l'expérimentateur. Les paramètres du pré-dépôt et de la croissance des nanofils sont prédéfinis par l'utilisateur. La croissance est automatisée via une recette de croissance intégrant les paramètres précédents (temps, températures, rampes …) sur une interface LabVIEW développées dans les techniciens du laboratoire. Certaines étapes de croissance peuvent être suivies *in situ* avec l'analyse RHEED (voir **Chapitre 2**). La figure de diffraction obtenue permet de connaître l'état de surface de l'échantillon (reconstructions du substrat, temps de nucléation et structure cristalline des nanofils) durant la croissance.

Durant trois années de travaux, les paramètres tels que le temps de dépôt, la température, la vitesse de dépôt ont varié/dérivé car le bâti de croissance évolue au cours du temps (**Chapitre 2**, **Partie 2.2.1.2**, **Figure 2.8**). De plus, le molyblock permettant de fixer les échantillons est aussi une cause de variation de paramètres. La mesure et la valeur réelle de la température de l'échantillon sont différentes et ce phénomène est d'autant plus marqué à mesure que la thermique du molyblock change après chaque dépôt de GaAs sur le molyblock. La variation de la thermique est de plus en plus faible à mesure que l'épaisseur déposée est de plus en élevée. Les paramètres optimaux présentés dans la partie suivante, ont été ajustés durant la thèse.

3.3.2 - Homogénéité de la croissance des nanofils

Un échantillon est homogène en surface si la densité et la morphologie des nanofils sont identiques sur l'ensemble de la surface. Pour accorder l'émission des nanofils entre eux, l'homogénéité est une condition essentielle et cela est un moyen de savoir que les paramètres de croissance ont bien été déterminés.

Pour la croissance d'échantillons homogènes, le dépôt de matière doit être uniforme en surface. Une cellule d'effusion est à une certaine distance et est incliné par rapport au substrat. Ainsi, le flux n'est pas normal à la surface de l'échantillon, on parlera d'angle d'incidence, qui sera noté α par la suite. Pour la MBE utilisée, l'angle d'incidence de la cellule de Ga est $\alpha_{Ga(5)} = 33°$. Cet angle produit un effet d'ombrage durant la croissance des nanofils en fonction de leur longueur et densité (**Figure 3.9**).

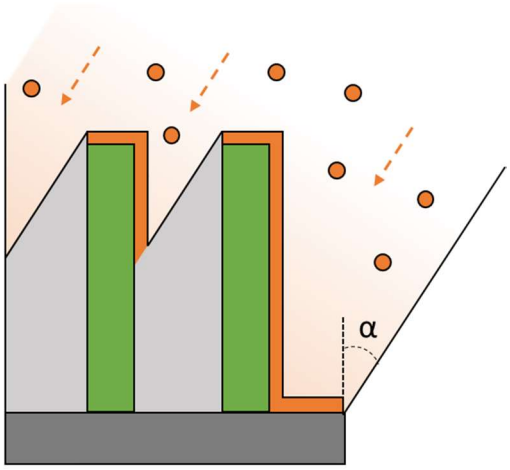


Figure 3.9 *: Phénomène d'ombrage lors de la croissance d'une coquille avec un angle d'incidence α=33°.*

Des études ont été menées dans le groupe de recherche du laboratoire pour étudier l'effet de l'angle d'incidence sur la croissance [Guan, 2017], [Vettori, 2019 a] ainsi que dans d'autres groupes dans un contexte un peu différent du nôtre [Zhang, 2010], [Tchernycheva, 2007], [Glas, 2013]. Pour limiter son effet et ainsi homogénéiser les dépôts, l'échantillon doit être mis en rotation.

Les premiers échantillons épitaxiés n'étaient pas très homogènes et cela était observable à la couleur des échantillons. Macroscopiquement, un dégradé de couleurs été observé, les zones plus sombres correspondaient à une forte densité de nanofils (**Figure 3.10 (a) (b) (c)**). La longueur et le diamètre des nanofils sont de 1 ± 0,05 µm et 220 ± 10 nm respectivement tandis que la densité de nanofils varie de 1,5 NFs/µm² (**Figure 3.10 (a)**) à 0,5 NFs/µm² (**Figure 3.10 (c)**). Plusieurs paramètres peuvent être ajustés pour améliorer l'homogénéité des échantillons.

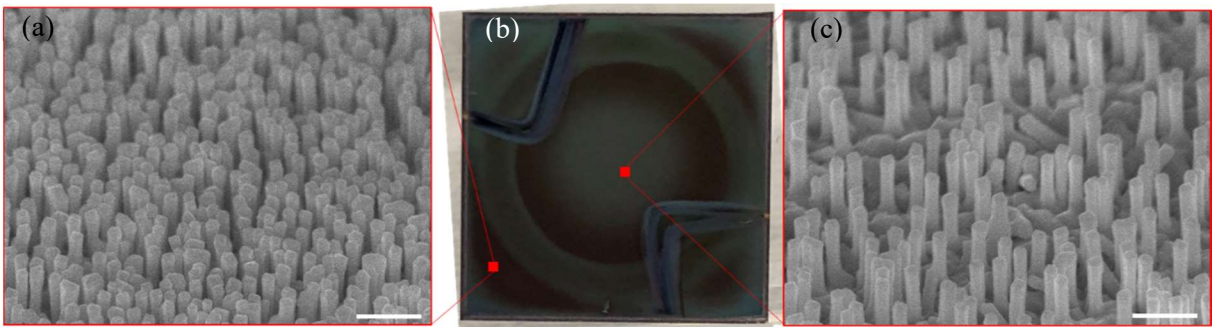


Figure 3.10 *: Photos d'un échantillon (b) après la croissance de nanofils III-V. Images MEB sur le bord de l'échantillon (a) et au centre de l'échantillon (c) inclinés à 45° (la barre d'échelle blanche représente 1µm).*

Effet du RHEED

Deux échantillons de paramètres identiques avec et sans faisceau d'électrons RHEED durant toutes les étapes de croissance sont présentés en **Annexe I**. Le faisceau d'électrons RHEED affecte l'homogénéité de la densité de nanofils de l'échantillon. Une analyse complémentaire sur l'origine de l'effet du RHEED est présentée dans cette **Annexe I**. Cela a permis de conclure que le faisceau d'électrons RHEED doit être éteint lors des étapes de montée en température de l'échantillon et pré-dépôt. Il peut être allumé lors de la croissance des nanofils.

Effet de la température du substrat

L'architecture du système four/échantillon du réacteur ne permet pas d'avoir une température homogène à la surface de l'échantillon rapidement lors d'une variation de température (**Chapitre 2**, **Partie 2.2.1.1**). Cela a un effet direct sur la température de croissance des nanofils et donc sur l'homogénéité en surface de l'échantillon. De plus, les cavaliers métalliques fixant l'échantillon sur le molyblock augmentent la température localement à la surface de l'échantillon. Pour l'homogénéisation de la température en surface de l'échantillon, un procédé de thermalisation du substrat peut être réalisé avec des paliers de stabilisation [Dursap, 2022]. Les paliers de stabilisation sont d'autant plus pertinents pour des échantillons ayant relativement une grande surface (2 pouces). Les résultats pour de telles surfaces sont présentés dans la **Figure 3.11**.

Les mesures de la longueur, du diamètre et de la distribution de densité de l'échantillon ont été acquises du bord vers le centre du wafer. Des images MEB ont été prises tous les 5 millimètres (**Figure 3.11 (a)-(d)**). L'évolution spatiale de ces caractérisations est représentée sur le graphique présenté dans la **Figure 3.11 (f)**. Ces valeurs sont à symétrie circulaire, identiques par rotation car l'échantillon était en rotation lors de la croissance. Sur l'ensemble du wafer, la longueur des nanofils est de 2,05 ± 0,3 µm, le diamètre de 115 ± 15 nm et la densité 2,1 ± 0,1 NFs/µm². Ces valeurs démontrent l'homogénéité de la croissance de nanofils sur wafer 2 pouces avec un procédé de thermalisation réalisant des paliers de stabilisation de 10 min après chaque variation de température de l'échantillon et après l'étape de pré-dépôt. Après avoir pris en compte les dernières observations et conclusions, nous avons pu obtenir une croissance homogène de nanofils III-V pour un échantillon de 1,5 x 1,5 cm² (**Figure 3.12**).

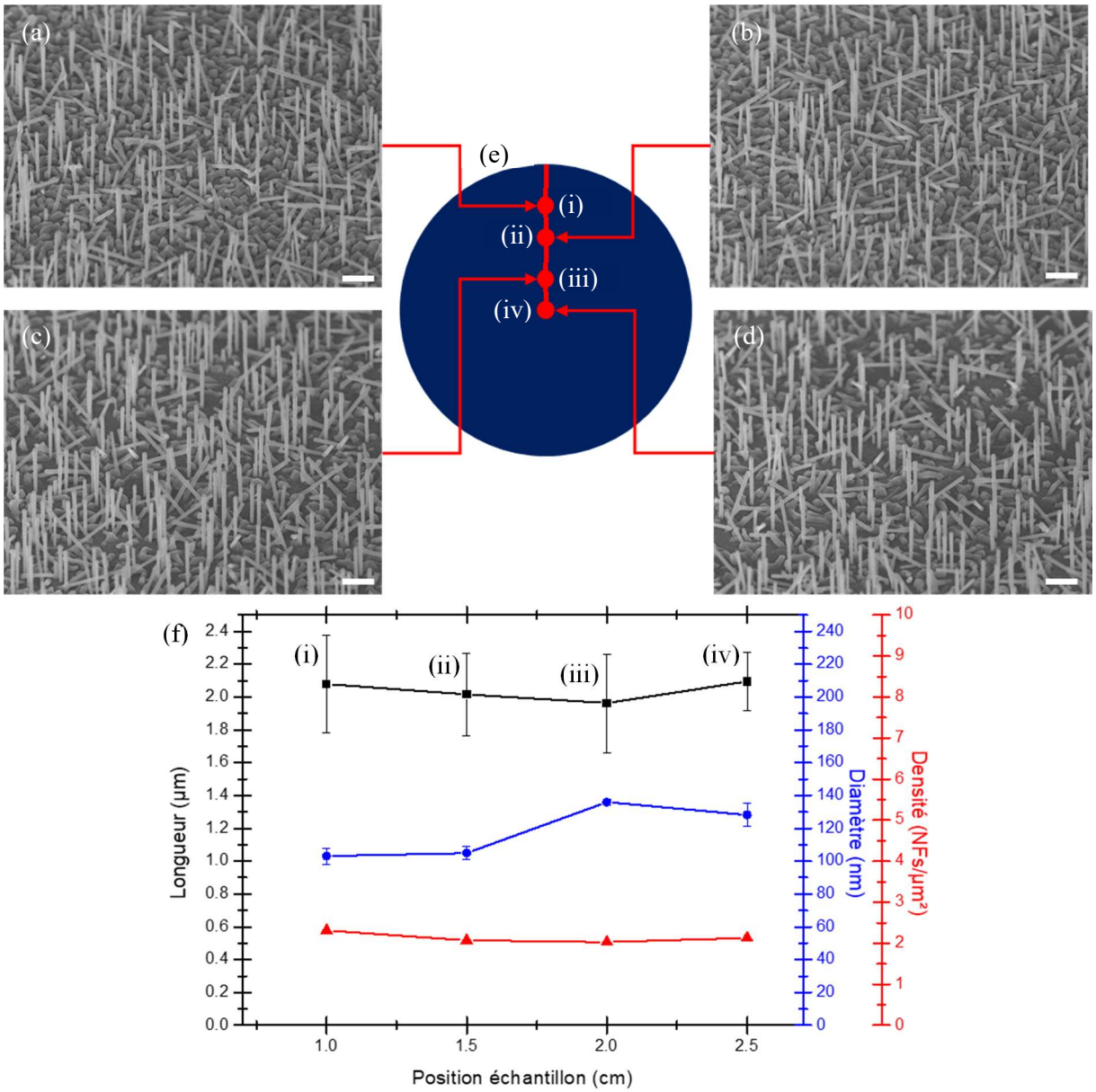


Figure 3.11 *: Images MEB à différentes positions (i - iv) d'un wafer 2 pouces (a – d) inclinés à 45° avec procédé de thermalisation lors de la croissance. Les barres d'échelles blanches représentent 1 µm. Schéma simplifié d'un wafer 2 pouces pour indiquer la position des images MEB. Graphiques des paramètres de longueurs, diamètres et densités des nanofils en fonction de leur position sur le wafer (f).*

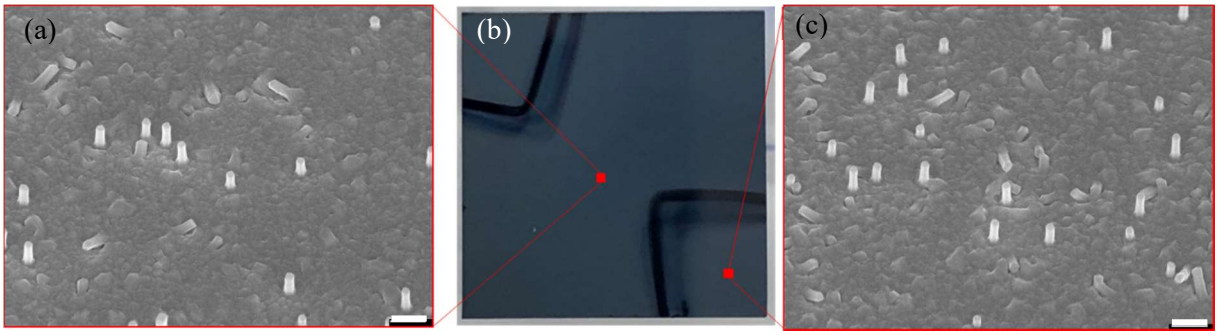


Figure 3.12 *: Photo d'un échantillon homogène (b) et images MEB au milieu (a) et au bord (c) de l'échantillon inclinés à 45° (la barre d'échelle blanche représente 1µm).*

Les études sur l'homogénéisation étant traitées après les séries d'échantillons pour l'optimisation de la croissance, ces études et caractérisations ont été faites au centre des échantillons. Les études réalisées sont l'effet de la température du substrat durant la croissance (**Partie 3.3.3**), l'effet du flux d'arsenic durant la croissance (**Partie 3.3.4**) et l'effet de la température du substrat et de la quantité de Ga déposé durant le pré-dépôt (**Partie 3.3.5**). Pour les caractérisations des nanofils, la longueur est mesurée de la base du nanofil jusqu'en dessous de la goutte de Ga (sinon la mesure sera faite jusqu'en haut du nanofil). La procédure de mesure de la longueur et du diamètre est réalisée sur trois images MEB correspondant à trois zones différentes avec la mesure d'au moins une vingtaine de nanofils par images MEB. Les mesures sont moyennées entre elle permettant aussi de calculer les barres d'erreurs. Pour la densité, elle est calculée à partir de la moyenne de la densité de trois images MEB en vue de dessus permettant de compter les nanofils individuellement. La surface de comptage de chaque image MEB est de 110 µm².

3.3.3 - Effet de la température du substrat durant la croissance

Pour étudier l'effet de la température du substrat durant l'étape de croissance des nanofils, la procédure de croissance de la série d'échantillon est :

- Pré-dépôt : dépôt de Ga à 0,5 MC/s pendant 2 secondes à une température de substrat : $T°_{sub}$ = 450°C.
- Croissance : 15 min de croissance axiale de nanofils GaAs autocatalysée (V/III = 2,3), sans consommation de la goutte de Ga, à la température $T°_{sub}$ selon l'échantillon (**Tableau 3.1**).

Échantillon	$T°_{sub}$ (°C)
a	600
b	580
c	560
d	540
e	520
f	500

Tableau 3.1 *: Tableau récapitulatif des valeurs de température du substrat lors de la croissance pour 6 échantillons notés de a à f.*

La **Figure 3.13** présente les images MEB des échantillons inclinés de 45° ainsi réalisés en fonction de la température du substrat pendant la croissance.

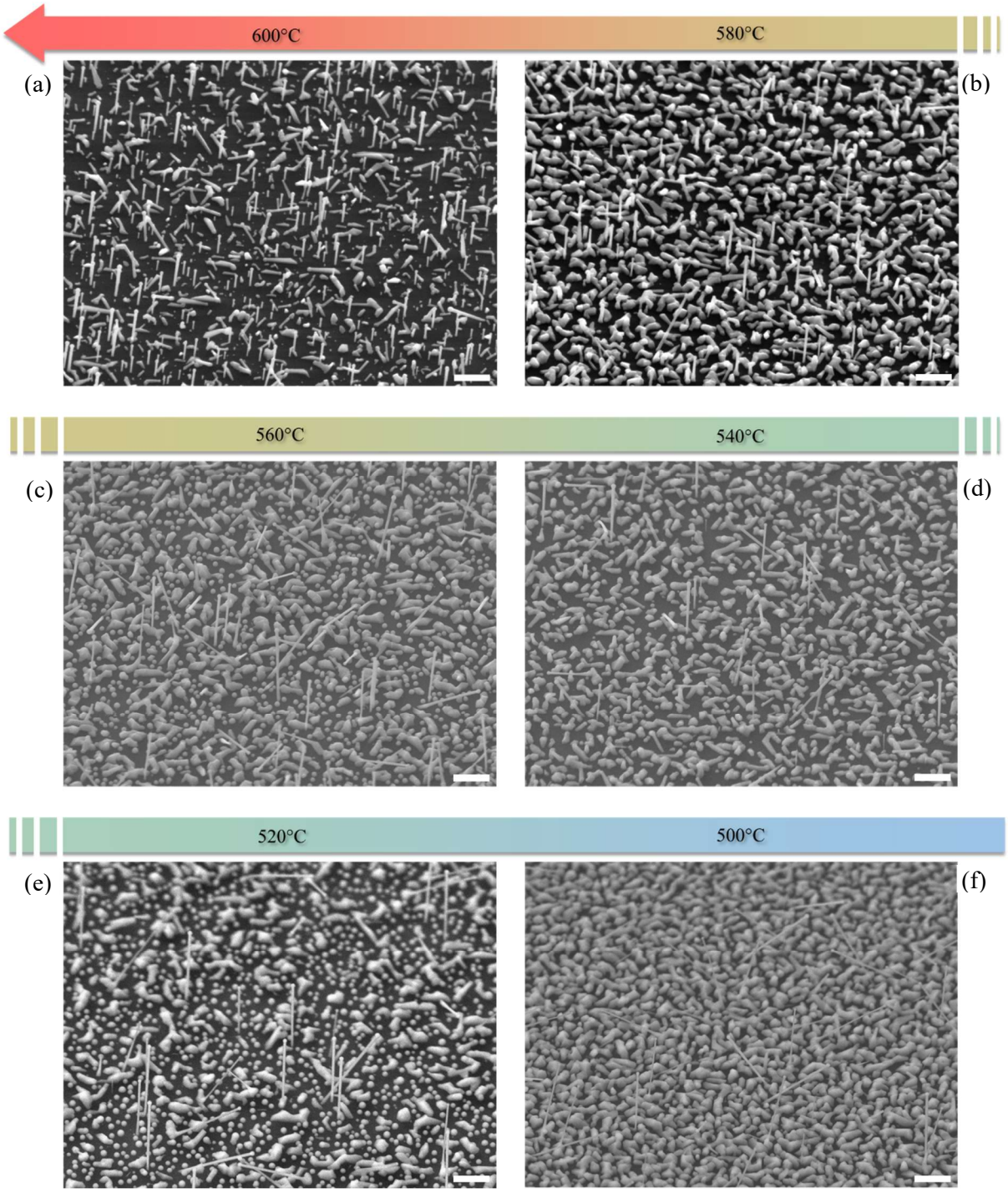


Figure 3.13 *: Images MEB des échantillons inclinés de 45° de nanofils de GaAs crûs à différentes températures de croissance : 600°C (a), 580°C (b), 560°C (c), 540°C (d), 520°C (e), 500°C (f). La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

Les valeurs relevées de l'évolution de la longueur et du diamètre des nanofils en fonction de la température du substrat sont présentés sur la **Figure 3.14**.

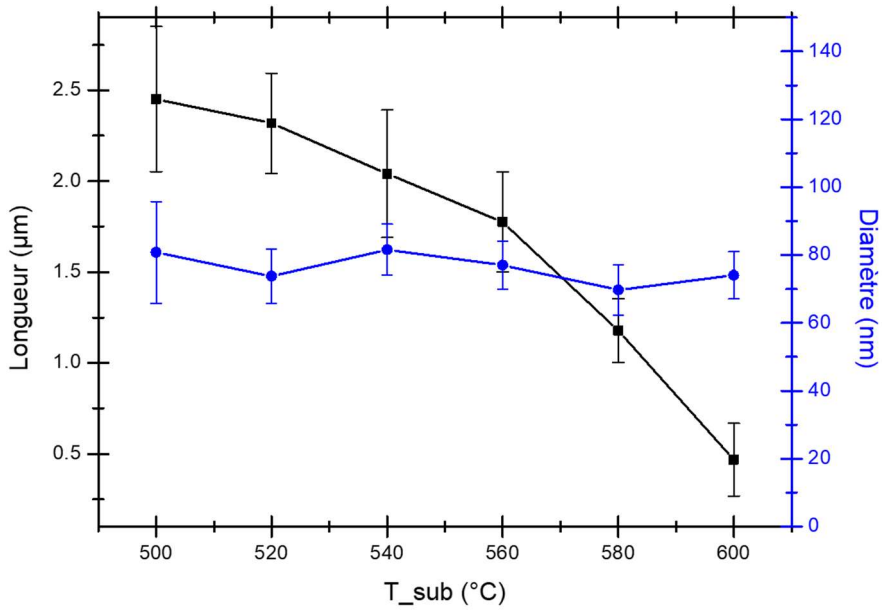


Figure 3.14 *: Graphique représentant la variation de la longueur (à gauche) et le diamètre (à droite) des nanofils en fonction de la température du substrat durant la croissance.*

On observe que la longueur des nanofils diminue à mesure que la température augmente : de 2,5 µm à 500°C à 0,5 µm à 600°C. Cette observation est connue et cohérente avec les résultats de la littérature [Plissard, 2010]. Physiquement, cela signifie qu'à mesure que la température augmente, il y a de plus en plus de désorptions de Ga et As. Les nanofils sont plus courts car qu'il y a moins d'incorporation dans la goutte de Ga. La vitesse axiale de croissance avec la méthode VLS est dépendante de la température [Glas, 2020]. De plus, à partir de l'observation des images MEB (**Figure 3.13**), on remarque que la densité des cristaux 2D de GaAs à la surface du substrat ainsi que leur taille/dimension diminuent avec augmentation la température de croissance. Cela pour les mêmes raisons que pour les nanofils.

Pour le diamètre des nanofils, on peut considérer que ce dernier est constant avec une valeur de 75 ± 7 nm. Ce résultat est aussi cohérent avec la littérature [Plissard, 2010].

La densité de nanofils n'a pas été mesurée pour ces échantillons, mais la densité en fonction de la température diminue fortement lorsque la température du substrat est très élevée [Becdelievre, 2017]. Cette température critique n'a pas été atteinte pour les échantillons présentés car ces températures dégradent fortement les propriétés thermiques du molyblock.

3.3.4 - Effet du flux d'arsenic durant la croissance

Pour cette étude, trois échantillons ont été réalisés pour différent flux d'élément V et donc différent rapport V/III suivant la procédure suivante :

- Pré-dépôt : dépôt de Ga à 0,5 MC/s pendant 2 secondes à une température de substrat : $T°_{sub}$ = 450°C.
- Croissance : 15 min de croissance axiale de nanofil GaAs autocatalysée, sans consommation de la goutte de Ga à $T°_{sub}$ = 580°C, pour différents rapports V/III selon l'échantillon (**Tableau 3.2**)

Échantillon	P_{flux} As (Torr)	V/III
a	$3{,}41.10^{-6}$	2,3
b	$6{,}74.10^{-6}$	4,6
c	$1{,}01{,}10^{-5}$	6,9

x2 x3

Tableau 3.2 *: Tableau récapitulatif des valeurs du rapport V/III lors de la croissance pour 3 échantillons notés de a à c.*

Les images MEB des échantillons inclinés à 45° de différents rapports V/III sont présentées dans la **Figure 3.15**.

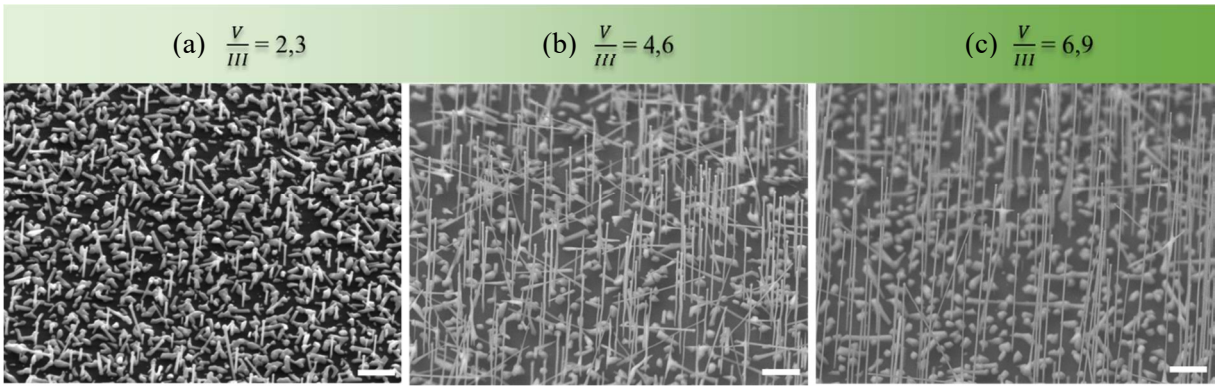


Figure 3.15 *: Images MEB des échantillons inclinés à 45° de nanofils de GaAs pour différentes valeur du rapport V/III : 2,3 (a), 4,6 (b), 6,9 (c). La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

Ces échantillons sont très différents et diffèrent par la longueur des nanofils. Le rapport V/III a principalement un effet sur la longueur des nanofils. En effet, si la valeur du rapport augmente, cela signifie que la quantité d'As est plus importante et donc, il y aura plus d'incorporation de cet élément dans la goutte de de galium. Ainsi, la sursaturation en élément V sera atteinte plus rapidement et la vitesse de croissance augmentera, les nanofils seront plus longs pour un même temps de croissance. De plus, le diamètre des nanofils doit diminuer si le rapport V/III augmente car, la quantité de Ga étant constante, la goutte aura un volume plus faible si la quantité d'As est plus importante. Cela semble correspondre aux valeurs mesurées de la longueur et du diamètre de ces échantillons dans la **Figure 3.16**.

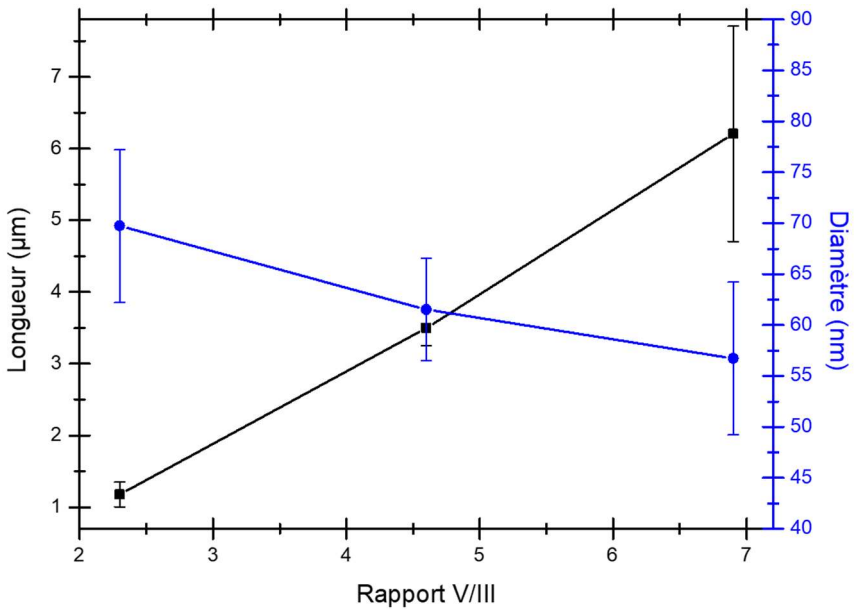


Figure 3.16 *: Graphique représentant la variation de la longueur (à gauche) et le diamètre (à droite) des nanofils en fonction du rapport V/III*

L'augmentation de la longueur des nanofils en augmentant le rapport V/III a une tendance linéaire. En triplant la valeur du rapport V/III, la longueur des nanofils est multipliée par 6. Ces résultats ont été observés dans la littérature [Paek, 2009], [Glas, 2013]. Si le rapport V/III est trop élevé, la goutte peut être entièrement consommée et donc interrompre la croissance [Plissard, 2010].

3.3.5 - Etape de pré-dépôt

L'étape de pré-dépôt nécessite un intérêt particulier car elle détermine la morphologie et la densité des nanofils. Elle est indispensable pour la méthode de croissance VLS autocatalysée. Nous avons décidé d'étudier deux effets : l'effet de la température du substrat (**Partie 3.3.5.1**) et l'effet du temps de pré-dépôt de Ga pour une même quantité de Ga déposée (**Partie 3.3.5.2**).

3.3.5.1 - Effet de la température du substrat

Pour cette étude, la procédure de croissance est la suivante :

- Pré-dépôt : dépôt de Ga à 0,5 MC/s pendant 2 secondes à la température $T°_{sub}$ selon l'échantillon (**Tableau 3.3**)

Échantillon	$T°_{sub}$ (°C)
a	500
b	450
c	400

Tableau 3.3 *: Tableau récapitulatif des valeurs de température du substrat lors du pré-dépôt pour 3 échantillons notés de a à c.*

- Croissance : 15 minutes de croissance axiale de nanofils GaAs autocatalysée, sans consommer la goutte de Ga, à la température $T°_{sub}$ = 570°C avec un rapport V/III = 2,3.

Les images MEB inclinés à 45° et en vue de dessus des différents échantillons en fonction de la température de pré-dépôt sont présentées dans la **Figure 3.17**.

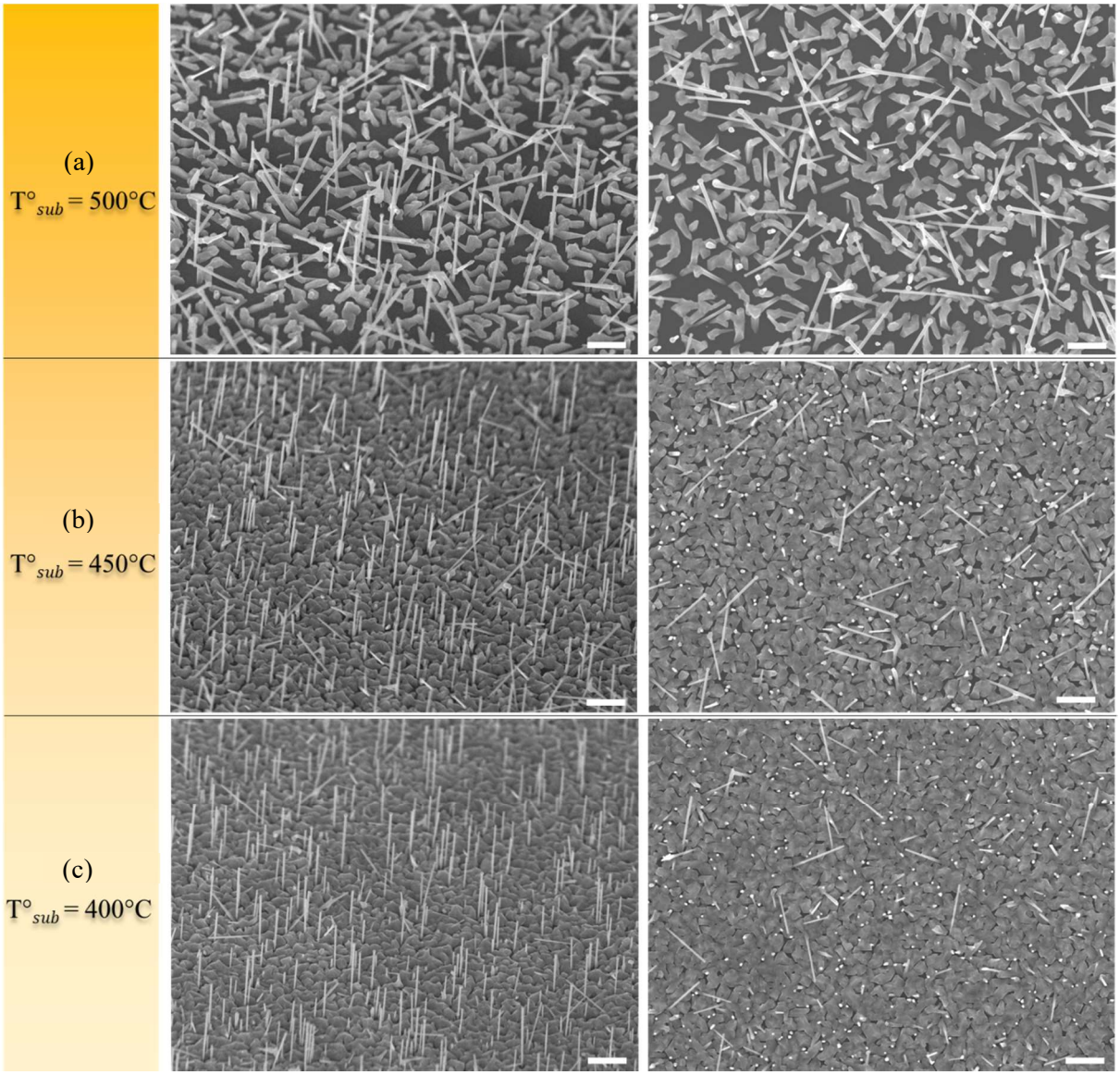


Figure 3.17 *: Images MEB des échantillons inclinés de 45° (à gauche) et en « vue de dessus » (à droite) de nanofils de GaAs crûs à $T°_{sub}$=570° pour différentes valeurs de température de substrat pendant le pré-dépôt : 500°C (a), 450°C (b), 400°C (c). La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

Les valeurs mesurées de la longueur, du diamètre et de la densité sont présentées dans la **Figure 3.18**.

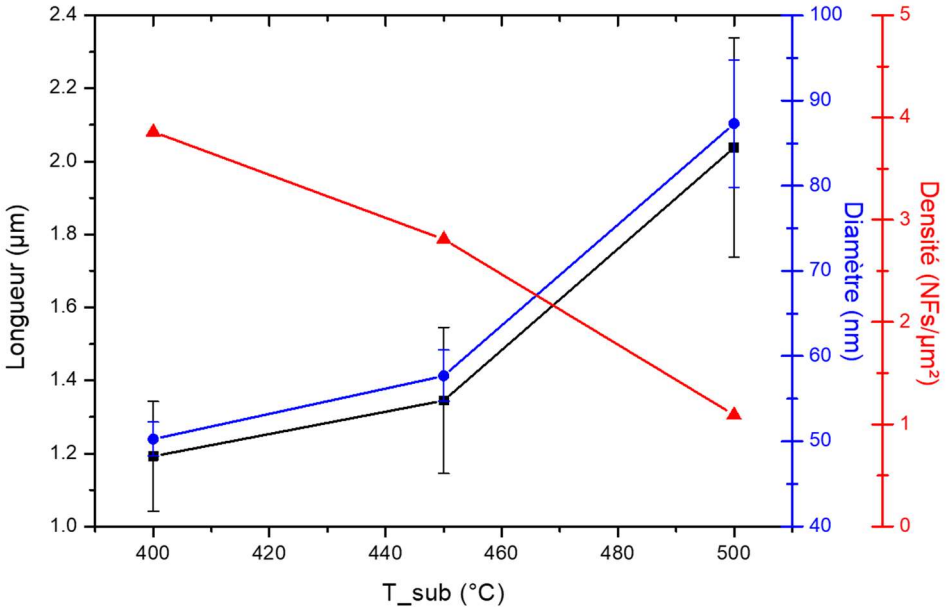


Figure 3.18 *: Graphique de l'évolution de la longueur (en noir), du diamètre (en bleu) et de la densité (en rouge) des nanofils de GaAs pour différentes températures du substrat lors du pré-dépôt.*

À partir des données obtenues sur la **Figure 3.18**, lorsque la température du substrat durant le pré-dépôt augmente (de 400°C à 500°C), le diamètre augmente de 50 ± 3 nm à 87 ± 7 nm, la longueur des nanofils augmente de 1,20 ± 0,15 µm à 2,00 ± 0,35 µm alors que la densité diminue de 3,9 à 1,1 NFs/µm². Durant le pré-dépôt, pour une température de substrat relativement élevée, les atomes de Ga diffuseront sur une plus grande longueur. Ainsi, les gouttes de Ga formées en surface seront de faible densité et leur diamètre sera plus élevé. Lors de la croissance, les gouttes de Ga seront plus grosses en volume et le diamètre des nanofils sera plus important. Cet effet de taille de goutte permettra une plus grande quantité d'incorporation d'As. Les nanofils seront plus longs. Cette interprétation physique des mécanismes permet de comprendre les observations et mesures faites durant cette étude. Ces résultats sont cohérents avec ceux déjà publiés [Tauchnitz, 2017].

3.3.5.2 - Effet de la quantité de gallium déposé

Cette étude concerne l'effet de la quantité de Ga déposée. Elle a été réalisée plus tard dans le développement de la thèse pour des analyses de nanofils GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP auto-catalysés. Nous verrons dans la **Partie 3.4.2** les détails de la procédure pour ce type d'hétérostructure. Cette hétérostructure a exactement la même procédure de pré-dépôt que pour les nanofils de GaAs :

- Pré-dépôt : dépôt de Ga à 0,5 MC/s pendant t_{dep} qui dépend de l'échantillon (**Tableau 3.4**), à une température de substrat : $T°_{sub}$ = 450°C.

Échantillon	t_{dep} (sec)	MC de Ga déposée(s)
a	2	1
b	8	4

Tableau 3.4 *: Tableau récapitulatif des valeurs de temps de pré-dépôt de Ga pour 2 échantillons notés : a pour 2 sec et b pour 8 sec.*

- Croissance : 1 min 30 de croissance axiale de GaAsP auto-catalysé avec boîte quantique de GaAs (V/III = 3,15) pendant 9 sec, avec consommation la goutte de Ga, à la température $T°_{sub}$ = 530°C. Croissance radiale de GaInP pendant 25 min.

Deux échantillons avec un temps de pré-dépôts quatre fois plus long ont été réalisés. Cela permet de pouvoir conclure sur la tendance évolutive de cet effet sur la densité et morphologie des nanofils. Ainsi, les images MEB obtenues sont présentées dans la **Figure 3.19**.

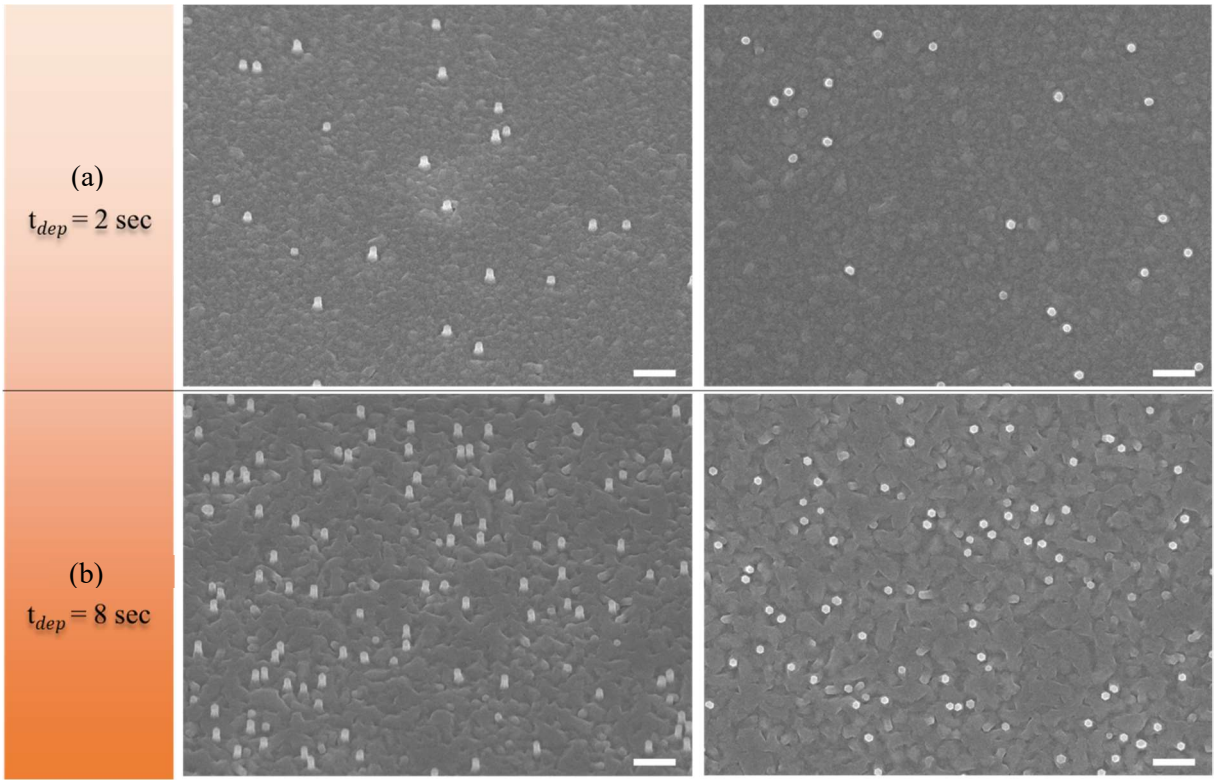


Figure 3.19 *: Images MEB des échantillons inclinés de 45° (à gauche) et en « vue de dessus » (à droite) de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP crûs pendant t_{dep}=2sec (a) et t_{dep}=8sec (b. La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

La principale différence entre les échantillons (a) et (b) est la densité de nanofils. Parmi les paramètres qui ont une influence sur la densité, comme la température du substrat durant la croissance, la quantité de dépôt durant le pré-dépôt a un effet sur la densité sans modifier morphologie des nanofils. Cela est confirmer avec les valeurs mesurées du diamètre, de la longueur et de la densité présentées **Figure 3.20**.

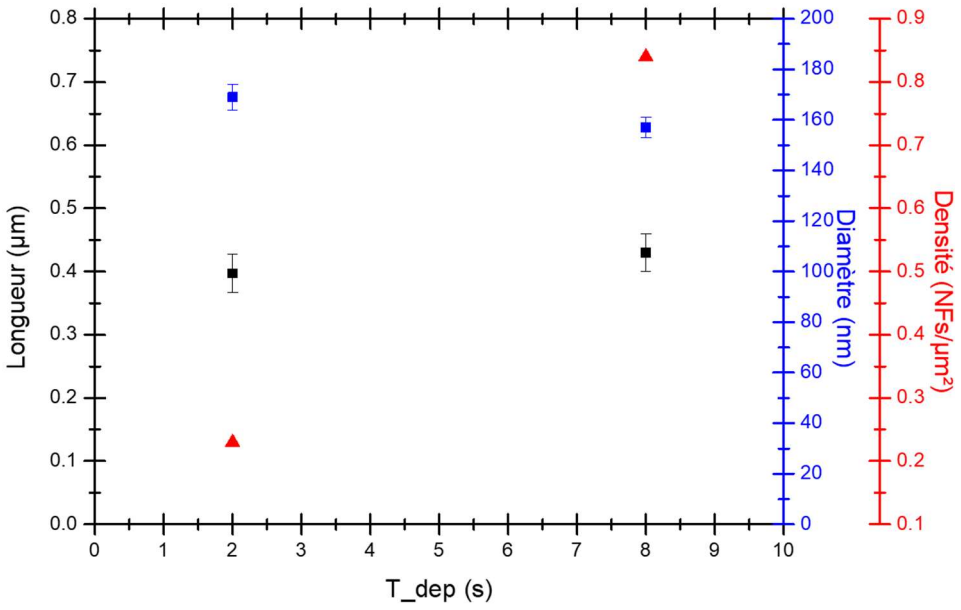


Figure 3.20 : *Graphique de l'évolution de la longueur (carrés noirs), du diamètre (ronds bleus) et de la densité (triangles rouges) des nanofils pour différent temps de pré-dépôt de gallium lors du pré-dépôt.*

Il y a eu 4 fois plus de dépôt de Ga sur l'échantillon (b) que sur l'échantillon (a) (**Tableau 3.4**), la densité de l'échantillon (b) est 4 fois plus importante que l'échantillon (a) : pour 1 MC de Ga déposée, la densité est de 0,2 NFs/µm² et elle est de 0,8 NFs/µm² pour 4 MC de Ga déposées (**Figure 3.20**) La relation entre les deux est donc linéaire. Dans notre équipe, il a été observé que si le temps de dépôt est trop élevé la longueur des nanofils diminue [Becdelievre, 2017]. En effet, pour une quantité de Ga et d'As présents dans la MBE, à un certain temps, si la densité de nanofils est trop élevée il y aura moins de matière qui s'incorporera dans chaque goutte de Ga et donc la croissance sera plus lente. De plus, si le temps de dépôt est trop élevé, on obtiendra des objets qui auront un diamètre plus élevé que leur longueur.

3.3.6 - Conclusion des paramètres optimaux

Suite aux études présentées, la plupart des paramètres ont pu être déterminés en fonction de valeurs de diamètre, longueur et densité voulus pour les dispositifs à nanofils des chapitres suivants. Ainsi, pour la croissance de nanofils de GaAs avec une longueur, un diamètre et une densité respectivement de 1,5 µm, environ 70 nm et environ 2 NFs/µm², les paramètres de croissance sont :

- Pré-dépôt : dépôt de Ga à 0,5 MC/s pendant 2 secondes à une température de substrat : $T°_{sub}$ = 450°C.
- Croissance : 15 min de croissance axiale de nanofil GaAs (Ga : 0,5 MC/s et As : 1,2 MC/s) autocatalysée à = 570°C et V/III = 2,4.

Avec une rampe de 20°C/min lors de la montée en température du four pour chaque étape. Pour l'homogénéisation de cette croissance, des paliers de stabilisations de 10 min après chaque variation de $T°_{sub}$ et après pré-dépôt de Ga. Les images MEB de ces nanofils sont présentées dans la **Figure 3.21**.

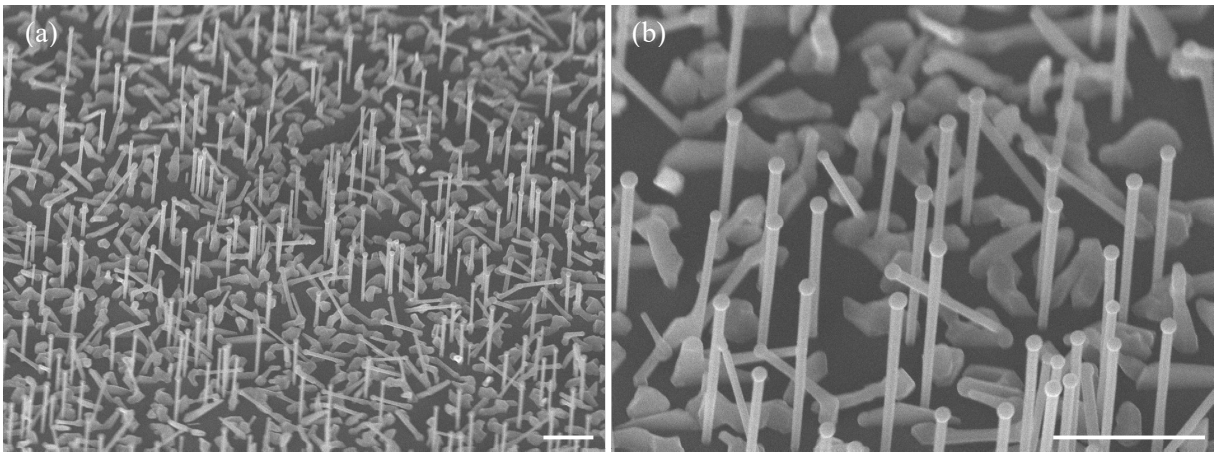


***Figure 3.21**: Images MEB inclinées à 45° d'un échantillon de nanofils GaAs avec les paramètres de croissances optimisés avec un faible (a) et fort (b) grossissement. Les barres d'échelles blanches représentent 1 µm.*

Pour une optimisation constante au cours de cette thèse, ces paramètres ont été sujets à des ajustements notamment après chaque calibration du réacteur. Ces études ont permis de comprendre les phénomènes physiques, les mécanismes de la croissance de nanofils mais aussi d'avoir pu explorer les limites des procédures de ces croissances complexes. L'ensemble des paramètres de croissance n'ont pas été tous étudiés, notamment le temps de croissance des nanofils qui peut donner lieu à des interprétations physiques complexes notamment lorsque l'on souhaite faire la croissance de nanofils ultra-longs (des dizaines de µm) [Le Thuy, 2013], [Glas, 2013], [Ramdani, 2012], [Becdelievre, 2017].

3.4 - Croissance d'hétérostructures sur substrat Si(111)p++

Comme présenté dans le **Chapitre 1**, les hétérostructures sont des structures composées de différents matériaux. Ces structures sont construites à base d'une hétérojonction qui est l'interface entre deux couches de matériaux différents. Grâce à leur morphologie et leur taille, les nanofils offrent plusieurs degrés de liberté pour la croissance d'hétérostructures à faibles dimensions. La possibilité de faire varier, lors de la croissance, le type de matériau ou même la phase cristalline dans un nanofils permet de modifier les propriétés. On peut, généralement, changer le type de matériau ou la phase cristalline dans la direction de l'axe de croissance du nanofil (axial) [Mata, 2014] ou transversal à l'axe de croissance (radial) [Jones, 2015]. Ces possibilités peuvent être exploitées pour obtenir des hétérostructures quantiques, y compris des puits quantiques, et boîtes quantiques intégrés dans les nanofils. La plupart du temps, ces matériaux sont des semi-conducteurs ayant une énergie de gap différente, ce qui affecte la mobilité des porteurs pouvant générer du confinement quantique (**Chapitre 1**, **Partie 1.1.2.1**). Du fait de leurs structures de bandes, les hétérostructures ont de nombreuses applications notamment dans le domaine des télécommunications [Herranz, 2020], des lasers [Zhang, 2019] ou encore du photovoltaïque [Cao, 2012], etc…

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à deux types d'hétérostructures avec géométrie nanofils, à savoir des nanofils à structure cœur/coquille : GaAs/AlGaAs (**Partie 3.4.1**) puis à des nanofils avec boîte quantique dans une structure cœur/coquille : GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP (**Partie 3.4.2**).

3.4.1 - Nanofils à structure cœur/coquille : GaAs/AlGaAs

La première démonstration de fabrication d'hétérostructures cœur/coquille avec la géométrie nanofil fût pour des nanofils de Si/Ge [Lauhon, 2002]. Par la suite, la croissance d'hétérostructures cœur/coquille fût réalisée avec des matériaux III-V notamment avec des nanofils de GaN/AlGaN et furent utilisés comme preuve de concept pour des dispositifs électroniques [Qian 2005] et en optoélectronique [Qian 2004]. Cela a permis de démontrer le potentiel et les intérêts que pouvait avoir le contrôle de la croissance axiale (cœur) et radiale (coquille) pour les semi-conducteurs et les applications.

Les nanofils de GaAs s'oxydent naturellement au contact de l'air [Zhang, 2014]. Cet oxyde fait quelque nm d'épaisseurs et est un complexe chimique (en composition). Dans le cas de la géométrie nanofils, le rapport surface/volume étant élevé, l'oxydation du GaAs est plus importante dû à un plus grand nombre de sites actifs pour la dissociation de l'O_2. Cet oxyde engendre des recombinaisons de paires électrons-trous non-radiatives en surface. Pour éviter cela, il a été proposé d'utiliser une configuration cœur/coquille avec un matériau à plus grand gap. Dans ce cas, l'avantage est double. Premièrement, la coquille va passiver un nanofil semi-conducteur de GaAs et donc éviter l'oxydation de ce dernier. Et deuxièmement, le matériau à grand gap va confiner les porteurs dans le GaAs et ainsi augmenter la durée de vie des porteurs, limiter la recombinaison et la diffusion aux interfaces [Tomioka, 2009], [Gutsche, 2012], [Rudolph, 2013]. Le matériau à grand gap doit posséder une structure et un paramètre de maille qui permette de l'épitaxier sur les nanofils de GaAs sans générer de défauts (dislocations) à l'interface cœur/coquille, ce qui est le cas de l'AlGaAs. De nombreuses études ont été réalisées sur la possibilité de fabriquer ces hétérostructures. Cela est réalisable si la composition d'aluminium est inférieure à 15% [Noborisaka, 2005], [Titova, 2006], [Hoang, 2007]. Ces études se sont appuyées sur des caractérisations par photoluminescence des nanofils de GaAs/AlGaAs. D'autres se sont focalisés sur la cristallinité de ces nanofils ainsi que sur leurs propriétés structurales avec l'absence de dislocations à l'interface GaAs/AlGaAs [Ouattara, 2007]. De plus, il est possible de protéger l'AlGaAs de ces nanofils et d'empêcher l'oxydation en déposant une coquille supplémentaire de GaAs.

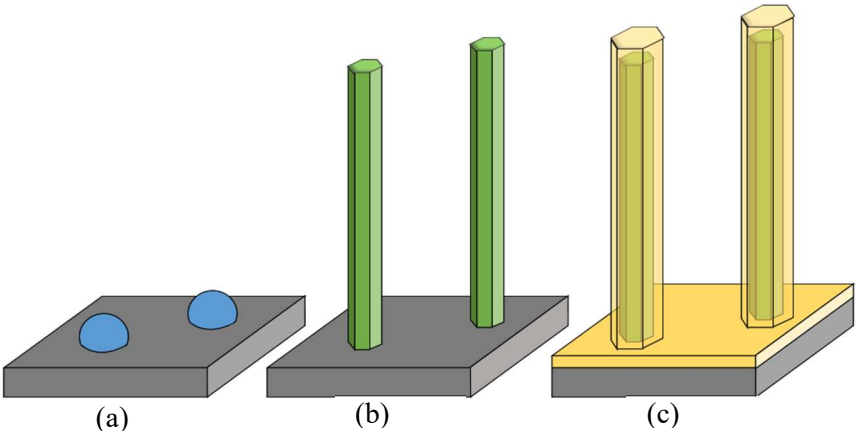


Figure 3.22 *: Représentation schématique de la croissance de nanofils GaAs/AlGaAs sur substrat silicium avec pré-dépôt de goutte de Ga (a), la croissance de nanofils de GaAs (b) et dépôt de la coquille d'AlGaAs (c).*

La procédure de fabrication de nanofils cœur/coquille est illustrée dans la **Figure 3.22**. Nous avons réalisé ce type de nanofils. Le dépôt de gouttes de Ga est, premièrement, réalisé sur le substrat

lors du pré-dépôt. La croissance axiale du cœur des nanofils de GaAs est réalisée suivant la procédure « classique » des mécanismes de croissance VLS avec les paramètres optimisés présenté dans la **Partie 3.3**. La goutte de Ga, en haut des nanofils doit être consommée. Le dépôt de la coquille d'AlGaAs est réalisé, à plus basse température, pour une croissance radiale. Une deuxième coquille de GaAs peut être déposée sur celle d'AlGaAs, cela est le cas pour l'échantillon de GaAs/AlGaAs/GaAs présenté dans la **Figure 3.23**.

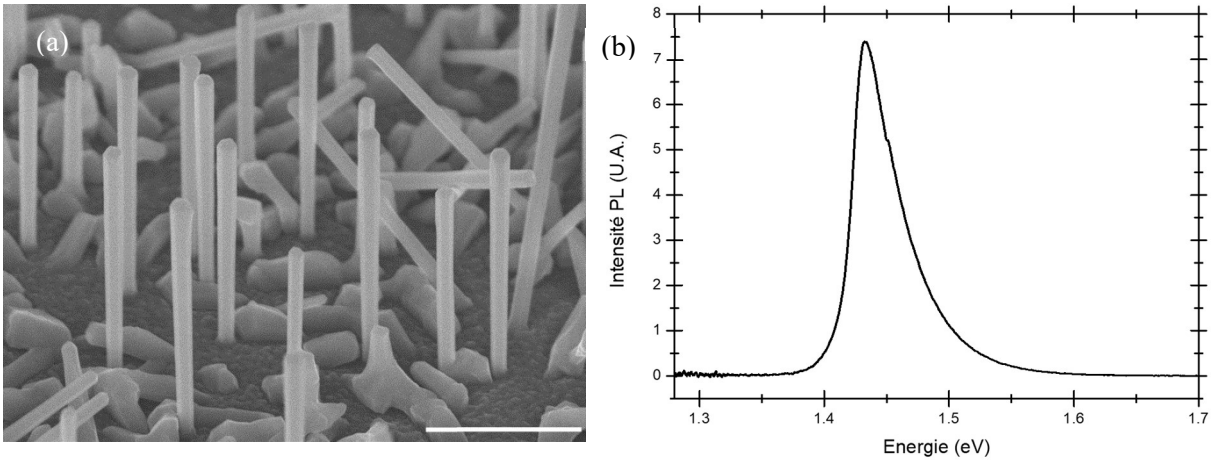


***Figure 3.23** : Image MEB de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs inclinés à 45°(a). La barre d'échelle blanche représente 1µm. Spectre de photoluminescence à température ambiante (λ_{ex}= 532 nm) de nanofils GaAs/AlGaAs/GaAs (b).*

Les nanofils obtenus ont une longueur de 2,05 ± 0,05 µm et un diamètre de 120 ± 8 nm de diamètre (**Figure 3.23(a)**). Un spectre PL a été mesuré à température ambiante avec une excitation laser à la longueur d'onde λ_{ex} = 532 nm (E_{ex} = 2,33 eV) (**Figure 3.23 (b)**). L'analyse et le traitement des données pour les spectres obtenus ainsi que la démarche permettant la détermination du maximum de la courbe du spectre PL sont détaillés dans l'**Annexe II**.

Pour ces nanofils, l'intensité du spectre de photoluminescence est maximale à 1,44 eV et correspond à la luminescence du cœur en GaAs des nanofils. À noter que le diamètre du spot laser sur l'échantillon mesure 200 µm, cela signifie que le spectre obtenu provient de la luminescence d'environ 70 000 nanofils car la densité de nanofils sur l'échantillon est de 2,2 NFs/µm². Dans le massif, le gap du GaAs est de gap E_g = 1,43 eV [Mathieu, 2001]. Cela confirme l'optimisation et la qualité de la croissance de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs. La croissance de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs a été optimisée durant cette thèse et nous discuterons en détail des paramètres de croissance dans le **Chapitre 4** (**Partie 4.5.1.1**) pour la réalisation du dispositif.

3.4.2 - Nanofils avec boîte quantique : GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP

Aujourd'hui, les boîtes quantiques composées de matériaux III-V sont une partie importante des technologies planaires de l'optoélectronique, par exemple dans les lasers [Huffaker, 1998], mais aussi dans des dispositifs pour la spintronique [Awschalom, 2013] ou les technologies quantiques [Hanson, 2007], [Ren, 2019].

Dans les nanofils, la boîte quantique peut être localisée soit suivant la direction radiale (sur les facettes du nanofils) [Uccelli, 2010] soit suivant la direction axiale (dans l'axe de croissance du nanofil) [Wu, 2016]. Ce dernier est le plus populaire et c'est celui-ci que nous allons étudier dans cette thèse.

Cette configuration à la particularité de simplifier la réalisation de l'hétérostructure car il suffit de changer les paramètres de croissance et notamment les matériaux que l'on dépose sans interrompre la croissance. De plus, si le diamètre du nanofil est correctement choisi, cette configuration permet de coupler l'émission de la boîte quantique au mode guidé du nanofil. Il est aussi possible de contrôler avec précision la localisation et les dimensions de la boîte quantique dans le nanofil. Pour notre cas, il s'agira d'une boîte quantique de GaAs (gap de 1,42 eV) insérée dans un nanofil $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ (gap de 1,90 eV). Si les dimensions du GaAs sont assez faibles, on peut obtenir un confinement quantique. De plus, on peut compléter la croissance de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ) avec une croissance radiale de $Ga_{0,7}In_{0,3}P$ (E_g = 2,2 eV) qui permettra d'améliorer l'efficacité de l'hétérostructure. En effet, cela aura pour bénéfice de passiver la surface du nanofil et éviter la recombinaison des porteurs à la surface du nanofil, d'empêcher l'oxydation du nanofil de GaAsP/GaAs(BQ) et optimiser le couplage entre le monde guidé et l'émission de la boîte quantique [Dalacu, 2012], [Sanada, 2007], [Heinrich, 2010].

La structure de bande de cette d'hétérostructure est présentée dans le **Chapitre 1**, **Partie 1.1.2.2**. La procédure de fabrication de nanofils $GaAs_{0,6}P_{0,4}$/GaAs(BQ)/$Ga_{0,7}In_{0,3}P$ est illustrée dans la **Figure 3.24**.

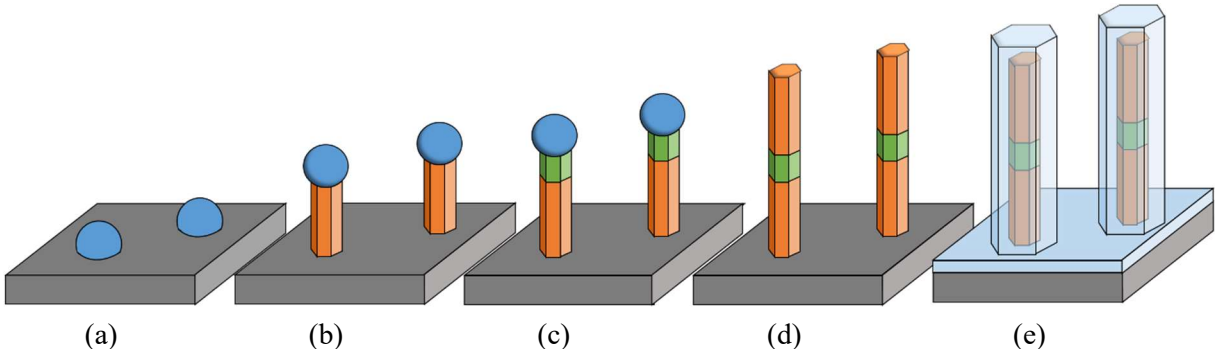


Figure 3.24 *: Représentation schématique de la croissance de nanofils GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP sur substrat silicium avec pré-dépôt de goutte de Ga (a), la croissance de nanofils de GaAsP (b), la croissance de la boîte quantique de GaAs (c), fin de la croissance de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ) (d) et dépôt de la coquille de passivation de GaInP (e).*

Les paramètres de croissance seront présentés dans le **Chapitre 5**. Un échantillon de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP sur substrat Si(111)p_{++} est présenté dans la **Figure 3.24**. Les nanofils obtenus ont les dimensions suivantes : 0,8 ± 0,05 µm de longueur et un diamètre de 190 ± 5 nm (**Figure 3.25 (a)**). L'émission des boîtes quantiques a été mesurée à température ambiante avec une excitation laser à la longueur d'onde λ_{ex}= 532 nm (**Figure 3.25 (b)**. Si l'on compare l'énergie d'émission des boîtes quantiques de GaAs (**Figure 3.25 (b)**) à celles des nanofils GaAs (**Figure 3.23 (b)**), on peut remarquer que l'énergie correspondant au maximum d'émission par les boîtes de GaAs ($E_{GaAsP/GaAs/GaInP}$ = 1,56 eV) est supérieure à celle des nanofils de GaAs ($E_{GaAs/AlGaAs}$ = 1,44 eV). Cela peut être expliqué par le confinement quantique des porteurs dans la boîte.

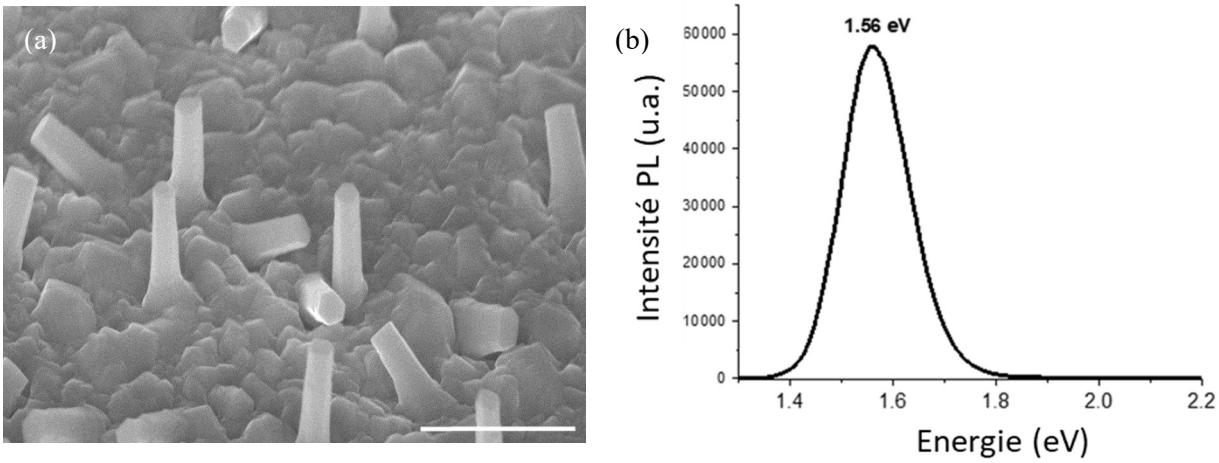


Figure 3.25 *: Image MEB de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP inclinés à 45° (a). La barre d'échelle blanche représente 1µm. Spectre de photoluminescence à température ambiante des nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP (b).*

3.5 - Conclusion de chapitre

Nous avons présenté les théories des mécanismes de croissance VLS des nanofils auto-catalysés ainsi que les paramètres affectant la structure cristallines, l'homogénéité, la morphologie et la densité de la croissance des nanofils. Parmi ces paramètres, nous avons étudié la température du substrat et le flux d'arsenic durant la croissance ainsi que la température du substrat et la quantité de Ga déposée durant le pré-dépôt. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans notre groupe [Becdelievre, 2017], [Guan, 2017], [Fouquat, 2018], [Vettori, 2019 a], [Dursap, 2022] et confirment leur reproductibilité.

Le contrôle de ces paramètres ont permis la croissance d'hétérostructures nanofils de type cœur/coquille GaAs/AlGaAs/GaAs avec une émission du cœur GaAs à 1,44 eV. La croissance de nanofils à boîte quantique GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP a aussi été réalisé avec des boîtes de GaAs émettant à 1,56 eV. Ce qui signifie que les porteurs sont confinés dans les boîtes quantiques.

Tous les paramètres de croissance ont été optimisés pour permettre la croissance homogène et contrôlée de nanofils GaAs ainsi que d'hétérostructures nanofils cœur/coquille et à boîte quantique sur substrat Si(111)p_{++}. Ces nanofils sont de bons émetteurs et vont être intégrés, par la suite, dans un dispositif pour moduler leur longueur d'onde d'émission.

3.6 - Références

[Awschalom, 2013] D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, and J. R. Petta ; Quantum Spintronics: Engineering and Manipulating Atom-Like Spins in Semiconductors ; Science, 339, 6124, 1174 (2013)

[Bailly-Salins, 2022] L. Bailly-Salins, M. Vettori, T. Dursap, P. Regreny, G. Patriarche, M. Gendry, J. Penuelas, and A. Danescu ; Wetting of Ga Droplets in SiO2/Si Cavities: Application to Self-Assisted GaAs Nanowire Growth ; Crystal Growth & Design, 22, 10, 6070 (2022)

[Becdelievre, 2017] J. Becdelievre ; Etudes des propriétés électriques et mécaniques de nanofils de GaAs : vers une modulation du transport par effet piézoélectrique ou ferroélectrique ; Ecole Centrale de Lyon (2017)

[Breuer, 2011] S. Breuer, C. Pfüller, T. Flissikowski, O. Brandt, H. T. Grahn, L. Geelhaar and H. Riechert ; Suitability of Au- and Self-Assisted GaAs Nanowires for Optoelectronic Applications ; Nano Lett., 11, 1276 (2011)

[Cao, 2012] Y. Cao, Z. Wu, J. Ni, Waseem. A. Bhutto, J. Li, S. Li, K. Huang and J.Kang ; Type-II Core/Shell Nanowire Heterostructures and Their Photovoltaic Applications ; Nano-Micro Lett. 4 (3), 135-141 (2012)

[Cirlin, 2010] G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, Y. B. Samsonenko, A. D. Bouravleuv, K. Durose, Y. Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. A. Kaliteevski, R. A. Abram, and D. Zeze ; Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si(111) by molecular beam epitaxy ; Physical review. B, Condensed matter 82(3) (2010)

[Colombo, 2008] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral ; Ga-assisted catalyst-free growth mechanism of GaAs nanowires by molecular beam epitaxy ; Physical review. B, Condensed matter 77(15) (2008)

[Dalacu, 2012] D. Dalacu, K. Mnaymneh, J. Lapointe, X. Wu, P.J. Poole, G. Bulgarini, V. Zwiller, M.E. Reimer ; Ultraclean emission from InAsP quantum dots in defect-free wurtzite InP nanowires ; Nano Letters 12 (11), 5919 (2012)

[Dursap, 2020] T. Dursap, M. Vettori, A. Danescu, C. Botella, P. Regreny, G. Patriarche, M. Gendry and J. Penuelas ; Crystal phase engineering of self-catalyzed GaAs nanowires using RHEED diagram ; Nanoscale Advances, 2, 2127 (2020)

[Dursap, 2021] T. Dursap, M. Vettori, C. Botella, P. Regreny, N. Blanchard, M. Gendry, N. Chauvin, M. Bugnet, A. Danescu and J. Penuelas ; Wurtzite phase control for self-assisted GaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy ; Nanotechnology, 32, 15, 155602 (2021)

[Dursap, 2022] T. Dursap ; GaAs nanowires: crystal phase engineering and application for water photoelectrolysis; Ecole Centrale de Lyon (2022)

[Fontcuberta, 2008] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, and J. R. Morante ; Nucleation mechanism of gallium-assisted molecular beam epitaxy growth of gallium arsenide nanowires ; Appl. Phys. Lett. 92, 063112 (2008)

[Fouquat, 2018] L. Fouquat ; Etudes par photoémission d'interfaces métal/oxyde et métal/semiconducteur élaborées par épitaxie par jets moléculaires ; Ecole Centrale de Lyon (2018)

[Fouquat, 2019] L. Fouquat, M. Vettori, C. Botella, A. Benamrouche, J. Penuelas, G. Grenet ; X-ray photoelectron spectroscopy study of Ga nanodroplet on silicaterminated silicon surface for nanowire growth ; Journal of Crystal Growth 514, 83 (2019)

[Geijselaers, 2021] I. Geijselaers, N. Vainorius, S. Lehmann, C. E. Pryor, K. A. Dick, and M.-E. Pistol ; Atomically sharp, crystal phase defined GaAs quantum dots ; Applied Physics Letters, 119, 26, 3102 (2021)

[Givargizov, 1975] E.I. Givargizov ; Fundamental aspects of VLS growth ; Journal of Crystal Growth 31, 20 (1975)

[Glas, 2007] F. Glas, JC. Harmand, G. Patriarche ; Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors ? ; Phys Rev Lett., 99(14):146101 (2007)

[Glas, 2013] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, and J-C. Harmand ; Predictive modeling of self-catalyzed III-V nanowire growth ; Phys. Rev. B 88, 195304 (2013)

[Glas, 2020] F. Glas, and V. G. Dubrovskii ; Energetics and kinetics of monolayer formation in vapor-liquid-solid nanowire growth ; Physical Review Materials, 4, 8, 083401 (2020)

[Guan, 2016] X. Guan, J. Becdelievre, B. Meunier, A. Benali, G. Saint-Girons, R. Bachelet, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, N. P. Blanchard, X. Jaurand, M. G. Silly, F. Sirotti, N. Chauvin, M. Gendry and J. Penuelas ; GaAs Core/SrTiO3 Shell Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy ; Nano Lett., 16, 2393 (2016)

[Guan, 2017] X. Guan ; Growth of semiconductor (core) / functional oxide (shell) nanowires : application to photoelectrochemical water splitting ; Ecole Centrale de Lyon (2017)

[Gutsche, 2012] C. Gutsche, A. Lysov, D. Braam, I. Regolin, G. Keller, Z. A. Li, M. Geller, M. Spasova, W. Prost, and F. J. Tegude ; n-GaAs/InGaP/p-GaAs Core-Multishell Nanowire Diodes for Efficient Light-to-Current Conversion ; Advanced Functional Materials, 22, 929 (2012)

[Hanson, 2007] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen ; Spins in few-electron quantum dots; Reviews of Modern Physics, 79, 1217 (2007)

[Heinrich, 2010] J. Heinrich, A. Huggenberger, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Höfling, L. Worschech, A. Forchel ; Single photon emission from positioned GaAs/AlGaAs photonic nanowires ; Applied Physics Letters, 96 (21), 211117 (2010)

[Herranz, 2020] J. Herranz, P. Corfdir, E. Luna, U. Jahn, R. B. Lewis, L. Schrottke, J. Lähnemann, A. Tahraoui, A. Trampert, O. Brandt, and L. Geelhaar ; Coaxial GaAs/(In,Ga)As Dot-in-a-Well

Nanowire Heterostructures for Electrically Driven Infrared Light Generation on Si in the Telecommunication O Band ; ACS Applied Nano Materials, 3, 1, 165 (2020)

[Hoang, 2007] T.B. Hoang, L.V. Titova, J.M. Yarrison-Rice, H.E. Jackson, A.O. Govorov, Y. Kim, H.J. Joyce, H.H. Tan, C. Jagadish, and L.M. Smith ; Resonant Excitation and Imaging of Nonequilibrium Exciton Spins in Single Core-Shell GaAs-AlGaAs Nanowires ; Nano Letters 7 588 (2007)

[Huffaker, 1998] D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O.B. Shchekin, D.G. Deppe ; 1.3µm Room temperature GaAs-based quantum-dot laser ; Appl. Phys. Lett. 73 (18), 2564 (1998)

[Ihn, 2007] S-G Ihn, J-I Song, T-W Kim, D-S Leem, T. Lee, S-G Lee, E. K. Koh, and K. Song ; Morphology- and Orientation-Controlled Gallium Arsenide Nanowires on Silicon Substrates ; Nano Letters Vol. 7, No. 1 39 (2007)

[Jacobsson, 2016] D. Jacobsson, F. Panciera, J. Tersoff, M.C. Reuter, S. Lehmann, S. Hofmann, F.M Ross ; Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires. ; Nature, 531(7594), 317 (2016)

[Jansen, 2020] M. M. Jansen, P. Perla, M. Kaladzhian, N. von den Driesch, J. Janßen, M. Luysberg, M. I. Lepsa, D. Grützmacher, and A. Pawlis ; Phase-Pure Wurtzite GaAs Nanowires Grown by Self-Catalyzed Selective Area Molecular Beam Epitaxy for Advanced Laser Devices and Quantum Disks ; ACS Applied Nano Materials, 3, 11, 11037 (2020)

[Jones, 2015] E. J. Jones, S. Ermez, and S. Gradečak ; Mapping of Strain Fields in GaAs/GaAsP Core-Shell Nanowires with Nanometer Resolution ; Nano Letters, 15, 12, 7873 (2015)

[Le Thuy, 2013] Le Thuy T. G., C Bougerol, H Mariette, and R Songmuang ; Intrinsic limits governing mbe growth of ga-assisted gaas nanowires on si (111) ; Journal of Crystal Growth, 364 :118–122, (2013)

[Liu, 2013] M. Liu, D. Jing, Z. Zhou, L. Guo ; Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation ; Nat Commun., 4:2278 (2013)

[Lauhon, 2002] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, and C.M. Lieber ; Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire hétérostructures ; Nature 420 57--61 (2002)

[Madsen, 2011] M.H. Madsen, M. Aagesen, P. Krogstrup, C. Sørensen and J. Nygård ; Influence of the oxide layer for growth of self-assisted InAs nanowires on Si(111) ; Nanoscale Research Letters volume 6, Article number: 516 (2011)

[Mårtensson, 2004] T. Mårtensson, C. Patrik, T. Svensson, B.A. Wacaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson ; Epitaxial III-V Nanowires on Silicon ; Nano Letters, Vol. 4, No. 10 (2004)

[Mata, 2014] M. de la Mata, C. Magén, P. Caroff, and J. Arbiol ; Atomic Scale Strain Relaxation in Axial Semiconductor III–V Nanowire Heterostructures, Nano Letters, 14, 11, 6614 (2014)

[Mathieu, 2001] H. Mathieu, and H. Fanet; Physique des semiconducteurs et des composants électroniques ; Dunod, Sciences Sup, 6ième édition (2001)

[Noborisaka, 2005] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui ; Fabrication and characterization of freestanding GaAs/AlGaAs nanowires and AlGaAs nanotubes by using selective-area metalorganic vapor phase epitaxy ; Applied Physics Letters 87 093109 (2005)

[Ouattara, 2007] L. Ouattara, A. Mikkelsen, N. Sköld, J. Eriksson, T. Knaapen, E. Cavar, W. Seifert, L. Samuelson, and E. Lundgren ; GaAs/AlGaAs Nanowire Heterostructures Studied by Scanning Tunneling Microscopy ; Nano Letters 7 2859 (2007)

[Paek, 2008] J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, and N. Sawaki ; MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)Si substrate ; phys. stat. sol. (c) 5, No. 9, 2740 (2008)

[Paek, 2009] J. H. Paek, T. Nishiwaki, M. Yamaguchi, N. Sawaki ; Catalyst free MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111)Si substrate ; Phys. Status Solidi C 6, No. 6, 1436 (2009)

[Plissard, 2010] S. Plissard, K. A Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart, P. Caroff ; Gold-free growth of GaAs nanowires on silicon: arrays and polytypism ; Nanotechnology, 21(38):385602 (2010)

[Panciera, 2020] F. Panciera, Z. Baraissov, G. Patriarche, V. G. Dubrovskii, F. Glas, L. Travers, U. Mirsaidov, and J.-C. Harmand ; Phase Selection in Self-catalyzed GaAs Nanowires ; Nano Letters, 20, 3, 1669 (2020)

[Qian 2004] F. Qian, Y. Li, S. Grade'ak, D. Wang, C.J. Barrelet, and C.M. Lieber ; Gallium Nitride Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics ; Nano Letters 4 1975 (2004)

[Qian 2005] F. Qian, S. Grade'ak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C.M. Lieber ; Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes ; Nano Letters 5 2287 (2005)

[Ramdani, 2012] M.R Ramdani, J-C Harmand, F Glas, G Patriarche, and L Travers ; Arsenic pathways in self-catalyzed growth of GaAs nanowires ; Crystal Growth & Design, 13, 1, 91 (2012)

[Ren, 2019] A. Ren, L. Yuan, H. Xu, J. Wu, and Z. Wang ; Recent progress of III–V quantum dot infrared photodetectors on silicon ; Journal of Materials Chemistry C, 7, 46, 14441 (2019)

[Rudolph, 2011] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Döblinger, M. Bichler, J. J. Finley, G. Abstreiter, G. Koblmüller ; Direct Observation of a Noncatalytic Growth Regime for GaAs Nanowires ; Nano Lett., 11, 9, 3848 (2011)

[Rudolph, 2013] D. Rudolph, S. Funk, M. Döblinger, S. Morkötter, S. Hertenberger, L. Schweickert, J. Becker, S. Matich, M. Bichler, D. Spirkoska, I. Zardo, J. J. Finley, G. Abstreiter, and G. Koblmüller ; Spontaneous Alloy Composition Ordering in GaAs-AlGaAs Core–Shell Nanowires ; Nano Letters, 13, 4, 1522 (2013)

[Sanada, 2007] H. Sanada, H. Gotoh, K. Tateno, H. Nakano ; Exciton and biexciton emissions from single GaAs quantum dots in (Al,Ga)As nanowires ; Japanese Journal of Applied Physics, 46, 4S, 2578 (2007)

[Spirkoska, 2009] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral ; Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire hétérostructures ; Physical Review B, 80, 24, 245325 (2009)

[Tauchnitz, 2017] T. Tauchnitz, T. Nurmamytov, R. Hübner, M. Engler, S. Facsko, H. Schneider, M. Helm, and E. Dimakis ; Decoupling the two roles of Ga droplets in the self catalyzed growth of GaAs nanowires on SiOx/Si substrates ; Cryst. Growth Des., 17, 10, 5276 (2017)

[Tchernycheva, 2007] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, F. Glas, J-C. Harmand and al. ; Au-assisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires: Growth and theoretical analysis ; J. Appl. Phys. 102, 094313 (2007)

[Tersof, 2015] J. Tersof ; Stable Self-Catalyzed Growth of III−V Nanowires ; Nano Lett., 15, 10, 6609 (2015)

[Titova, 2006] L.V. Titova, T.B. Hoang, H.E. Jackson, L.M. Smith, J.M. Yarrison-Rice, and Y. Kim ; Temperature dependence of photoluminescence from single core-shell GaAs-AlGaAs nanowires ; Applied Physics Letters 89 173126 (2006)

[Tomioka, 2009] K. Tomioka, Y. Kobayashi, J. Motohisa, S. Hara and T. Fukui ; Selective-area growth of vertically aligned GaAs and GaAs/AlGaAs core–shell nanowires on Si(111) substrate ; Nanotechnology, 20, 14, 5302 (2009)

[Uccelli, 2010] E. Uccelli, J. Arbiol, J.R. Morante, A. Fontcuberta i Morral ; InAs quantum dot arrays decorating the facets of GaAs nanowires ; ACS Nano 4 (10), 5985 (2010)

[Vettori, 2019 a] M. Vettori ; Growth optimization and characterization of regular arrays of GaAs/AlGaAs core/shell nanowires for tandem solar cells on silicon ; Ecole Centrale de Lyon (2019)

[Vettori, 2019 b] M. Vettori, A. Danescu, X. Guan, P. Regreny, J. Penuelas, and M. Gendry ; Impact of the Ga flux incidence angle on the growth kinetics of self-assisted GaAs nanowires on Si(111) ; Nanoscale Advances, 1, 11, 4433 (2019)

[Vukajlovic-Plestina, 2019] J. Vukajlovic-Plestina, W. Kim, L. Ghisalberti, G. Varnavides, G. Tütüncuoglu, H. Potts, M. Friedl, L. Güniat, W. C. Carter, V. G. Dubrovskii, A. Fontcuberta i Morral ; Fundamental aspects to localize self-catalyzed III-V nanowires on silicon ; Nature Communications, 10, 869 (2019)

[Wagner, 1964] R. S. Wagner and W. C. Ellis ; Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth ; Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)

[Wei, 2005] M. Wei, D. Zhi and J.L MacManus-Driscoll ; Self-catalysed growth of zinc oxide nanowires ; Nanotechnology 16, 1364 (2005)

[Wu, 2016] J. Wu, A. Ramsay, A. Sanchez, Y. Zhang, D. Kim, F. Brossard, X. Hu, M. Benamara, M. E. Ware, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, M. Aagesen, Z. Wang, and H. Liu ; Defect-Free Self-Catalyzed GaAs/GaAsP Nanowire Quantum Dots Grown on Silicon Substrate ; Nano Letters, 16, 504 (2016)

[Yazawa, 1992] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, and K. Hiruma ; Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers ; Appl. Phys. Lett. 61, 2051 (1992)

[Yu, 2012] X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong and S. von Molnár ; Evidence for Structural Phase Transitions Induced by the Triple Phase Line Shift in Self-Catalyzed GaAs Nanowires ; Nano Lett., 12, 10, 5436 (2012)

[Zhang, 2019] G. Zhang, M. Takiguchi, K. Tateno, T. Tawara, M. Notomi, and H. Gotoh ; Telecom-band lasing in single InP/InAs heterostructure nanowires at room temperature ; Science Advances, 5(2) (2019)

[Zhang, 2010] X. Zhang, V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, C. Sartel, M. Tchernycheva, J-C. Harmand, F. Glas ; Growth of Inclined GaAs Nanowires by Molecular Beam Epitaxy: Theory and Experiment ; Nanoscale Res Lett 5:1692 (2010)

[Zhang, 2014] X. Zhang, E.Lamere, X. Liu, J. K. Furdyna, and S. Ptasinska ; Morphology dependence of interfacial oxidation states of gallium arsenide under near ambient conditions ; Applield Physics Letters, 104, 181602 (2014)

Chapitre 4

Modulation des propriétés optiques d'hétérostructures hybrides combinant nanofils semi-conducteurs et polymère ferroélectrique

Contributions de Chapitre :

Croissances : Henri-Gabriel GLORIÈS, **MEB** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **Préparations et dépôts de P(VDF-TrFE)** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **AFM et analyses** : Henri-Gabriel GLORIÈS, Aziz BENAMROUCHE, **Mesures XRD et analyses** : José PENUELAS, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures ellipsométrie et analyses** : Sébastien CUEFF, Brice DEVIF, **Mesures PFM et analyses** : Joe BRISCOE, Subhajit PAL, **Dépôt ITO et contacts électriques** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures cycles ferroélectriques** : Jean-Fabien CAPSAL, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures PL et analyses** : Nicolas CHAUVIN, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Traitements de données** : Henri-Gabriel GLORIÈS

4.1 - Introduction 109

4.2 - Etat de l'art : P(VDF-TrFE), polymère ferroélectrique 109

4.2.1 - Structure cristalline 109
4.2.2 - Propriétés piézoélectrique et ferroélectrique du P(VDF-TrFE) 112

4.3 - Élaboration et caractérisation de couches minces de P(VDF-TrFE) 115

4.3.1 - Dépôt sur substrat Si(111)p++ 115
4.3.2 - Caractérisations et optimisation 117
4.3.2.1 - Propriétés structurales et cristallines : DRX, AFM 117
4.3.2.2 - Propriétés optiques : Ellipsométrie et Photoluminescence 120
4.3.2.3 - Vers la confirmation de la phase piézoélectrique et ferroélectrique 123

4.4 - Élaboration et caractérisations de structures hybrides : interaction P(VDF-TrFE)/ nanofils III-V 126

4.4.1 - Dépôt de P(VDF-TrFE)/nanofils III-V 126
4.4.2 - Caractérisations de l'interaction P(VDF-TrFE) - nanofils III-V par AFM 130

4.5 - Modulation des propriétés optiques de nanofils GaAs/AlGaAs encapsulés dans un polymère ferroélectrique : P(VDF-TrFE) 131

4.5.1 - Présentation et fabrication d'un dispositif pour la modulation optique 131

4.5.1.1 - Encapsulation de nanofils cœur/coquille GaAs/AlGaAs..... 131

4.5.1.2 - Dépôt d'électrodes transparentes d'ITO et contacts électriques..... 134

4.5.2 - Caractérisation optique par photoluminescence sous champ électrique 136

4.6 - Conclusion de chapitre 144

4.7 - Références 145

4.1 - Introduction

Les hétérostructures à géométrie nanofils de type cœur/coquille (GaAs/AlGaAs) et avec boîtes quantiques (GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP) ont de nombreuses applications notamment en optique (télécommunications [Herranz, 2020], lasers [Zhang, 2019], photovoltaïques [Cao, 2012], etc…). Ce chapitre a pour objectif de moduler les propriétés optiques de ces hétérostructures soit par contraintes mécaniques soit par un effet Stark. Dans une première partie, dédiée à l'état de l'art, nous présenterons un copolymère ferroélectrique : le P(VDF-TrFE), ses propriétés ferroélectriques ainsi que ses caractéristiques permettent au copolymère d'être un matériau correspondant aux critères pour l'objectif de ce chapitre. La deuxième partie sera consacrée à l'élaboration de couches minces de P(VDF-TrFE) par enduction centrifuge sur substrat Si ainsi qu'à l'optimisation de la phase ferroélectrique obtenue par un recuit thermique. Ensuite, nous présenterons l'encapsulation des nanofils III-V dans une matrice de P(VDF-TrFE) donnant lieu à la fabrication de structures hybrides. La dernière partie sera consacrée à la réalisation et à la caractérisation d'un dispositif hybride combinant nanofils semi-conducteurs et polymère ferroélectrique.

4.2 - Etat de l'art : P(VDF-TrFE), polymère ferroélectrique

Depuis plusieurs dizaines d'années, la synthèse et le développement de polymère n'a fait que s'intensifier. On trouve de très nombreuses applications pour ces matériaux du fait de leurs propriétés. En effet, la plupart des polymères ont une bonne résistance mécanique même pour des couches minces, une bonne résilience, une résistance à la corrosion, optiquement transparent et une faible conductivité thermique et électrique. En plus de cela, ils ont l'avantage d'être peu couteux à la fabrication. Dans cette partie, nous allons voir les caractéristiques du PVDF et du copolymère P(VDF-TrFE), leur structure cristalline (**Partie 4.2.1**) ainsi que de leur propriétés piézoélectrique et ferroélectriques (**Partie 4.2.2**). Ces polymères sont particulièrement intéressants pour le milieu industriel notamment grâce à leur facilité d'élaboration et d'utilisation, leur flexibilité [Sugimoto, 2009], transparence [Seo, 2018], biocompatibilité [Shintaku, 2010], etc. Ils trouvent leur place dans de nombreux domaines d'applications tels que les capteurs tactiles [Li, 2008], la récupération d'énergie [Pecora, 2012] et le milieu médical [Bouaziz, 1997].

4.2.1 - Structure cristalline

Ces dernières années, des études se sont intensifiées sur le développement de polymères ferroélectriques. Le Polyfluorure de vinylidène (appelé PVDF par la suite) est l'un des plus connu [Lovinger, 1983 a], il a pour formule $(CH_2\text{-}CF_2)_n$ qui se répète n fois (**Figure 4.1**). Le PVDF est semi-cristallin, ce qui signifie qu'il comporte des régions ordonnées cristallines, appelées cristallites, et des régions non-cristallines, amorphes (**Figure 4.3 (a)**).

En 1969, les propriétés piézoélectriques ont été découvertes pour ce polymère [Kawai, 1969], puis les études sur les propriétés pyroélectrique et en optique non linéaire [Glass, 1971] ont conduit à la découverte des propriétés ferroélectriques, au début des années 70. En particulier, suite à des mesures

de cycle d'hystérésis et des observations d'une transition de phase. Cette transition correspond à un changement de structure et peut être réalisée avec un recuit thermique du polymère dépendant de sa température de Curie (comprise entre 150° et 200° en fonction de sa procédure de fabrication). Selon sa structure cristalline, déterminée par sa phase, le PVDF peut présenter des propriétés diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques. Il possède deux phases principales correspondant à deux conformations nommées α et β qui sont présentées dans la **Figure 4.1**.

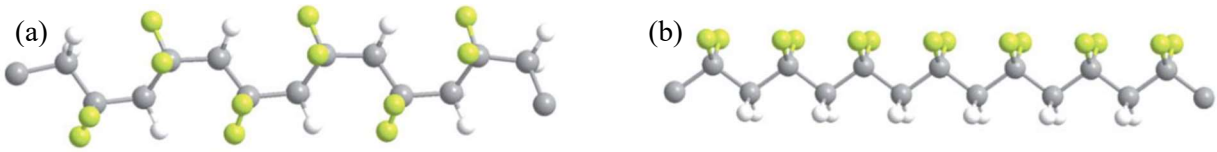


Figure 4.1 *: Représentations par modélisation des deux conformations principales du PVDF : cis-conformation appelée α (a) et trans-conformation appelée β (b). Les atomes constituants le polymère sont : carbone (gris), hydrogène (blanc) et fluor (jaune) [Li, 2012]*

Parmi ces deux conformations, la *trans*-conformation, appelée phase β, (**Figure 4.1(b)**) est la phase ferroélectrique. En effet, le barycentre des charges positives et négatives n'est pas confondu, les atomes de fluor réalisent des liaisons polaires avec le carbone (avec un moment dipolaire μ compris entre 6,4 et 7 $.10^{-30}$ C.m), la phase est donc polaire [Lovinger, 1983 a].

Si on ajoute au PVDF, le monomère tétrafluoréthylène (appelé TrFE) de formule CF2-CFH, on obtient un copolymère : le Poly(fluorure de vinylidène – tétrafluoréthylène) (appelé P(VDF-TrFE)) de formule $(CH2\text{-}CF2)_n(CHF\text{-}CF2)_m$ (**Figure 4.2**). Le P(VDF-TrFE) présente aussi deux phases (α et β) mais l'obtention de la phase β est favorisée par rapport au PVDF.

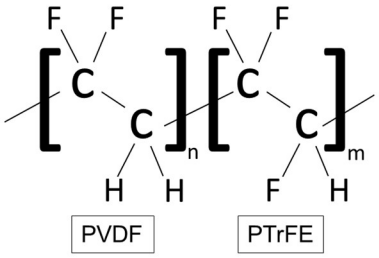


Figure 4.2 *: Formule développée du P(VDF-TrFE).*

Par rapport au PVDF, le P(VDF-TrFE) a un meilleur taux de cristallinité [Kim, 2007] et présente un polymorphisme. Il peut exister sous plusieurs formes cristallines qui dépendent du rapport molaire entre le PVDF et le TrFE. Ce rapport a un effet sur les propriétés et la structure du copolymère. Au début des années 80, A. J. Lovinger, T. Furukawa et leurs équipes ont été les précurseurs de la recherche expérimentale sur la cristallinité pour différents rapports molaires du P(VDF-TrFE) ainsi que pour différents cycles thermiques de recuit par DRX [Furukawa, 1983], [Ohuchi, 1983], [Lovinger, 1983 b]. La **Figure 4.3 (b)** présente la structure cristalline caractérisée par trois paramètres de mailles (notés a, b et c) du P(VDF-TrFE) en phase β. Ces paramètres de mailles varient en fonction de la phase cristalline, et donc des traitements thermiques du polymère [Tashiro, 1995], mais aussi en fonction du rapport molaire dans le P(VDF-TrFE) [Bellet-Amalric, 1998], [Hasegawa, 1971], [Ohigashi, 1982]. Les valeurs

des paramètres de maille sont : a = 0,88 – 0,98 nm ; b = 0,46 - 0,56 nm et c = 0,25 nm. On peut aussi relever les angles de mailles α, β et γ qui sont compris entre 90 et 93° pour les états les plus désordonnés.

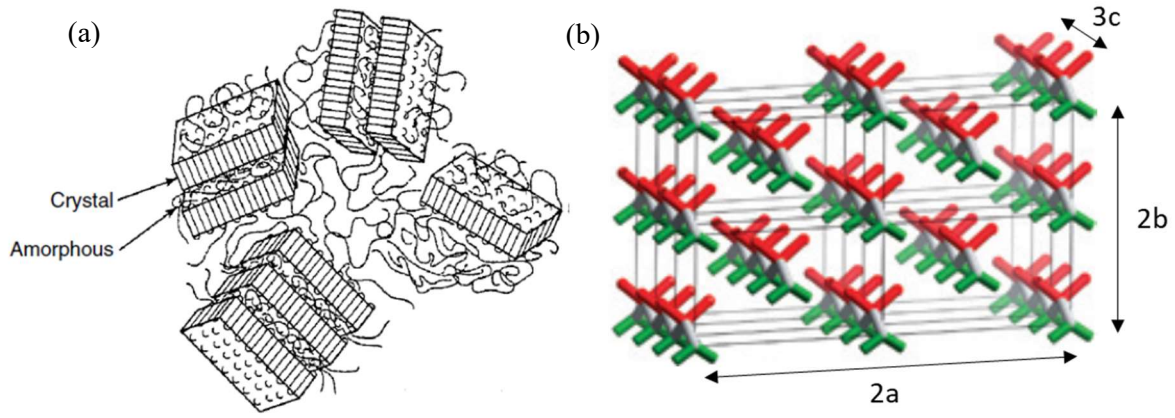


Figure 4.3 *: Représentation schématique de la semi-cristallinité du PVDF (a) [Zhang, 2002] et de la structure cristalline de la phase β du P(VDF-TrFE) avec les atomes de carbones (gris), fluor (rouge) et hydrogène (vert) (b) [Hu, 2008].*

La phase α non-polaire est la phase prédominante pour des conditions de dépôts à température ambiante. Dans ces conditions, la phase β est aussi présente mais en proportion minoritaire. Le recuit permet de renverser ces proportions entre les deux phases et d'accroître la proportion de la phase β [Choi, 2005]. Il est possible d'observer ses deux phases par diffraction de rayons X (XRD) et de comparer leurs intensités avant et après recuit [Becdelievre, 2017] (**Figure 4.4**).

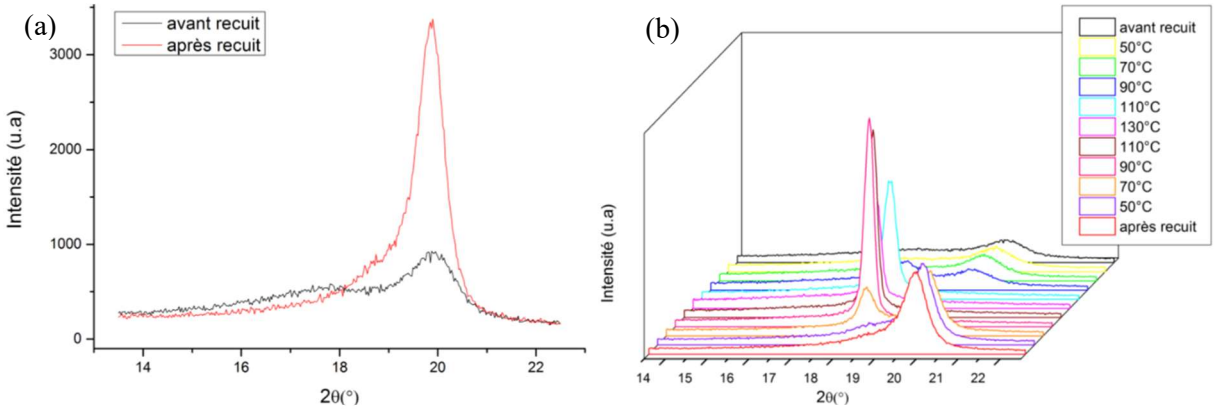


Figure 4.4 *: Mesures par diffraction de rayons X de P(VDF-TrFE) avant (noir) et après recuit (rouge) (a). Diffractogramme de l'évolution des phases du P(VDF-TrFE) avant recuit, pendant recuit et après recuit (b) [Becdelievre, 2017].*

Sur ces données expérimentales (**Figure 4.4 (a)**), on observe un pic de diffraction à 2θ = 17,7° pour la phase α et à 2θ = 19,9° pour la phase β. Des mesures XRD *in situ* de l'évolution de l'intensité de ces pics durant le recuit ont pu être acquises (**Figure 4.4 (b)**). Après recuit, on observe la prédominance de la phase ferroélectrique β. On peut aussi réaliser des caractérisations chimiques du P(VDF-TrFE) et comparer les mesures avant et après recuit comme avec la spectroscopie Raman ou la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) [Becdelievre, 2017].

4.2.2 - Propriétés piézoélectrique et ferroélectrique du P(VDF-TrFE)

Le P(VDF-TrFE) a de très bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [Kim, 2007] avec des coefficients piézoélectriques et de couplages électromécaniques quasiment deux fois plus grands que le PVDF. Un cycle d'hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFE) est présenté dans la **Figure 4.5**.

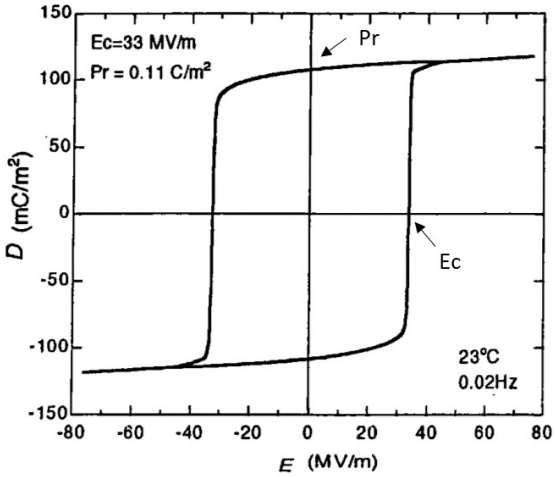


Figure 4.5 *: Cycle d'hystérésis typique de polarisation du P(VDF-TrFE) en fonction du champ électrique appliqué pour une épaisseur de P(VDF-TrFE) de 30µm et une composition molaire de 75% (PVDF) et 25% (TrFE) [Ohigashi, 1999].*

À température ambiante, la valeur du champ coercitif du P(VDF-TrFE) est de l'ordre de 50 MV/m. Selon l'épaisseur, la fréquence de mesure, les conditions de recuit et les traitements thermiques de la couche de P(VDF-TrFE), le cycle d'hystérésis peut avoir des valeurs de polarisations rémanentes et champs coercitifs différents [Naber, 2004], [Lee, 2010], [Harrison, 2002]. La valeur de la polarisation rémanente (notée P_r) correspond à la polarisation du matériau sans champ appliqué. Le champ coercitif (noté E_c) correspond à la valeur du champ pour un renversement de polarisation. Ces paramètres sont très sensibles aux conditions de préparation et de recuit de l'échantillon (**Figure 4.6 (a)**) [Zhang, 2002]. De plus, la composition molaire du P(VDF-TrFE) impacte, en retour, la cristallinité (**Figure 4.6 (b)**) et donc la valeur de P_r et E_c (**Figure 4.6 (c)**) [Zhang, 2002].

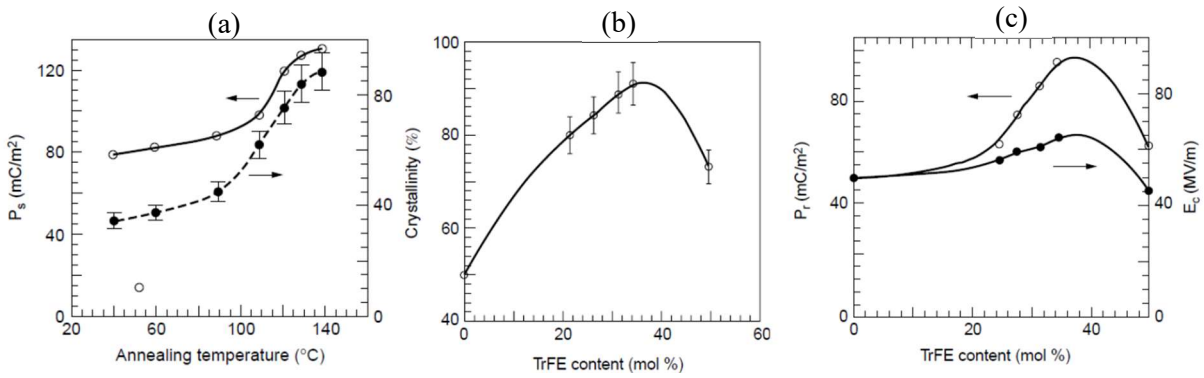


Figure 4.6 *: Variations de la polarisation rémanente et de la cristallinité du P(VDF-TrFE) en fonction de la température de recuit pour une composition molaire de 68% (PVDF) et 32% (TrFE) (a), variation de la cristallinité du P(VDF-TrFE) en fonction du pourcentage molaire en TrFE (b) et variations de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction du pourcentage molaire en TrFE (c) [Zhang, 2002].*

En fonction des conditions de préparation et de recuit du P(VDF-TrFE) pour obtenir la phase β, il a été observé que les régions ordonnées cristallines peuvent s'orienter différemment (**Figure 4.7**). De plus, la température, le temps de recuit et la durée des rampes de montées-descentes auront un effet sur la qualité du P(VDF-TrFE) et ses propriétés ferroélectriques [Lee, 2010] [Lau, 2013] :

- Les chaines de polymères peuvent s'orienter parallèlement au substrat, formant des cristallites perpendiculaires à ce dernier (**Figure 4.7 (a)**), on parlera d'orientation « e*dge-on* ». Ce type d'orientation des chaines de polymères peut être obtenu en faisant le recuit à une température supérieure à la température de Curie mais inférieure à la température de fusion du P(VDF-TrFE).

- Les chaines de polymère peuvent s'orienter perpendiculairement, formant des cristallites parallèles, au substrat (**Figure 4.7 (b)**), on parlera d'orientation «*face-on* ». Ce type d'orientation des cristallites peut être obtenu en faisant le recuit du P(VDF-TrFE) sur une plaque déjà chauffée à une température au-dessus de la température de fusion du P(VDF-TrFE).

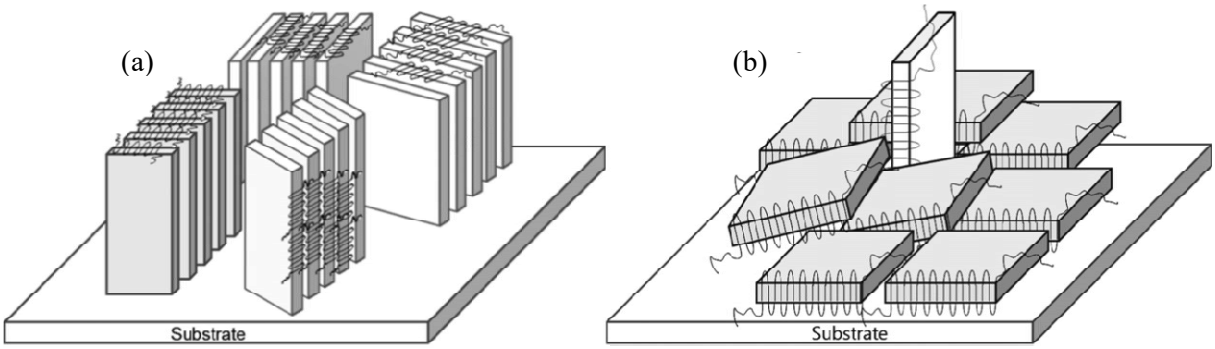


Figure 4.7 *: Représentation schématique des microstructures du P(VDF-TrFE) (72% PVDF et 28% TrFE) avec des cristallites orientées « edge-on » (a) et « face-on » (b). [Lee, 2010].*

À partir des données de cycle d'hystérésis du P(VDF-TrFE), J. S. Lee a démontré que lorsque l'on est dans les conditions « *edge-on* », les propriétés ferroélectrique perpendiculaires au substrat sont meilleures : la valeur de la polarisation rémanente est plus grande et le champ coercitif est plus faible. Cette orientation permet de faciliter la rotation des atomes de fluor autour de ceux de carbone par application d'un champ de polarisation électrique externe perpendiculaire au substrat [Lee, 2010].

Le P(VDF-TrFE) étant sensible aux paramètres de dépôts et conditions de recuit, des travaux de recherches ont été menés pour observer, comprendre et améliorer la fabrication du polymère et sa phase ferroélectrique. Ainsi, un lien entre les images topographiques AFM, de phases PFM et les propriétés piézoélectrique et ferroélectrique du P(VDF-TrFE) a été établi [Lau, 2013] (**Figure 4.8**). D'après la **Figure 4.8 (c)**, on peut remarquer que la température de recuit permettant d'obtenir la plus grande valeur de la polarisation rémanente est l'échantillon recuit à 150°C (pointillés rouges). La qualité de sa phase ferroélectrique est confirmée sur les images PFM (**Figure 4.8 (b)**). La topographie AFM particulière de cet échantillon est due à une agrégation des chaines de polymère formant des grains (**Figure 4.8 (a)**). La taille des grains et la rugosité de la surface sont liées aux conditions de recuit et sont sensibles à la température [Mao, 2010], [Park, 2006]. Ces grains confirment la cristallisation de la phase β de P(VDF-

TrFE). Plus de détails concernant les processus chimiques et thermodynamiques du P(VDF-TrFE) peuvent être trouvés dans la littérature [El-Hami, 2003], [Lau, 2010], [Feng, 2013].

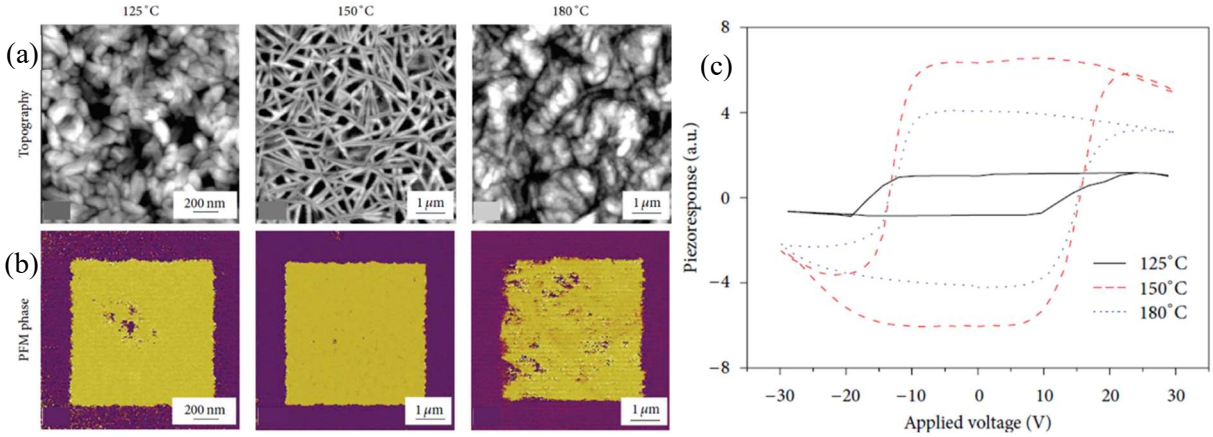


Figure 4.8 *: Images topographiques par AFM du P(VDF-TrFE) (70% PVDF et 30% TrFE) pour différentes températures de recuit (125°C, 150°C et 180°C) (a), images de la phase par PFM des échantillons pour différentes températures de recuit (b) et cycle d'hystérésis des propriétés ferroélectriques des échantillons pour différentes températures de recuit (c) [Lau, 2013].*

Les recuits permettant d'obtenir la meilleure phase β, sont ceux pour lesquels la température de recuit est bien supérieure à la température de Curie et proche, mais sans être supérieure, à la température de fusion. Les images AFM, XRD, PFM couplées à la mesure de cycles d'hystérésis permettent de valider la température de recuit à laquelle les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFE) seront optimisées.

Le P(VDF-TrFE) présente de nombreux avantages pour un intégration sur notre dispositif de modulation de longueurs des nanofils semi-conducteurs. En effet, il est transparent aux longueurs d'ondes d'émission des nanofils [Seo, 2018], peu couteux, facile à élaborer et à déposer et la phase ferroélectrique est obtenue avec un recuit de faible température (environ 150°C) en comparaison avec la température critique de détérioration des nanofils (environ 600°C). Les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFE) dépendent initialement du ratio molaire. Ainsi, pour cette étude, nous avons déterminé qu'un rapport molaire de 75% de PVDF et 25% de TrFE permettrait d'avoir le meilleurs taux de cristallinité de la phase β avec les meilleurs valeurs de paramètres E_c et P_r (**Figure 4.6**).

4.3 - Élaboration et caractérisation de couches minces de P(VDF-TrFE)

Cette partie concerne l'élaboration de couche minces de P(VDF-TrFE) sur substrat Si par *spin-coating* (**Partie 4.3.1**) ainsi que la caractérisation de ces couches par DRX, AFM, PFM, mesures de cycles d'hystérésis, ellipsométrie et photoluminescence (**Partie 4.3.2**). L'objectif est de confirmer et d'optimiser la phase ferroélectrique du P(VDF-TrFE).

4.3.1 - Dépôt sur substrat Si(111)p++

Pour la préparation et le dépôt de P(VDF-TrFE), il existe deux stratégies couramment utilisées. La première est une stratégie appelée « *melt and press* » [Yamada, 1981]. Elle consiste à atteindre le point de fusion à haute température du polymère puis de le refroidir lentement jusqu'à la température ambiante dans un dispositif expérimental permettant de presser le P(VDF-TrFE). Dans ce cas, le polymère aura une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres et cristallisera en phase α avec un fort taux de cristallinité.

La deuxième stratégie propose un dépôt et un traitement du polymère par étirement et/ou « *poling* » pour obtenir la phase β. Le polymère est généralement préparé, au préalable, par voie chimique puis déposé sur un substrat par différentes techniques telles que *nanoprinting* [Liu, 2009], *spraying* [Leivo, 2004], *electrospinning* [Kim, 2004], *bar-coating* [Khim, 2013], *dip-coating* [Chen, 2007] et *spin-coating* [Sharma, 2012]. Pour encapsuler des nanofils d'environ 1 µm de long, la technique de *spin-coating* (voir **Chapitre 2**) est adaptée. L'épaisseur des films peut être contrôlée en changeant la concentration de polymère lors d'une dilution dans un solvant et des épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres peuvent être atteintes. Après recuit, les propriétés ferroélectriques sont obtenues par « *poling* » [Li, 2013]. Cela correspond à aligner les moments dipolaires du polymère à l'aide d'un champ électrique intense, de l'ordre de plusieurs MV/m. L'application de ces champs peut être réalisée à l'aide d'électrodes ou via une pointe de microscope à champ proche [Güthner, 1992].

Il existe, aussi, une autre technique de dépôt, moins courante, appelée dépôt Langmuir-Blodgett. Elle permet de réaliser des épaisseurs de quelques monocouches ce qui a l'avantage de permettre de polariser le polymère avec des tensions de quelques volts [Bune, 1998].

Notre choix s'est porté sur un dépôt du polymère par *spin-coating*. Nous nous sommes orientés vers du P(VDF-TrFE) en poudre (*solvène*®250/P300 EAP) de la marque Solvay avec un ratio molaire : 75% de PVDF et 25% de TrFE. Le **Tableau 4.1** résume les caractéristiques du fournisseur de la poudre. Afin d'obtenir une solution de P(VDF-TrFE) pour le dépôt sur silicium, une dilution de la poudre dans un solvant est nécessaire. Parmi les solvants conseillés et couramment utilisés, le Tétrahydrofurane (THF) a été choisi en raison de sa disponibilité dans le laboratoire mais aussi pour sa vitesse d'évaporation. La nucléation et la croissance d'une phase β stable sont influencés par la vitesse d'évaporation du solvant durant la cristallisation du polymère [Chinaglia, 2010], [Wang, 2018].

VDF	75%
TrFE	25%
Température de fusion	146°C
Température de cristallisation	120°C
Température de Curie	116°C
Densité	1,7 g/cm^3
Module d'Young	1 GPa
Champ coercitif	65 V/µm
Champ de polarisation	150 - 250 V/µm
Polarisation rémanante	> 6 µC/cm²
Tenson de claquage	> 280 V/µm

Tableau 4.1 *: Tableau des caractéristiques du fournisseur de la poudre de P(VDF-TrFE)*

Pour déposer la solution par *spin-coating*, nous nous sommes conformés aux conseils du fournisseur qui propose d'étaler la solution pendant 15 secondes, à une vitesse de 2500 tours/min et une accélération de 5000 tours/min/s. Le choix de la concentration du polymère dans le solvant détermine l'épaisseur de la couche déposée. Une étude au laboratoire a été réalisée avec ces paramètres de dépôts pour différentes concentrations de P(VDF-TrFE) [Becdelievre, 2017]. Les résultats sont présentés dans la **Figure 4.9**.

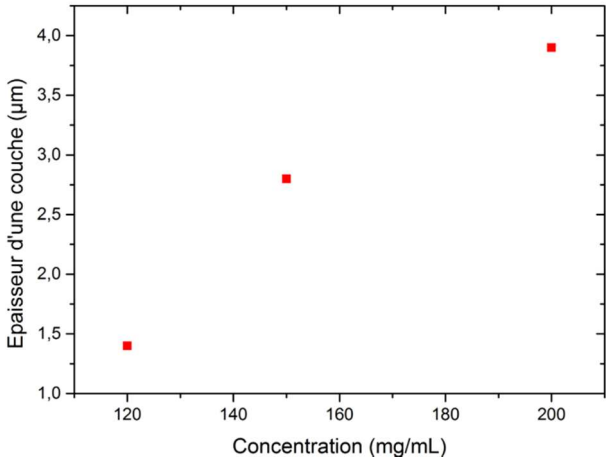


Figure 4.9 *: Epaisseur de la couche de P(VDF-TrFE) déposée en fonction de la concentration de la solution diluée dans du THF [Becdelievre, 2017].*

On peut remarquer que plus la solution est concentrée et donc visqueuse, plus le dépôt sera épais. Il a été aussi rapporté, pour ces paramètres de dépôt, que lorsque la viscosité est forte (supérieure à 150 mg/mL), la solution ne recouvre pas la totalité d'un substrat Si de 1x1 cm² après étalement. Le meilleur choix est une concentration de 120 mg/mL qui permet de faire des dépôts d'une épaisseur de l'ordre du micromètre, nous assurant l'encapsulation complète des nanofils.

La dernière étape de préparation est le recuit du dépôt. Cette étape étant importante pour les propriétés ferroélectriques, nous allons l'optimiser, par la suite, afin d'obtenir la meilleure qualité de polymère en phase ferroélectrique.

4.3.2 - Caractérisations et optimisation

Cette partie va se consacrer à la caractérisations de couches de P(VDF-TrFE) déposées par *spin-coating* sur substrat Si(111)p_{++}, utilisés aussi pour la croissance des nanofils. Nous allons nous intéresser aux propriétés structurelles et cristallines (**Partie 4.3.2.1**), optiques (**Parie 4.3.2.2**) et confirmer les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFE) (**Partie 4.3.2.3**).

4.3.2.1 - Propriétés structurales et cristallines : DRX, AFM

La caractérisation de la structure cristalline du polymère permet d'étudier l'évolution de la phase ferroélectrique. Après dépôt par *spin-coating* du P(VDF-TrFE), des mesures XRD et des images de topographies AFM ont été réalisées avant recuit. Les résultats sont présentés dans la **Figure 4.10**.

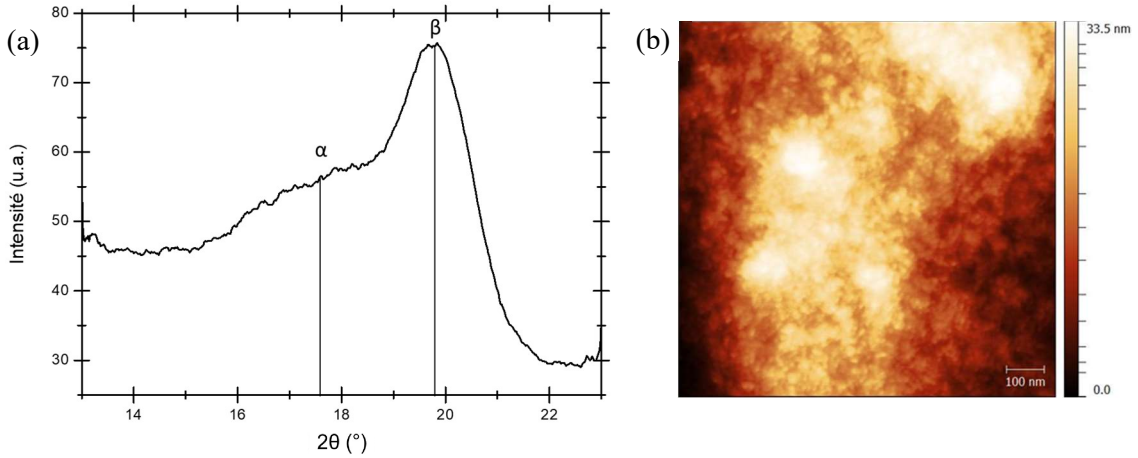


Figure 4.10 *: Mesure des phases cristallines par DRX (a) et image 1x1 µm² de la topographie par AFM (b) du P(VDF-TrFE) avant recuit.*

Avant recuit, les phases polaire (β) et non-polaire (α) peuvent être observées. D'après nos mesures DRX, la phase α est présente à 2θ = 17,7 ° et la phase β à 2θ = 19,9 ° (**Figure 4.10 (a)**). On peut observer que l'intensité des deux phases n'est pas égale. Lors de la cristallisation avec un recuit, les proportions entre les deux phases est modifiée [Choi, 2005]. L'image de topographie AFM présente une surface peu rugueuse et sans grains (**Figure 4.10 (b)**). Cela est observé lorsque le polymère n'a pas encore été recuit ou recuit à des températures inférieures à la température de Curie [Feng, 2013].

Pour étudier l'évolution du P(VDF-TrFE) déposé en fonction du recuit, nous avons réalisé une série d'échantillons recuits entre 115 °C (température de Curie) et 150 °C (température de fusion) avec un pas de 5 °C pendant 5 h pour chaque température. Les résultats des mesures XRD pour chaque température sont présentés dans la **Figure 4.11**. On remarque que la phase α n'est plus observable après recuit et que la phase β est dominante (**Figure 4.11 (a)**). En relevant l'intensité de la phase β en fonction de la température de recuit, on remarque que son intensité augmente puis diminue avec la température. Les meilleures conditions pour avoir l'intensité de la phase β la plus élevée sont pour des températures comprises entre 115 °C et 135 °C. Si la température de recuit est trop élevée (au-delà de 135°C), l'intensité de la phase β diminue très fortement (**Figure 4.11 (b)**).

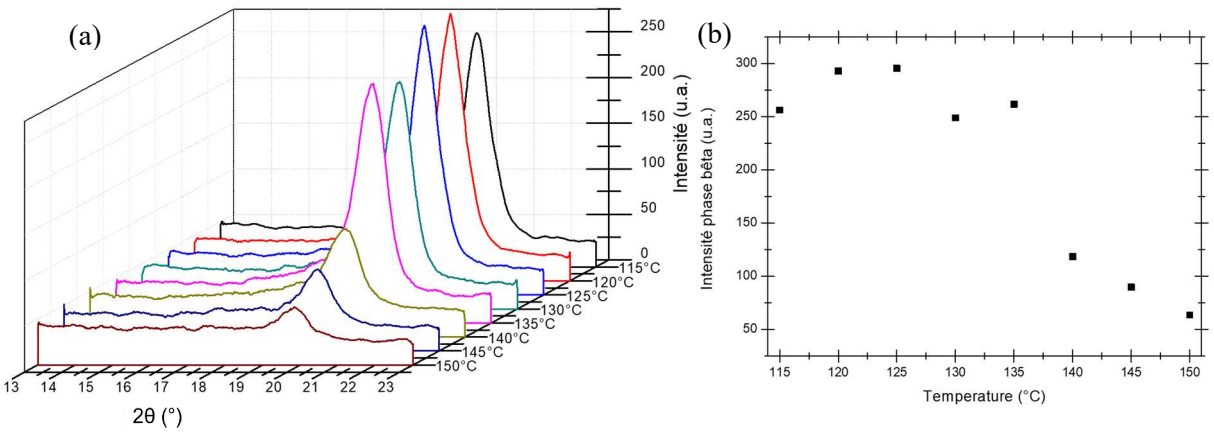


Figure 4.11 *: Mesures par diffraction de rayons X de P(VDF-TrFE) après recuit pendant 5h à 115 °C (noir), 120 °C (rouge), 125 °C (bleu), 130 °C (vert), 135 °C (rose), 140 °C (jaune), 145 °C (bleu foncé) et 150 °C (marron) (a). Intensité de la phase β par XRD en fonction de la température de recuit (b)*

Ces données peuvent être couplées avec des images de topographies AFM (**Figure 4.12**). On peut voir sur ces images, la formation et l'évolution des dimensions des grains composés de chaines de polymère de P(VDF-TrFE). Ces cristallites correspondent à la cristallisation du P(VDF-TrFE) en phase β. Au-delà de 140°C de recuit, la topographie de l'échantillon change radicalement (**Figure 4.13 (a)**). Les chaines de polymères sont toujours présentes mais beaucoup plus longues et sont superposées les unes sur les autres (**Figure 4.13 (c)**).

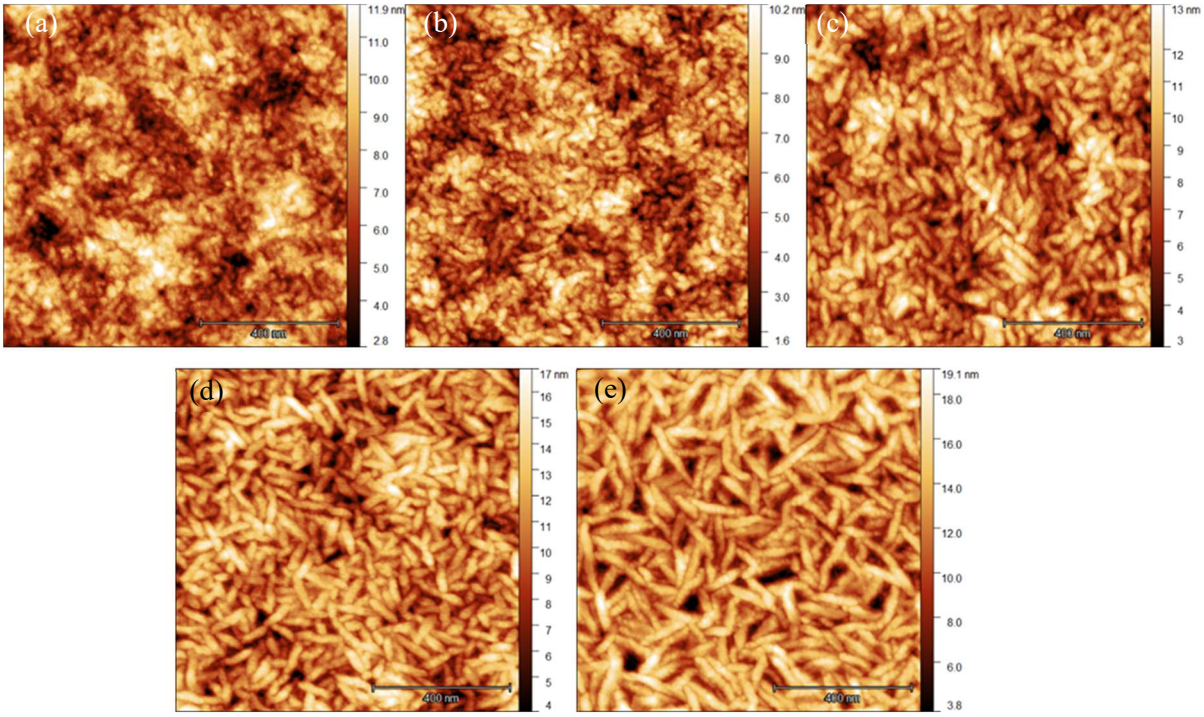


Figure 4.12 *: Images topographiques par AFM des échantillons de P(VDF-TrFE) après recuit pour différentes températures : 115°C (a), 120°C (b), 125°C (c), 130°C (d) et 135°C (e). Les images sont de dimensions 1x1µm².*

Cela peut-être expliqué par le fait que les cristallites ont changé d'orientation (de *edge-on* à *face-on*). Ainsi, l'intensité de la phase ferroélectrique est donc plus importante pour des recuits inférieurs à 140°C, ce qui correspond aux données DRX obtenus et aux observations pour des études similaires [Hahm, 2010].

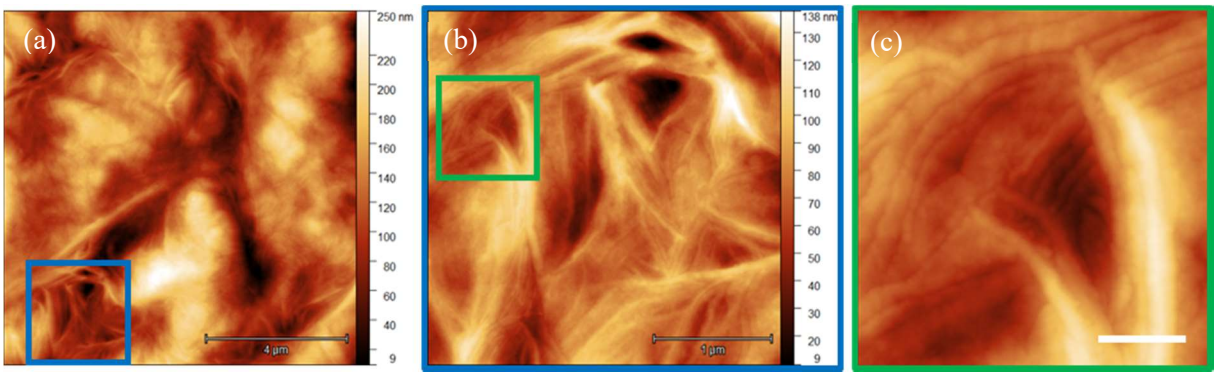


Figure 4.13 *: Images AFM de l'échantillons de P(VDF-TrFE) recuit à 140°C : 10x10µm² (a), image dans le carré bleu de (a) 3x3µm² (b), image dans le carré vert de (b) la barre d'échelle blanche représente 200nm (c).*

On peut caractériser l'évolution de la longueur et la largeur des grains ainsi que la rugosité de ces échantillons (**Figure 4.14**). La rugosité moyenne quadratique correspond à la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne. Entre 115° et 135°, la longueur des grains a quadruplé (de 45 nm à 175 nm), la largeur et la rugosité ont doublé. Ces résultats étaient attendus et des résultats similaires ont été observés dans la littérature [Feng, 2013]. Au-delà de 135°C, le changement de topographie fait accroître très fortement la longueur des cristallites et la rugosité du P(VDF-TrFE) [Mao, 2010], [Park, 2006].

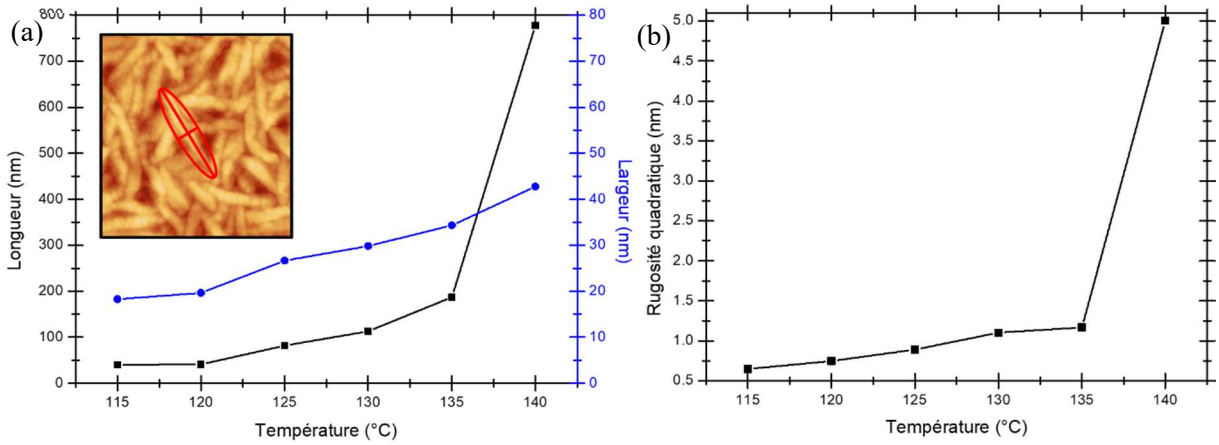


Figure 4.14 *: Mesures de la longueur (courbe noire) et de la largeur (courbe bleue) des cristallites en fonction de la température de recuit (a). Rugosité moyenne quadratique en fonctions de la température de recuit (b).*

À partir des mesures XRD et AFM, la température de recuit idéale pour la phase ferroélectrique de notre P(VDF-TrFE) est de 135°C. À cette température de recuit, la longueur, la largeur et la rugosité quadratique des grains sont respectivement, de 175 nm, 35 nm et 1,3 nm.

Une autre étude complémentaire a été menée afin d'observer si ces résultats dépendent du temps de recuit. Nous avons observé qu'en diminuant le temps de recuit à 1h (au lieu de 5h), nous avons obtenu exactement les mêmes résultats. De plus, nous avons aussi pu voir qu'un cycle cryogénique (12K pendant 2h) n'a pas d'effet sur la topographie du P(VDF-TrFE) permettant ainsi de caractériser les échantillons à très basse température, notamment pour la PL des nanofils.

4.3.2.2 - Propriétés optiques : Ellipsométrie et Photoluminescence

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques du P(VDF-TrFE) sur Si. L'objectif est de mesurer ses coefficients optiques (indice de réfraction et d'extinction) et l'épaisseur de la couche déposée par ellipsométrie ainsi que de confirmer l'absence de photoluminescence de notre copolymère aux longueurs d'ondes d'émission des nanofils à la température ambiante et à température cryogénique (12K).

Pour la mesure des épaisseurs déposées par *spin-coating* de P(VDF-TrFE), nous avons réalisé deux échantillons : un échantillon avec un seul dépôt et un second avec deux dépôts. Pour chaque échantillon, nous avons déterminé l'épaisseur de la couche déposée par éllipsométrie avant et après recuit. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.2**.

Nb de dépôt	Epaisseur (avant recuit)	Epaisseur (après recuit)
1	1452 nm	1430 nm
2	2018 nm	1945 nm

Tableau 4.2 : *Tableau récapitulatif des épaisseurs totales mesurées par éllipsométrie avant et après recuit.*

Les mesures présentées ont été obtenues en supposant que les deux couches déposées l'une sur l'autre aient exactement la même dispersion optique. Cette hypothèse permet d'avoir une estimation raisonnable des épaisseurs. Concernant les incertitudes, ces mesures par ellipsométrie sont couplées avec des mesures d'indices optiques (**Figure 4.15**), la précision sur l'épaisseur dépend principalement des courbes de tendances et la précision des courbes de tendances dépend de son épaisseur et son indice. Or ces deux paramètres sont corrélés (une variation de l'épaisseur peut être assimilée à une variation de l'indice). De ce fait, dans notre cas où le P(VDF-TrFE) n'est pas bien connus pour les courbes de tendances, on peut estimer que l'on a une précision de quelques nanomètres (inférieure à 20 nm) (modulo la rugosité).

Avec les paramètres fixés du dépôt *spin-coating* (temps, vitesse et accélération) et pour une concentration de 120 mg/mL de P(VDF-TrFE), l'épaisseur de la couche de P(VDF-TrFE) déposée est de 1450 nm environ. Ce résultat est comparable à ceux obtenus dans notre équipe (**Figure 4.9**) [Becdelievre, 2017], le dépôt est reproductible. En réalisant un second dépôt, l'épaisseur ne double pas. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cela : l'interaction entre deux couches de P(VDF-TrFE) est visqueuse et n'est pas identique à celle entre le P(VDF-TrFE) et le Si. De plus, après dépôt d'une première couche sans recuit, la couche déposée est relativement fluide et lors d'un second dépôt, la vitesse de rotation implique une force centrifuge diminuant l'épaisseur de cette première couche. Il peut être envisageable de réitérer ces mesures avec un recuit après la première couche déposée mais une interface entre les deux couches pourrait affecter le dispositif. Par précautions, le dépôt pour l'encapsulation des nanofils doit être réalisé en une seule fois et le recuit est réalisé après dépôt : la longueur des nanofils doit être adaptée.

Après recuit à 135°C pendant 5h, l'épaisseur diminue pour les deux échantillons (**Tableau 4.2**). Dans le cas où il y a eu un dépôt, on a une diminution de 1,5% et dans celui où il y a eu deux dépôts, cette diminution est de 3,6%. Cette diminution d'épaisseur après recuit est associée à l'évaporation du solvant et à une « contraction » des couches par l'augmentation de la cristallinité du P(VDF-TrFE).

L'indice optique de réfraction et le coefficient d'extinction de ces échantillons ont été mesurés par éllipsométrie (**Figure 4.15**). Les indices mesurés sont identiques indépendamment de l'épaisseur déposée.

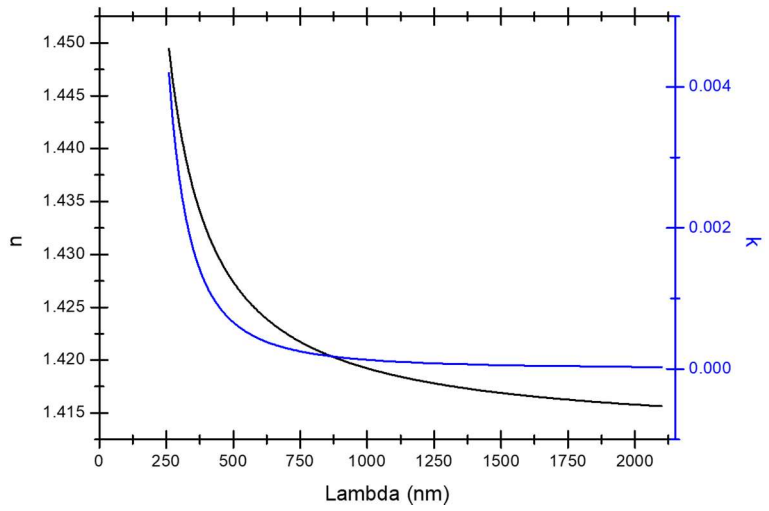


Figure 4.15 *: Variation des indices optiques en fonction de la longueur d'onde.*

Dans le proche infrarouge (émissions des nanofils de GaAs), l'indice de réfraction du P(VDF-TrFE) est de 1,42 et la valeur du coefficient d'extinction est quasi nulle ce qui signifie que le P(VDF-TrFE) peut être considéré transparent pour ces longueurs d'ondes.

Après recuit à 135° pendant 5h, le coefficient d'extinction est nul. La transparence du P(VDF-TrFE) dépend de la température de recuit [Seo, 2018] et les températures de recuit pour lesquelles le polymère présente les meilleures propriétés ferroélectriques sont les températures où sa transparence est la plus élevée. L'indice de réfraction mesuré est 1,40 (1,42 avant recuit) dans le proche infrarouge, la variation est faible ne modifiant pas de manière significative les propriétés optiques du P(VDF-TrFE).

Pour les mesures de la **Figure 4.15**, l'indice optique varie en fonction de la longueur d'onde, ceci implique que pour un angle de lumière incidente donnée, l'angle de réfraction dépendra de la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans le cas du P(VDF-TrFE), les liaisons entre les atomes de fluor et ceux de carbone (liaisons C-F) peuvent être orientées parallèlement ou perpendiculairement au substrat modifiant ainsi la polarisabilité du polymère (**Partie 4.2.2**). À partir de la polarisabilité du matériau et de la relation Lorentz-Lorenz, l'indice de réfraction peut être calculé en fonction de l'orientation des liaisons C-F par rapport à la polarisation de la lumière incidente. Lors du recuit du P(VDF-TrFE), les chaines du polymère ainsi que les liaisons C-F changent d'orientations (**Figure 4.7**), ce qui implique que l'indice de réfraction est modifié. Ainsi, la **Figure 4.16** présente l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du PVDF, calculés dans le cas où les liaisons C-F sont parallèles **(a)** et perpendiculaires **(b)** à la polarisation de la lumière [Jeong, 2004]. La **Figure 4.16 (c)** correspond à la mesure de l'indice de réfraction d'une couche de P(VDF-TrFE) (avec un ratio molaire de 70/30) sur Si après recuit en fonction de la longueur d'onde pour différentes polarisations de la lumière (*TE mode* (*TM mode*) : champ électrique de la lumière incidente dans le plan (hors plan) de la direction de propagation) [Wang, 2006].

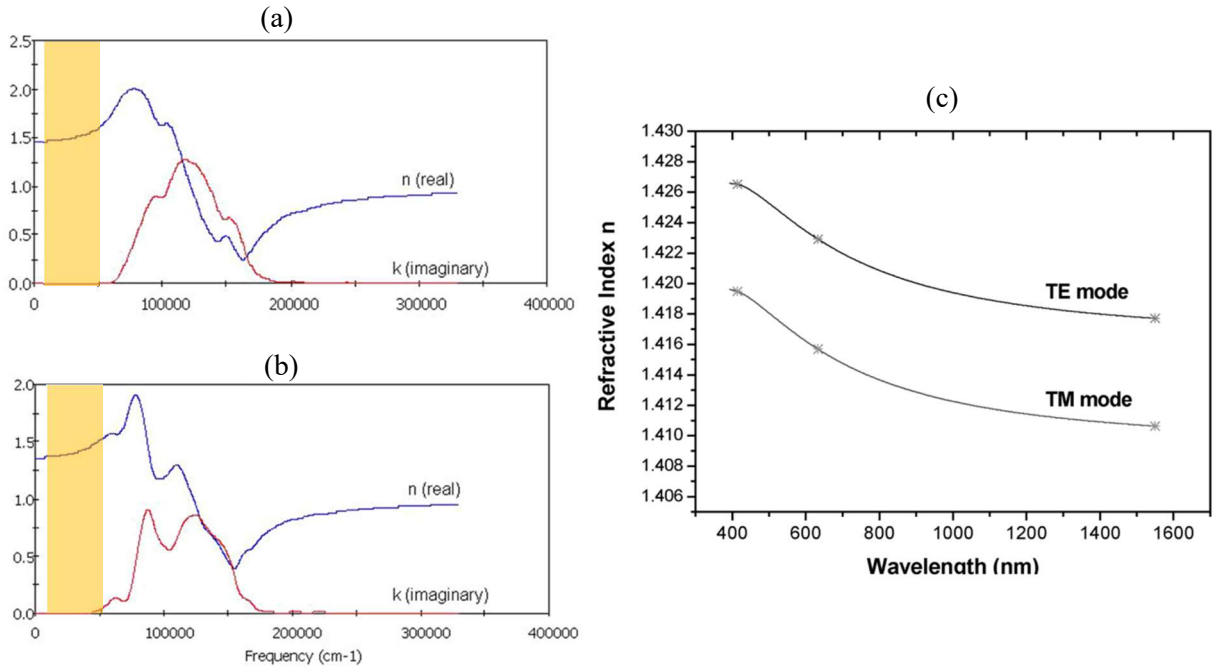


Figure 4.16 *: Calcul de la variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du PVDF pour des liaisons C-F parallèles (a) et perpendiculaires (b) à la polarisation de la lumière, d'après [Jeong, 2004]. Mesure de l'indice de réfraction d'une couche de P(VDF-TrFE) après recuit en fonction de la longueur d'onde pour différentes polarisations de la lumière (c), d'après [Wang, 2006].*

Sur la **Figure 4.16 (a)** et **(b)**, les rectangles jaunes délimitent une gamme spectrale en longueur d'onde de 200 nm (50000 cm^{-1}) jusqu'à 1500 nm environ (8000 cm^{-1}). On peut remarquer que dans le cas où la polarisation est parallèle aux liaisons C-F, la valeur de l'indice optique est légèrement supérieure au cas perpendiculaire et cette différence de l'ordre de 0,1 pour le PVDF et de 0,01 pour le P(VDF-TrFE). Lors de nos mesures, la polarisation de la lumière était de 45° permettant d'avoir les deux polarisations principales (*TE mode* et *TM mode*), dans ces conditions une variation d'orientation des liaisons C-F de parallèle à perpendiculaire au substrat ne peut pas être observée par une variation d'indice. Or, après recuit, le *poling* permet d'aligner les moments dipolaires du polymère (liaisons C-F) à l'aide d'un champ électrique intense [Li, 2013]. Ainsi, pour nos mesures après recuit sans *poling*, les liaisons C-F ne sont pas totalement perpendiculaires au substrat ce qui peut expliquer la variation d'indice optique mesuré de 0,02 entre avant et après recuit. Il est incertain de conclure avec cette hypothèse sans avoir réalisé des mesures similaires après *poling* ou en faisant varier l'angle d'incidence, voire d'inclure également des mesures de transmission et/ou réflexion à incidence normale. La meilleure méthode pour mesurer l'anisotropie est de mesurer la matrice de Mueller, qui par une combinaison des polarisations incidentes et réfléchies, permet de mesurer tous les états de polarisation du système. D'autres hypothèses et différentes contributions ont été identifiées permettant d'interpréter la variation d'indice mesurée parmi lesquelles l'anisotropie des polymères [Losurdo, 2003] discutée précédemment à laquelle s'ajoute la variation de l'épaisseur et la densification du copolymère [Li, 2006] et/ou les contraintes intrinsèques mécaniques [Serrado Nunes, 2006].

Pour conclure sur cette analyse, le changement d'orientation des liaisons C-F semble être la principale contribution de la variation de l'indice d'optique confirmant aussi l'efficacité du recuit même sans *poling*. Pour compléter cela, une variation de l'épaisseur de 1,5% et 3,6% a été observée pouvant

contraindre la couche de P(VDF-TrFE), chacun de ces deux phénomènes modifient la valeur de l'indice optique. Cette hypothèse nécessiterait des études approfondies avec des données DRX, par exemple, d'une couche de P(VDF-TrFE) encapsulant des nanofils avec des mesures *in situ* paramètres de mailles des nanofils durant le recuit. Si le paramètre de maille varie, des analyses et simulations permettraient, à partir du couplage des contraintes nanofils-P(VDF-TrFE), de mesurer la déformation du P(VDF-TrFE) et la variation de son épaisseur.

4.3.2.3 - Vers la confirmation de la phase piézoélectrique et ferroélectrique

Afin de confirmer la nature piézoélectrique de nos échantillons de P(VDF-TrFE) des études en collaboration avec Dr. J. Briscoe du Queen Mary University of London (QMUL) ont été réalisées. En particulier, des mesures de caractérisations couplées AFM et PFM. Les échantillons caractérisés sont quatre échantillons de P(VDF-TrFE) d'environ 1 µm d'épaisseurs sur substrat Si(111)p_{++}. Chaque échantillon a eu un traitement thermique différent : sans recuit (amorphe), 115°C (début de cristallisation du P(VDF-TrFE), 135°C (meilleure phase ferroélectrique) et 150°C (température de fusion). Chaque recuit a été performé pendant 1h sur une plaque chauffante.

Les images topographiques AFM en mode non-contact, et les images d'amplitudes et phases PFM en mode contact en fonction du traitement thermique des échantillons sont présentées dans la **Figure 4.17**. Ces échantillons étant réalisés quelques mois plus tard que ceux présentés dans la **Figure 4.10 (b)**, **Figure 4.12** et **Figure 4.13**, en les comparant on remarque que la topographie est exactement la même. Cela signifie que ces résultats sont reproductibles.

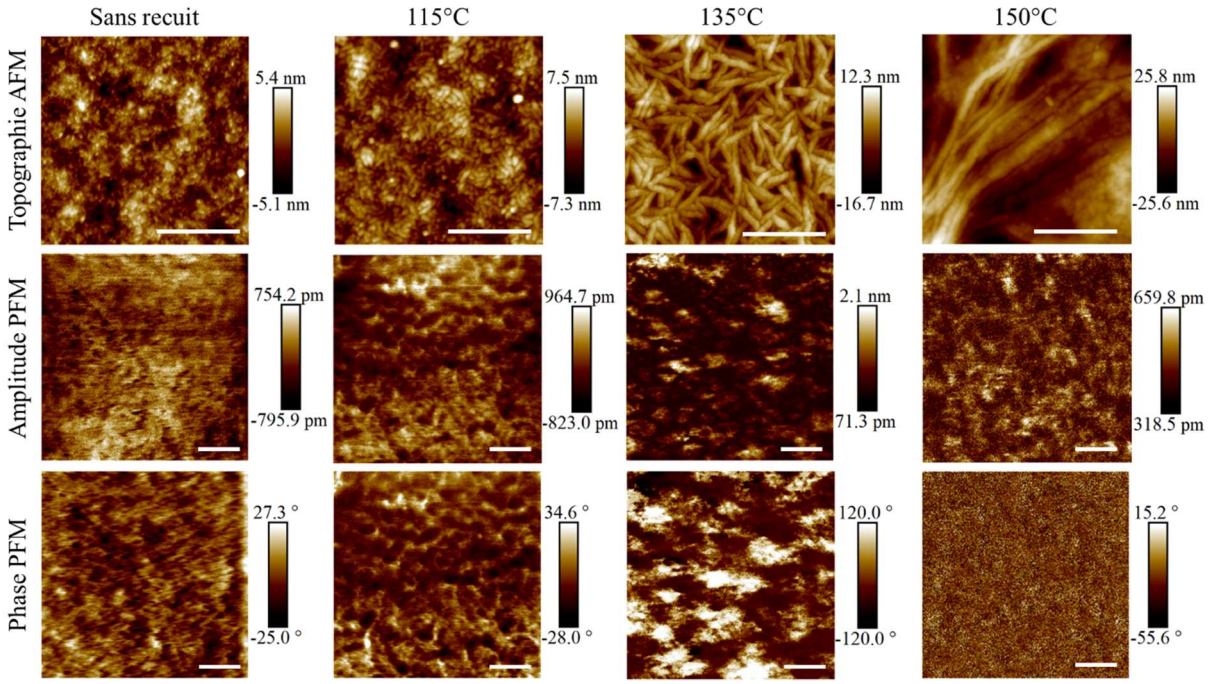


Figure 4.17 *: Images de topographie AFM, d'amplitude et de phase PFM pour différents traitements thermiques des échantillons : sans recuit, 115°C, 135°C et 150°C. Les barres d'échelles blanches représentent 400 nm.*

Les images d'amplitude et de phase PFM ont été obtenues avec une tension appliquée 3 V entre la pointe et l'échantillon avec un courant alternatif de 250 kHz en mode SS-PFM (*Switching Spectroscopy Piezoresponse Force Microscopy*) [Jesse, 2006]. Ce mode permet de collecter simultanément des données topographiques, de renversement de polarisation, d'activité électromécanique ou d'autres caractéristiques dynamiques lors d'un processus de renversement. Pour les images d'amplitudes PFM, la variation d'amplitude correspond à un changement de domaine, d'orientation de polarisation ferroélectrique et/ou piézoélectrique différente. Les images de phases PFM donnent des informations sur l'intensité et l'orientation de la polarisation ferroélectrique et/ou piézoélectrique. Une phase positive signifie que la polarisation et le champ électrique entre la pointe et l'échantillon sont dans la même direction et une phase négative signifie qu'ils sont de directions opposées, pour une phase -180° le champ électrique et la polarisation du matériau sont parfaitement parallèles et de direction et sens opposés. Dans les deux cas, sur chaque image, plus la variation de la phase et de l'amplitude sont contrastées, plus la qualité ferroélectrique et/ou piézoélectrique du matériau est élevée. De ce fait, d'après les images PFM de la **Figure 4.17** , on peut affirmer que le P(VDF-TrFE) recuit à 135°C est celui qui présente les meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectrique avec une variation de l'amplitude très contrasté et une phase allant de - 120° à 120° tandis que le P(VDF-TrFE) sans recuit est celui qui ne présente quasiment aucune réponse ferroélectrique et piézoélectrique avec une amplitude assez homogène en surface et une phase de – 25° à 27,3°. Pour finir, les échantillons recuits à 115°C et 150°C présentent des réponses piézoélectriques et ferroélectriques faibles mais supérieures à l'échantillon sans recuit et observables.

Des images d'amplitudes et de phases PFM ont été réalisées à 0V et a – 10 V sur l'échantillon recuit à 135°C afin d'observer la propriété de retournement de la polarisation. Les résultats sont présentés dans la **Figure 4.18**. Sur cette figure, on peut remarquer que le contraste d'amplitude a été modifié avec l'application de la tension de polarisation, pour la même échelle d'amplitude, ce qui signifie que les domaines polarisés ont changé. Avec l'image de phase PFM, on peut affirmer que certains domaines se sont retournés avec une direction opposé au champ électrique. De plus, l'intensité de la phase négative a augmenté passant de -120° à -161,2° (mais toujours inférieure à -180 °) alors que la phase positive a diminué de 120° à 91,5°, cela signifie que les domaines qui étaient déjà de direction opposé au champ se sont majoritairement alignés parallèlement à ce dernier et que ceux qui étaient parallèles se sont désalignés avec l'application de la tension à – 10 V. Le matériau se polarise et présente de bonnes propriétés de retournement de polarisation. Il a été observé que lorsque la polarisation est retournée dans une direction, il est difficile de la rebasculer dans l'autre. Les échantillons sont très sensibles à la tension et la force du mode contact en PFM appliquée entre la pointe et la surface des échantillons, ce qui limite la répétition des mesures au même endroit.

Ces résultats préliminaires confirment la polarisation du P(VDF-TrFE) avec la possibilité d'orienter les domaines polarisés avec l'application d'une tension. L'échantillon recuit à 135°C pendant 1h est celui qui présente les meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Un problème de réversibilité de la polarisation a été observé et doit être étudié.

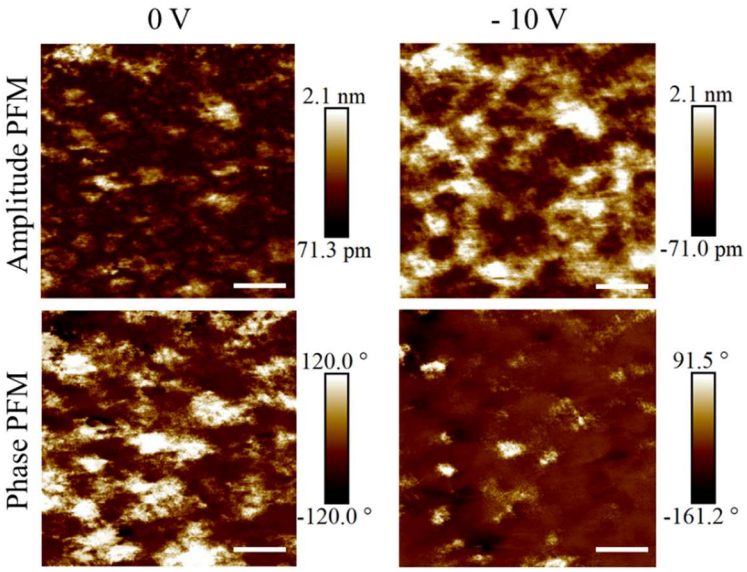


Figure 4.18 *: Images d'amplitudes et de phases PFM de l'échantillon recuit à 135°C pendant 1h à 0 V et -10 V. Les barres d'échelles blanches représentent 400 nm.*

À partir des conditions de dépôts et paramètres optimisés, des études en collaboration avec J. -F. Capsal du LGEF (Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité) à l'INSA de Lyon ont été réalisées. L'objectif étant de prouver la ferroélectricité en mesurant un cycle d'hystérésis du P(VDF-TrFE) d'environ 1 µm d'épaisseur sur Si(111)p_{++} après un recuit à 135°C pendant 1h sur une plaque chauffante. Le montage électrique pour la mesure du cycle d'hystérésis est un montage Sawyer-Tower (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.4.2**) avec une capacité de référence c_{ref} = 2,2 µF. Des résultats ont été obtenus pour cinq cycles des tensions appliquées sinusoïdales entre -100 V et +100 V à une fréquence de 5 Hz et sont présentés dans la **Figure 4.19 (a)**.

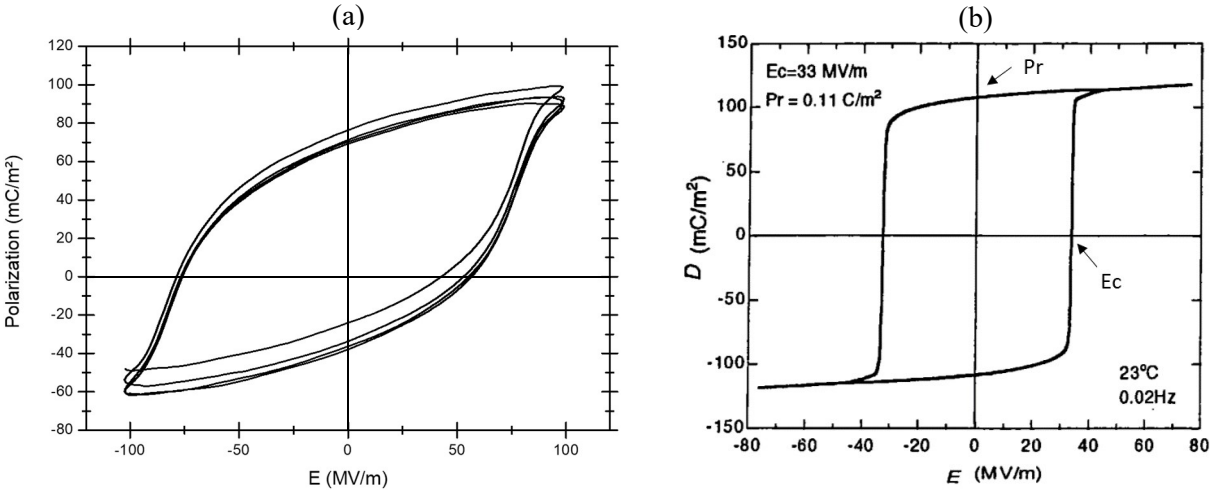


Figure 4.19 *: Cycle d'hystérésis mesuré d'un échantillon de P(VDF-TrFE) sur Si (a). Cycle d'hystérésis de comparaison lors de la polarisation du P(VDF-TrFE) en fonction du champ électrique appliqué (b), d'après [Ohigashi, 1999].*

À partir de ces résultats, une polarisation rémanente, pour des tensions positives appliquées, de P_r = 70 mC/m² et un champ coercitif E_c = 50 MV/m ont pu être mesurés à température ambiante. Plusieurs points sont intéressants à relever :

- L'obtention de mesures de cycles d'hystérésis confirment que le P(VDF-TrFE) élaboré est ferroélectrique.
- Les valeurs de P_r et E_c sont cohérentes avec celles obtenues dans la littérature : P_r = 110 mC/m² et E_c = 33 MV/m dans l'étude présentée en **Figure 4.19 (b)** [Ohigashi, 1999].
- La polarisation de saturation (P_s) n'a pas été atteinte ce qui signifie que le P(VDF-TrFE) n'est pas polarisé au maximum de ses capacités et que des mesures à plus fort champs électriques doivent être réalisées.
- Lors d'applications de tensions négatives, les valeurs de P_r et E_c ne sont pas les mêmes (P_r = - 37 mC/m² et E_c = -80 MV/m). Cela est dû à l'architecture du dispositif car l'électrode inférieure est le substrat de silicium dopé tandis que l'électrode supérieure est métallique. Ainsi pour des tensions négatives appliquées (qui signifie d'appliquer des tensions positives mais en inversant les électrodes), la densité de charges surfacique n'est pas symétrique car les électrodes supérieurs et inférieures n'ont pas les mêmes propriétés de conductions.

Ces mesures préliminaires permettent de confirmer la piézoélectricité et ferroélectricité du P(VDF-TrFE) élaboré avec nos conditions de dépôt et paramètres de recuit. De plus, il est intéressant de noter que l'échantillon supporte des tensions allant jusqu'à 100 V pour environ 1 µm d'épaisseur sans se détériorer. Si on compare ces résultats avec ceux de la collaboration avec QMUL, des tensions de – 10 V sont faibles pour atteindre une intensité de phase de -180° et le problème de réversibilité est expliqué par la dissymétrie de la densité de charge des deux électrodes. Des études supplémentaires doivent être opérées notamment pour atteindre la polarisation de saturation ainsi que des mesures PFM avec des tensions plus élevées permettraient d'obtenir des résultats pour une étude complète.

4.4 - Élaboration et caractérisations de structures hybrides : interaction P(VDF-TrFE)/ nanofils III-V

Cette partie est consacrée à l'encapsulation en matrice des nanofils III-V dans notre polymère ferroélectrique : de l'élaboration de ces structures hybrides à leurs caractérisations. La mise en évidence d'une éventuelle modulation se fait alors sur une assemblée et non sur un nanofil unique, et l'enjeu de cette partie est de s'assurer de la qualité de ces structures hybrides P(VDF-TrFE)-nanofils III-V.

4.4.1 - Dépôt de P(VDF-TrFE)/nanofils III-V

Dans la littérature, il existe très peu de données sur l'encapsulation de nanofils dans une membrane de P(VDF-TrFE), les seuls résultats concernent des nanofils allongés sur un substrat puis encapsulés dans le polymère [Zheng, 2010], [Choi, 2016], [Zhang, 2018]. L'objectif de l'encapsulation avec le P(VDF-TrFE) verticaux est un défi exploratoire. Néanmoins, il existe des études sur l'encapsulation de nanofils par *spin-coating* mais avec d'autres matériaux comme par exemple le Benzocyclobutène (BCB). À partir de la littérature avec notamment, les difficultés et les mécanismes d'encapsulations des nanofils verticaux de GaAs dans une membrane de BCB [Yao, 2014], on peut transposer cela à notre cas avec le P(VDF-TrFE).

Pour explorer l'encapsulation des nanofils avec le P(VDF-TrFE), nous avons voulu commencer avec des nanofils de GaAs sur Si d'environ 4 µm de longueur, 50 nm de diamètre et avec une densité de 2 NFs/µm² (**Figure 4.20 (a)**). Ces dimensions permettent d'observer le comportement du P(VDF-TrFE) dans un environnement avec des nanofils : interaction P(VDF-TrFE)/nanofils et épaisseur du polymère déposée en utilisant les nanofils longs comme référence.

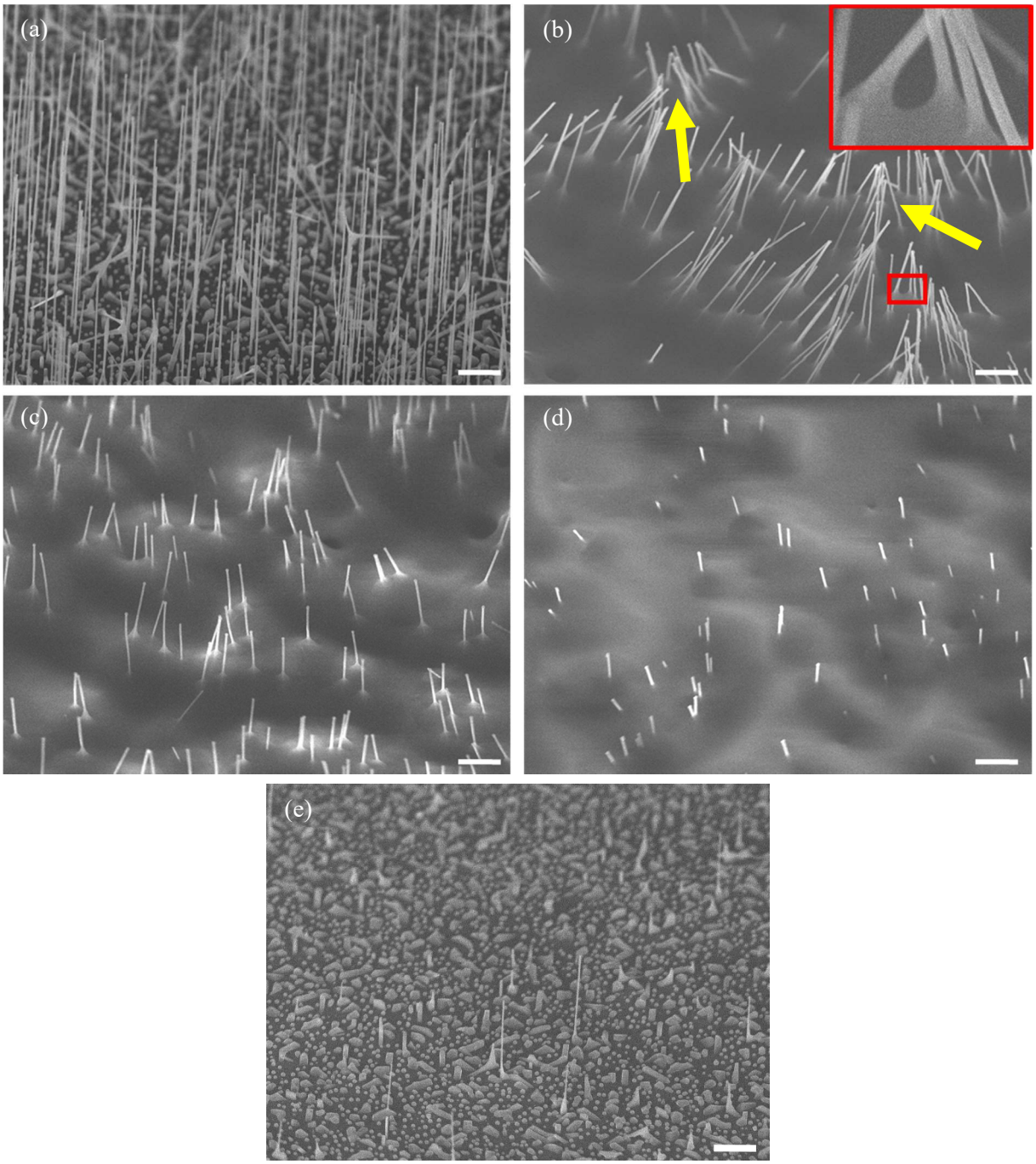


Figure 4.20 *: Images MEB avant l'encapsulation de nanofils de GaAs (a), après un dépôt de P(VDF-TrFE) (b), après deux dépôts (c) et après trois dépôts (d). Echantillon après avoir retiré la membrane de P(VDF-TrFE) (e). La barre d'échelle blanche représente 1 µm.*

Plusieurs dépôts par *spin-coating* ont été réalisé jusqu'à l'encapsulation complète des nanofils. Après chaque dépôt, des images MEB ont été acquises pour suivre l'évolution de l'encapsulation (**Figure 4.20**). Pour ces nanofils, 4 dépôts ont dû être réalisés.

Nous allons, dans un premier temps étudier l'interaction P(VDF-TrFE)/nanofils. Sur la **Figure 4.20 (b) et (c)**, on peut voir qu'à la base des nanofils en contact avec le polymère il y a l'apparition d'un ménisque (rectangle rouge sur la **Figure 4.20 (b)**). Le ménisque est concave et est dû au fait que l'adhésion est supérieure à la cohésion : le P(VDF-TrFE) interagis fortement aux parois des nanofils. De plus, afin de mieux observer cette interaction, nous avons tenté de cliver l'échantillon pour obtenir des images en vue de profil. Mais le P(VDF-TrFE) étant mou et ductile, ce dernier ne s'est pas clivé. Le film mince de P(VDF-TrFE) a été retiré. Après retrait de la membrane, le substrat n'est quasiment plus recouvert de nanofils (**Figure 4.20 (e)**). Ils ont été enlevés du substrat et sont restés dans la membrane de P(VDF-TrFE).

Un peu plus tard, nous avons pu obtenir des images MEB sur le bord de l'échantillon avec des nanofils III-V plus court, encapsulés dans le polymère. Le faisceau d'électron du MEB a soulevé la membrane de P(VDF-TrFE) (**Figure 4.21 (a)**). On peut notamment voir les nanofils dans la membrane du polymère, enlevés du substrat (rectangles rouges dur la **Figure 4.21**). La surface des nanofils et le polymère ont une forte interaction.

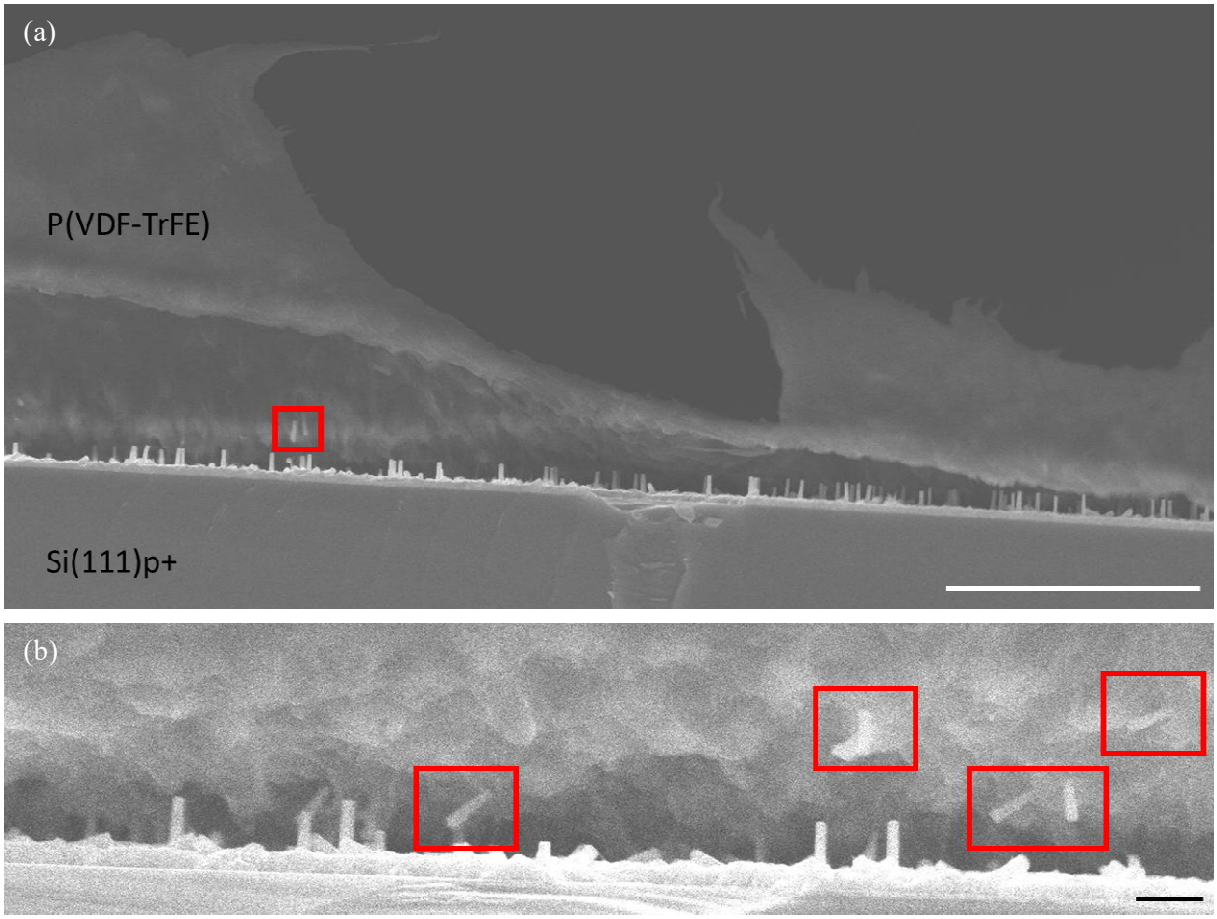


Figure 4.21 *: Images MEB en vue de profil de nanofils encapsulés dans du P(VDF-TrFE) (rectangles rouges) après avoir soulevé la membrane du polymère. La barre d'échelle blanche représente 10 µm et la noire 1 µm.*

Sur la **Figure 4.20 (b)**, on remarque la présence de regroupement des nanofils (indiqué par les flèches jaunes). Cela peut être comparé aux résultats obtenus par le dépôt de BCB par *spin-coating* [Chia, 2011]. Les mêmes observations ont été faites et ce phénomène a été attribué à l'insuffisance de temps d'attente entre le dépôt de la goutte du polymère et la mise rotation pour l'étalement lors du *spin-coating* [Yao, 2014]. Ce temps d'attente permet de laisser la solution pénétrer jusqu'à la base des nanofils et ce temps d'attente dépend, principalement, de la densité de nanofils. Il peut varier de quelques secondes pour des densités inférieures à 1 NF/µm² à une dizaine de minutes environ pour des densités de plusieurs NFs/µm².

Une dernière remarque concerne l'épaisseur de P(VDF-TrFE) déposée à chaque itération de dépôt et *spin-coating*. En se servant des nanofils GaAs comme référence, les mesures sont présentées dans la **Figure 4.22** (courbe noire). Ces résultats sont comparés aux données obtenues dans la **Partie 4.3.2.2**, sans nanofils (courbe bleue). La présence de nanofils augmente l'épaisseur des dépôts avec une différence de 200 nm lors du premier dépôt et est d'environ 600 nm lors du deuxième. Cette tendance a été observée avec les dépôts de BCB sur nanofils [Li, 2021]. Les nanofils limitent ainsi, de par leur géométrie, l'étalement et l'amincissement de la couche de P(VDF-TrFE) déposée. Le principal paramètre influant sur l'épaisseur de couches déposées sur nanofils (hormis ceux du *spin-coating*) est la densité de nanofils. Par manque de temps, nous n'avons pas mesurés les épaisseurs déposées en faisant varier ce paramètre.

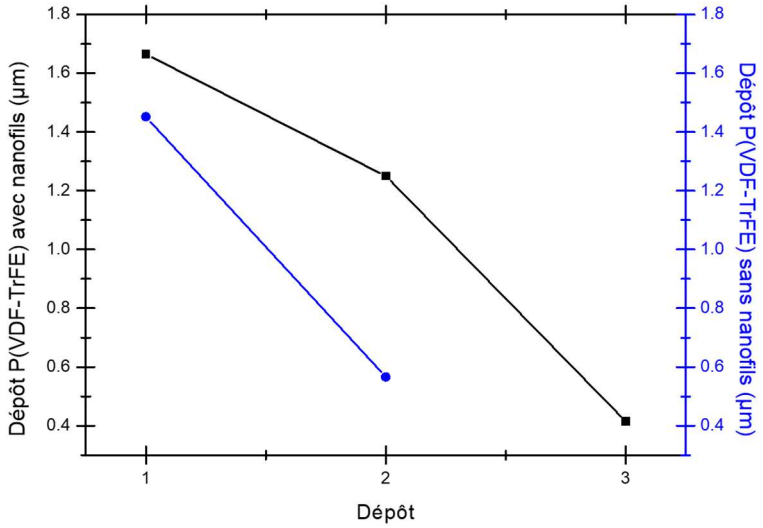


Figure 4.22 *: Epaisseurs de P(VDF-TrFE) déposées à chaque itération de dépôt et spin-coating. La courbe noire représente l'épaisseur avec nanofils ultra-longs et la courbe bleue sans nanofils.*

Ces études nous ont permis de confirmer la bonne encapsulation et interaction des nanofils avec une membrane de P(VDF-TrFE). De plus, la mesure des épaisseurs permet de déterminer la longueur et la densité de nanofils idéales nous permettant d'encapsuler les nanofils complètement en un seul dépôt par *spin-coating* du P(VDF-TrFE).

4.4.2 - Caractérisations de l'interaction P(VDF-TrFE) - nanofils III-V par AFM

Durant la collaboration avec QMUL, les images de topographie AFM de nanofils complètement encapsulés dans une membrane de P(VDF-TrFE) ont été réalisées et comparées à un échantillon sans nanofils (**Figure 4.23 (a)**). L'objectif est d'étudier l'effet de la présence ou non de nanofils de différentes longueurs sur la topographie du P(VDF-TrFE) après recuit à 135°C pendant 1h.

Deux échantillons de nanofils encapsulés ont été étudiés : les images MEB de ces échantillons inclinés de 30° sont présentées dans la **Figure 4.23**. Ces nanofils ont les mêmes diamètres (175 nm) et densités (1 NF/µm²) mais pour une longueur doublée : 400 nm (**Figure 4.23 (b)**) et 800 nm (**Figure 4.23 (c)**).

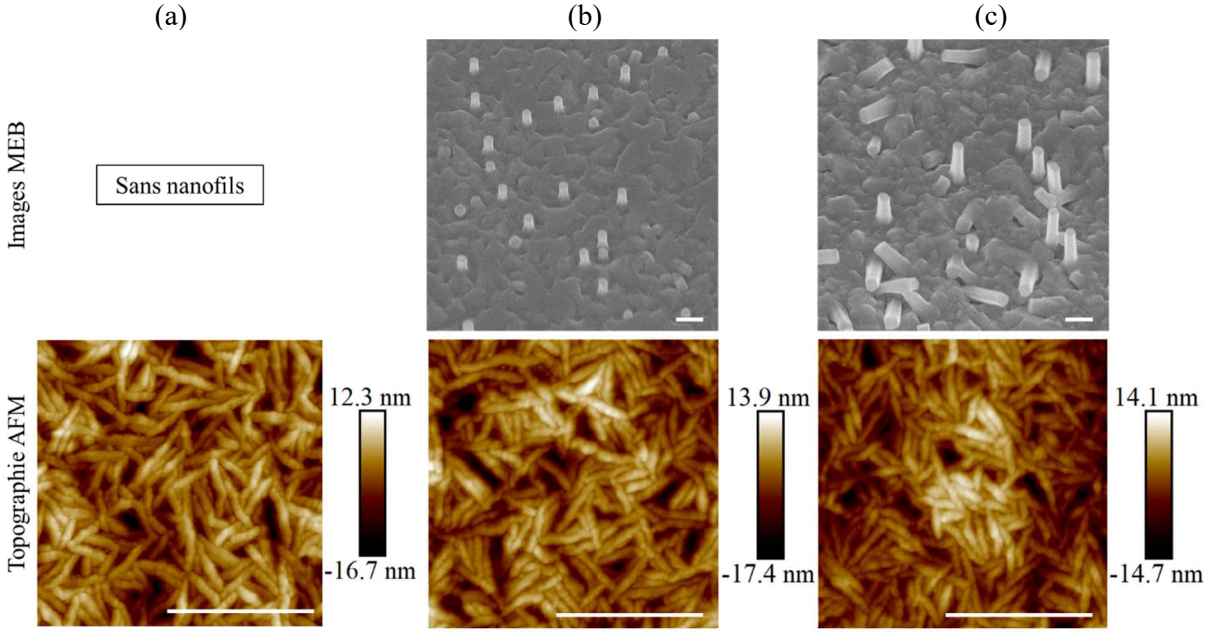


Figure 4.23 *: Images MEB et de topographie AFM pour des échantillons sans nanofils (a), des nanofils de 400 nm de longueur (b) et de 800 nm de longueur (c). Les barres d'échelles blanches représentent 500 nm.*

Les images de topographies AFM en mode non-contact après recuit pour les 3 échantillons sont présentées dans la **Figure 4.23**. On peut remarquer que la topographie de la membrane de P(VDF-TrFE) reste identique indépendamment de la présence de nanofils et que la longueur des nanofils n'a pas d'effet non plus. Plusieurs images AFM sur différentes zones ont été réalisées pour confirmer cette observation.

Puisque la topographie du P(VDF-TrFE) après recuit donne des informations sur la phase β, par comparaison avec les études précédentes, les caractéristiques ferroélectriques du P(VDF-TrFE) avec la présence de nanofils doivent être identiques. Pour valider cette hypothèse, des études en perspectives avec des caractérisations PFM sur ces échantillons devraient être réalisées.

4.5 - Modulation des propriétés optiques de nanofils GaAs/AlGaAs encapsulés dans un polymère ferroélectrique : P(VDF-TrFE)

Pour cette partie, nous allons réaliser et caractériser le dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils encapsulés dans le P(VDF-TrFE) (présenté dans le **Chapitre 1**, **Partie 1.2.2.3**).

4.5.1 - Présentation et fabrication d'un dispositif pour la modulation optique

L'ensemble des étapes de fabrications du dispositif sont présentées dans la **Figure 4.24**. Après l'encapsulation des nanofils dans le P(VDF-TrFE), la dernière étape de la fabrication consiste à faire un dépôt d'une électrode pour polariser le copolymère. Pour la caractérisation optique du dispositif une électrode supérieure transparente est nécessaire. L'oxyde d'indium-étain (ITO : *indium tin oxide*) correspond à ce critère.

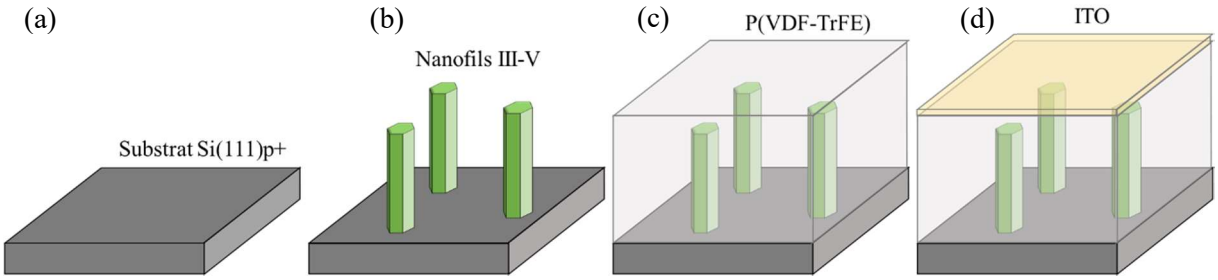


Figure 4.24 *: Etapes de fabrication d'un dispositif pour la modulation des propriétés optiques de nanofils III-V : substrat de silicium pour une intégration monolithique (a), croissance des nanofils (b), encapsulation des nanofils dans une membrane de P(VDF-TrFE) (c) et dépôt d'une électrode supérieure transparente d'ITO (d).*

4.5.1.1 - Encapsulation de nanofils cœur/coquille GaAs/AlGaAs

Afin de tester la fonctionnalité du dispositif, nous avons réalisé des premiers essais avec des nanofils cœur/coquille de GaAs/AlGaAs (**Chapitre 3, Partie 3.4.1**). Cette hétérostructure évite l'oxydation des nanofils de GaAs pouvant dégrader la qualité de leur luminescence mais aussi pour éviter et le piégeage de porteurs à l'interface nanofils-P(VDF-TrFE). Afin de passiver la coquille d'AlGaAs, un dépôt d'une couche supplémentaire de GaAs peut être réalisé.

La croissance a été réalisée sur substrat de silicium Si(111)p_{++} avec une résistance de 0,02 - 0,06 Ω.cm. Les étapes de croissance des nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs sont les suivantes :

- Pré-dépôt : 1 MC de Ga à la température de substrat : $T°_{sub}$ = 440°C.
- Croissance cœur (GaAs) : 15 min de croissance axiale de GaAs autocatalysée à $T°_{sub}$ = 580°C avec un rapport V/III = 2,3 (Ga : 0,5 MC/s et As : 1,15 MC/s). La goutte de Ga est consommée (5 min à $T°_{sub}$ = 400°C et pression d'arsenic à 10^{-5} torr).
- Croissance coquille 1 (20 nm : AlGaAs) : 5 min de croissance radiale d'AlGaAs, à $T°_{sub}$ = 400°C (Ga : 0,5 MC/s, As : 1,15 MC/s, et Al : 0,2 MC/s).
- Croissance coquille 2 (5 nm : GaAs) : 2 min de croissance radiale de GaAs, à $T°_{sub}$ = 400°C, avec un rapport V/III = 2,3 (Ga : 0,5 MC/s et As : 1,15 MC/s).

Une représentation schématique de cette hétérostructure est présentée dans la **Figure 4.25 (a)**. Des caractérisations par imagerie MEB ont été obtenues sur cet échantillon nous donnant des informations sur la morphologie et la densité des nanofils (**Figure 4.25 (b)**). La croissance ayant été réalisée sur un wafer 2 pouces de Si (111)p_{++} permettant l'obtention de 9 échantillons identique de 1x1 cm² (**Figure 4.25 (c)**). L'homogénéité du wafer est présentée comme exemple dans le **Chapitre 3**, **Partie 3.3.2**, **Figure 3.11**. Sur l'ensemble du wafer, la longueur des nanofils est de 2,05 ± 0,3 µm, un diamètre de 115 ± 15 nm et une densité de 2,1 ± 0,1 NF/µm². Le wafer étant homogène, les 9 échantillons sont identiques.

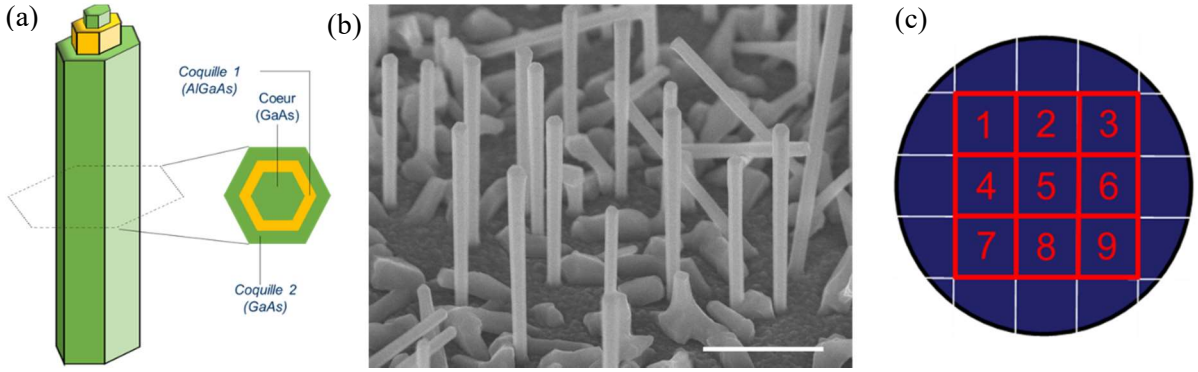


Figure 4.25 *: Représentation schématique de la structure cœur/coquille de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs (a). Image MEB des nanofils de l'échantillon n°1, incliné à 45°, la barre d'échelle blanche représente 1 µm (b). Représentation du découpage du wafer 2 pouces : 9 échantillons numérotés de 1x1 cm² (c).*

L'échantillon n°1 a été conservé comme témoin de référence et l'échantillon n°2 a été utilisé pour étudier l'encapsulation de ces nanofils dans la membrane de P(VDF-TrFE). Nous avons conservé les mêmes paramètres de dilution (concentration de 120 mg/mL) et de dépôt par spin-coating (15 sec, 2500 tours/min et 5000 tours/min/sec) du P(VDF-TrFE). Les images MEB de l'encapsulation de ces nanofils sont présentées dans la **Figure 4.26**.

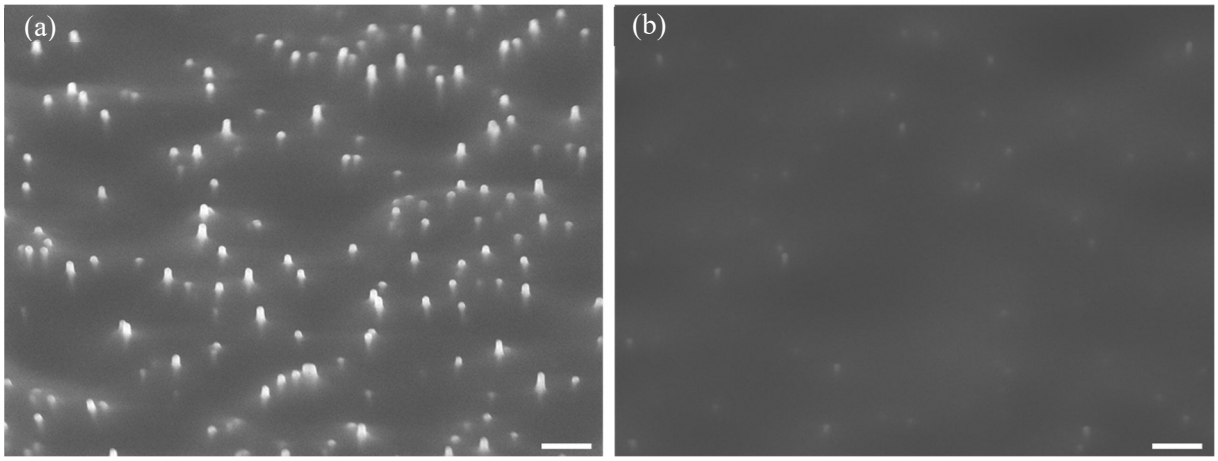


Figure 4.26 *: Images MEB de l'encapsulation de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs après un dépôt (a) et un deuxième dépôt (b). Les barres d'échelles blanches représentent 1 µm.*

On peut voir sur la **Figure 4.26 (a)** qu'après un premier dépôt, les nanofils dépassent d'environ 200 nm, un deuxième dépôt est nécessaire pour une encapsulation complète (**Figure 4.26 (b)**). Cela été attendu avec les valeurs mesurées de l'épaisseur déposées de P(VDF-TrFE) sur des nanofils pour ces

dimensions. Les nanofils semblent toujours visibles par transparence après le deuxième dépôt. Afin d'éviter en endommagement du dispositif lors de l'application de tensions électriques, la distance entre le haut des nanofils et la surface doit être de quelques centaines de nm, un troisième dépôt a été réalisé.

À partir des caractérisations et résultats des études précédentes, l'échantillon n°2 a été recuit à 135°C. Les spectres PL comparant les échantillons n°1 (courbe noire) et n°2 (courbe rouge) sont présentés dans la **Figure 4.27**. Les spectres ont été mesurés à la température ambiante avec une excitation laser de 2,3 eV et n'ont pas été normalisés entre eux.

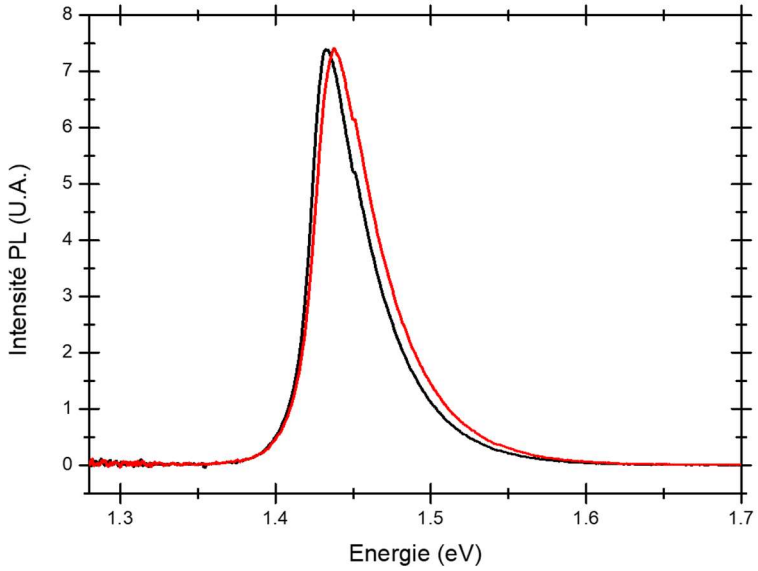


Figure 4.27 *: Spectre PL de nanofils GaAs/AlGaAs/GaAs (courbe noire) et nanofils avec P(VDF-TrFE) après recuit (rouge). PL : λ_{ex}= 532 nm (E_{ex}= 2,3eV) à température ambiante.*

Pour ces échantillons de nanofils GaAs/AlGaAs/GaAs, l'émission correspond au cœur de GaAs massif. Le pic d'émission de l'échantillon n°1 est mesuré à 1,43 eV. Après encapsulation des nanofils dans la membrane de P(VDF-TrFE) et recuit (échantillon n°2 : courbe rouge) le spectre de PL est décalé de + 8 meV. L'hypothèse proposée pour cette observation est liée aux contraintes transversales du P(VDF-TrFE) sur les nanofils lors du recuit (densification et diminution de l'épaisseur de la couche de P(VDF-TrFE). Des mesures DRX sur un échantillon similaire avec un recuit *in situ* ont été réalisées mais les données obtenues n'ont pas permis de conclure sur cette hypothèse car le signal à observer est dans le bruit de la sensibilité et la complexité de ce type de manipulation (réalignement après chaque variation de température à cause de la dilatation thermique et grande séparation spatiale des angles 2θ du P(VDF-TrFE) et des nanofils).

À partir des données mesurées sur la **Figure 4.27**, on peut affirmer que le P(VDF-TrFE) est transparent aux énergies d'émissions des nanofils (pas de diminution de l'intensité du signal avec et sans P(VDF-TrFE)). Cela a été observé avec les mesures par ellipsométrie. De plus, d'autres mesures PL de P(VDF-TrFE) sur Si avec et sans recuit ont montré aucun signal PL.

La première étape d'encapsulation des nanofils a été réalisée, un décalage de + 8 meV a pu être mesuré après le recuit du copolymère et cette étape a confirmé que le P(VDF-TrFE) est transparent.

4.5.1.2 - Dépôt d'électrodes transparentes d'ITO et contacts électriques

Nous allons réaliser le dépôt de l'électrode supérieure transparente d'ITO à la surface du P(VDF-TrFE). L'ITO est un matériau composé d'un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2). Nous avons décidé d'utiliser l'ITO car ce matériau a une très bonne conductivité électrique et est transparent aux longueurs d'ondes d'émissions des nanofils. Il existe de nombreuses applications pour l'ITO grâce à ses propriétés optiques et électriques dans les dispositifs électroniques tels pour des applications en photovoltaïque [Plá, 2003], dispositifs électroniques organiques [Gross, 2009], [Kim, 1999] et écran OLED [Havare, 2011].

L'ITO peut être déposé en couche mince par pulvérisation cathodique (*sputtering*) ou par évaporation par faisceau d'électrons (*e-beam evaporator*) (**Chapitre 2, Partie 2.2.2**). Pour des couches de quelques nm, l'ITO est transparent puis à mesure que l'épaisseur augmente, il devient jaunâtre à gris dans le massif. Au laboratoire, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique en utilisant une cible d'ITO composée à 90 % d'In_2O_3 et à 10 % de SnO_2, qui est la proportion massique dite « classique » de l'ITO pour avoir un compromis entre toutes les propriétés de ce dernier. En effet, la proportion massique d'In_2O_3 et de SnO_2 dans l'ITO influence ses propriétés optiques et électriques (transparence, résistivité, mobilité et concentration des porteurs) [Kim, 1999]. Mais, la hausse de la conductivité électrique par l'augmentation de la concentration de porteurs provoque une diminution de la transparence de l'ITO. Pour une proportion massique donnée, on peut améliorer les propriétés de conduction électrique et de transparence avec les paramètres de dépôts notamment avec l'oxygène du plasma [Kim, 1999], [Mudryi, 2007], mais aussi avec un traitement thermique après dépôt [Gonçalves, 2007],[Ali, 2018].

Pour les échantillons de nanofils encapsulés dans le P(VDF-TrFE), nous avons décidé de réaliser des dépôts d'ITO d'une épaisseur de 100 nm avec une vitesse de dépôt de 13 nm/min et à température ambiante. Nous avons réalisé ce dépôt pleine plaque sur notre dispositif. Pour les épaisseurs déposées, l'ITO est jaunâtre (**Figure 4.28 (c)**) ce qui signifie qu'il n'est pas transparent mais a une transmittance d'environ 75-80 % pour 100 nm d'épaisseur [Gonçalves, 2007].

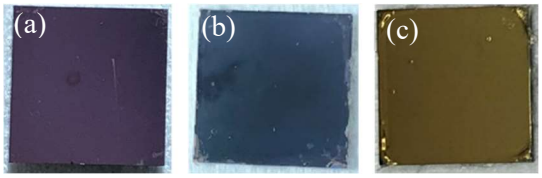


Figure 4.28 *: Images des échantillons de 1x1cm² après chaque étape : après croissance de nanofils GaAs/AlGaAs/GaAs (a), après dépôt et recuit de P(VDF-TrFE) (b) et après dépôt d'ITO (c).*

Un spectre PL a été mesuré après le dépôt d'ITO (courbe bleue) et comparé aux spectres précédents, dans la **Figure 4.29**. Les trois spectres de la **Figure 4.29**, ont été obtenus avec 3 échantillons du wafer initial : échantillon n°1 (courbe noire), échantillon n°2 (courbe rouge) et échantillon n°3 (courbe bleue). Les dépôts et recuits du P(VDF-TrFE) sur les échantillons n°2 et n°3 ont été réalisés de manière identique. On peut observer que les maximums d'émission de ces échantillons (courbes rouges et bleues) sont positionnés à la même énergie. Un trait vert a été ajouté, sur le graphique, pour souligner cette observation. Cela confirme que le dépôt d'ITO n'impacte pas l'état de déformation des nanofils. L'ajout de la couche d'ITO influence uniquement l'intensité de l'émission.

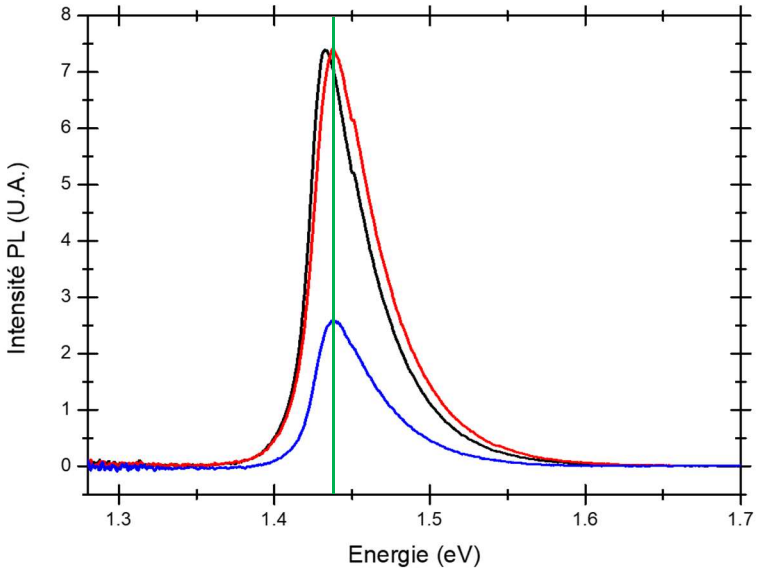


Figure 4.29 *: Graphique de photoluminescence de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs (noire), nanofils avec P(VDF-TrFE) après recuit (rouge) et après dépôt d'ITO (bleue). PL : λex= 532 nm (Eex= 2,3eV) à température ambiante.*

Cette diminution de l'intensité de photoluminescence peut être liée à l'absorption de l'émission des nanofils et/ou l'absorption du laser d'excitation. De plus, l'ITO déposé n'est pas transparent à 100%. Le dépôt par pulvérisation cathodique dépend de différents paramètres modifiant, dans le cas de l'ITO, son épaisseur, sa conductivité ou encore sa transparence. Dans le laboratoire, l'ITO étant principalement utilisé pour ses propriétés de conductions, la recette de dépôt a été optimisée en ce sens. Pour améliorer la transparence, un recuit est nécessaire [Alrawi, 2019] mais pour obtenir des transmissions d'environ 90 % la température de recuit est environ de 400°C. Ce qui, dans notre cas, détériorerai la qualité de P(VDF-TrFE). Nous avons fait le choix de ne pas recuire l'ITO et changer sa recette de dépôt pour ces raisons mais aussi car il a de très bonnes propriétés de conduction électrique et que le signal du spectre PL est suffisant pour réaliser les études prévues. Pour étudier l'effet de chaque contribution et améliorer la transparence de l'ITO, des mesures en perspectives de transmissions pourraient être réalisées avec un dépôt d'ITO sur verre.

Des contacts électriques sur l'échantillon n°3 ont été réalisés afin de pouvoir caractériser sous champ électrique, l'émission des nanofils. La représentation schématique du dispositif est présentée dans la **Figure 4.30**. La face arrière de l'échantillon est fixée avec de la laque d'argent sur un support en cuivre conducteur et un fil est fixé avec de la laque d'argent sur l'électrode supérieure d'ITO. Les tensions sont appliquées entre l'électrode supérieure et le support en cuivre pour polariser le P(VDF-TrFE). L'ensemble du dispositif est positionné sur le banc de caractérisation PL pour des mesures *in situ* de l'émission des nanofils en fonction des tensions appliquées.

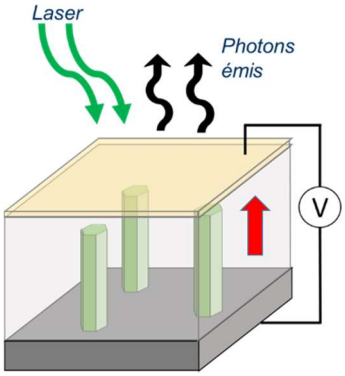


Figure 4.30 *: Représentation schématique du dispositif sous champ polarisant pendant la caractérisation par photoluminescence.*

4.5.2 - Caractérisation optique par photoluminescence sous champ électrique

Pour la caractérisation PL, nous avons utilisé un laser avec une longueur d'onde d'excitation de λ_{ex}= 532 nm (soit une énergie de E_{ex}= 2,3 eV) et avons travaillé à température ambiante.

La première étude sur l'échantillon n°3 consiste à appliquer une tension positive sur l'électrode supérieure de 0 V à 90 V puis de 90 V à 0 V par pas de 10 V sur l'échantillon n°3. Pour chaque tension appliquée, un spectre de PL est enregistré. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 4.31**.

L'ensemble des spectres sont traités et le maximum de chaque spectre est déterminé suivant la procédure décrite dans l'**Annexe II** avec une incertitude de 0,1 meV. La **Figure 4.31 (a)** montre chaque spectre PL obtenu en fonction de la tension appliquée. Un décalage du maximum d'émission des nanofils vers les basses énergies est observable. La **Figure 4.31 (b)** présente l'évolution de ce maximum en fonction de la tension appliquée.

Ces mesures montrent une diminution de l'énergie d'émission des nanofils (décalage vers le rouge) en augmentant la tension appliquée. Mais le décalage le plus élevé ne correspond pas à la tension appliquée la plus élevée. Pour 0 V, l'énergie d'émission est de 1,438 eV et à 70 V elle est de 1,428 eV. Ce décalage est de - 10 meV entre 0 V et 70 V. En augmentant la tension jusqu'à 90 V, l'émission ré-augmente jusqu'à 1,429 eV.

Puis, lors de la deuxième partie de cette étude, la tension appliquée a été diminuée de 90 V jusqu'à 0 V. L'énergie d'émission a augmenté de 1,429 eV à 90 V jusqu'à 1,439 eV à 0 V, ce qui représente un décalage de + 10 meV.

Une observation remarquable est que les « chemins » de l'énergie d'émission lorsque les tensions augmentent et diminuent ne sont pas les mêmes (flèches noires). De plus, l'émission à 0 V avant et après l'étude n'est pas la même avec un décalage de – 1 meV mesuré (respectivement, 1,438 eV et 1,439 eV). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation telles que :

- Fuite de courant due à la dégradation irréversible de l'échantillon à partir de 70 V, au moment où le décalage commence à diminuer même si la tension continue d'augmenter.

- Un « effet mémoire » après avoir réalisé le cycle de tension polarisant le copolymère. Or, d'après le fournisseur du la poudre de P(VDF-TrFe), la tension à appliquer pour polariser 1 µm de P(VDF-TrFE) est située entre 150 V et 250 V. Les tensions appliquées ne permettent pas de polariser correctement le P(VDF-TrFE) sans cycler avec des tensions négatives. À 90 V nous n'avons pas polarisé complètement le polymère.

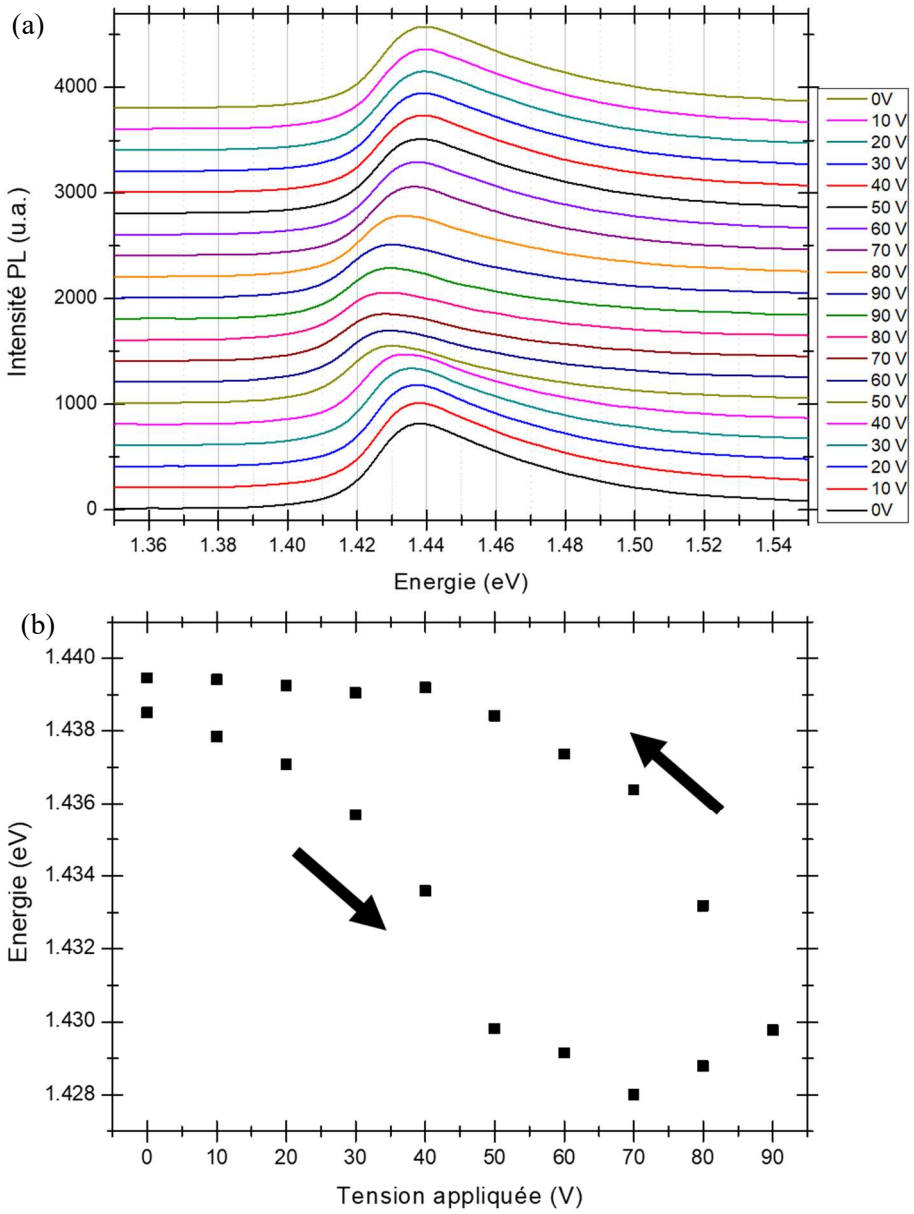


Figure 4.31 *: Mesures par photoluminescence de l'émission de nanofils de GaAs/AlGaAs/GaAs pour différentes tensions appliquées sur l'échantillon n°3 de 0 V à 90 V puis de 90 V à 0 V par pas de 10 V (a). Graphiques de la variation du maximum d'émission de nanofils en fonction de la tension appliquée (b). Les flèches indiquent le sens de variation.*

Pour poursuivre l'étude, nous avons décidé d'appliquer des tensions plus élevées pour polariser le P(VDF-TrFE). La superposition des maximums d'émissions mesurés aux données précédentes est présentée dans la **Figure 4.32**.

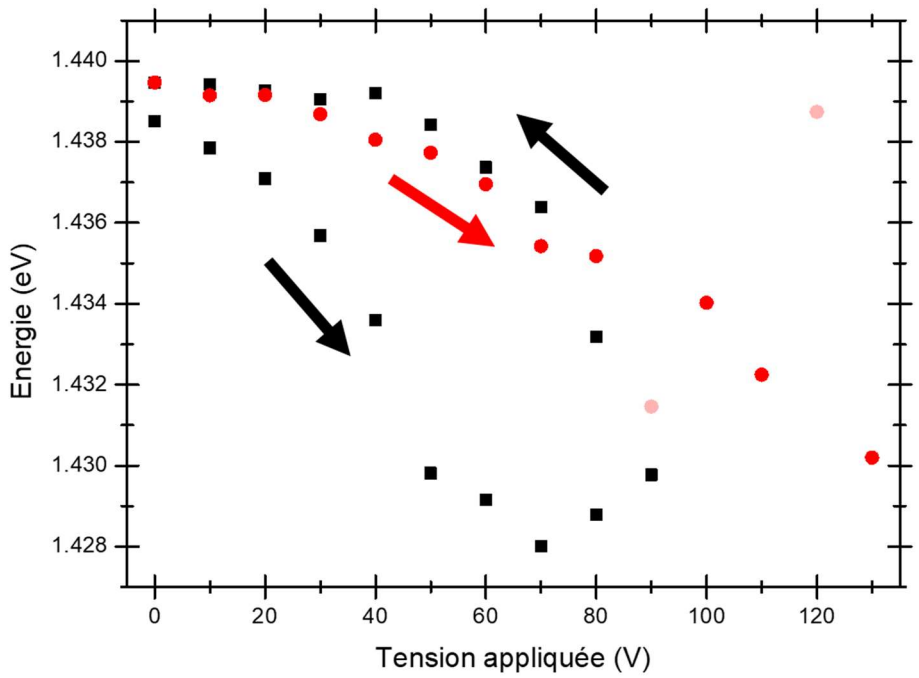


Figure 4.32 *: Graphique de la variation du maximum d'émission de nanofils en fonction de la tension appliquée lors de la première (points noirs) et lors de la deuxième (points rouges) application de tension. Les flèches indiquent le sens des tensions appliquées.*

Sur la **Figure 4.32**, on peut observer que lors de la deuxième application de la tension (points rouges), le décalage d'émission suit le décalage des premières tensions appliquées. À partir de 80 V, ce décalage devient inférieur. Deux mesures sont très dispersées par rapport aux autres (90 V et 120 V). L'échantillon a atteint le claquage à 130 V ce qui n'a pas permis de polariser le P(VDF-TrFE). Avec ces mesures, le décalage mesuré est de - 10 meV et les deux hypothèses ne peuvent pas être départagées.

Afin de poursuivre ces études exploratoires et déterminer l'origine des décalages observés (effet de contraintes piézoélectrique, température, effet Stark, …), des mesures complémentaires ont été réalisées sur l'échantillon n°4, identique au n°3, avec des tensions négatives puis positives. Pour l'application de tensions négatives, nous avons appliqués des tensions positives sur la face arrière de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans la **Figure 4.33**. Nous avons appliqué les tensions avec un pas de 10 V de 0 V à – 40 V (points noirs) puis de – 40 V à 0 V (points rouges) et enfin de 0 V à 90 V (points bleus). Avec ces données, on peut constater que :

- Pour les tensions négatives : de 0 V à -40 V, on mesure un décalage de -8 meV (respectivement de 1,437 eV à 1,429 eV). Ce décalage est le même de -40 V à 0 V. Dans les deux sens d'application de tensions, les « chemins » des décalages sont approximativement les mêmes. Le matériau ne semble pas s'être dégradé sous l'application de ces tensions.

- À 0 V, nous avons mesuré trois énergies relativement proches, qui peut être expliquée par les incertitudes de mesures. Des études en perspectives pourraient prendre en compte la mesure du temps d'attente entre chaque spectre PL afin d'avoir des informations sur un éventuel régime dynamique (si l'échantillon chauffe, par exemple).

- Pour des tensions positives : on mesure aussi un décalage de - 9 meV entre 0 V et 90 V. Le décalage commence à se stabiliser à partir de 60 V.

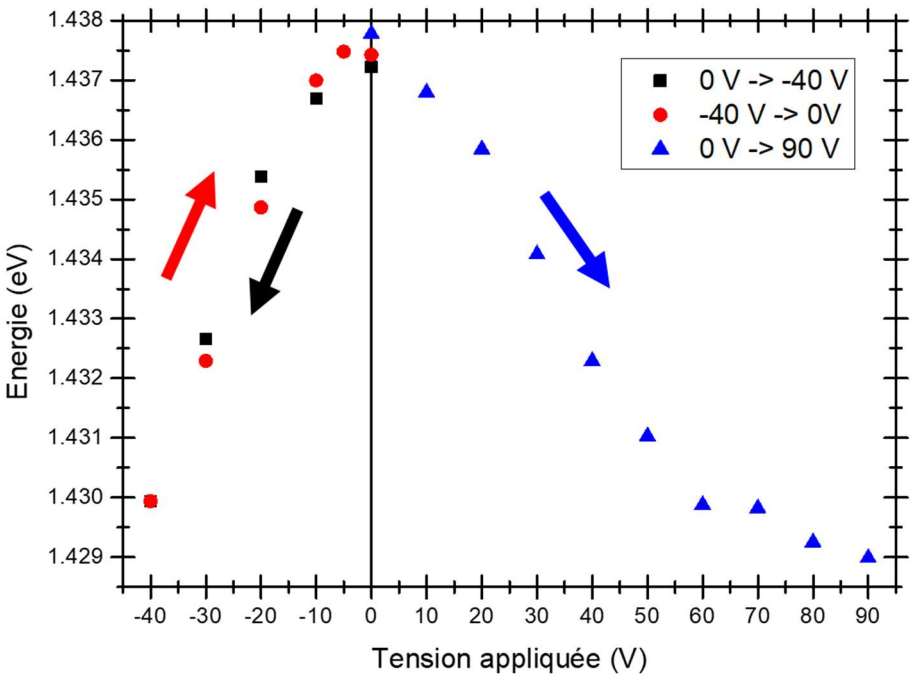


Figure 4.33 *: Graphiques de la variation du maximum d'émission de nanofils en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon n°4 pour différentes tensions appliquées de 0 V à -40 V (points noirs), de -40 V à 0 V (points rouges) puis de 0 V à 90 V (points bleus). Les flèches indiquent le sens de variation.*

L'échantillon n°4 a atteint le claquage à 110 V. En comparant le décalage entre les tensions positives et négatives, on remarque qu'il est dans la même direction (vers le rouge). Ceci démontre que le décalage n'est pas lié à un effet de contraintes piézoélectriques car cet effet génère une déformation linéaire avec la tension appliquée.

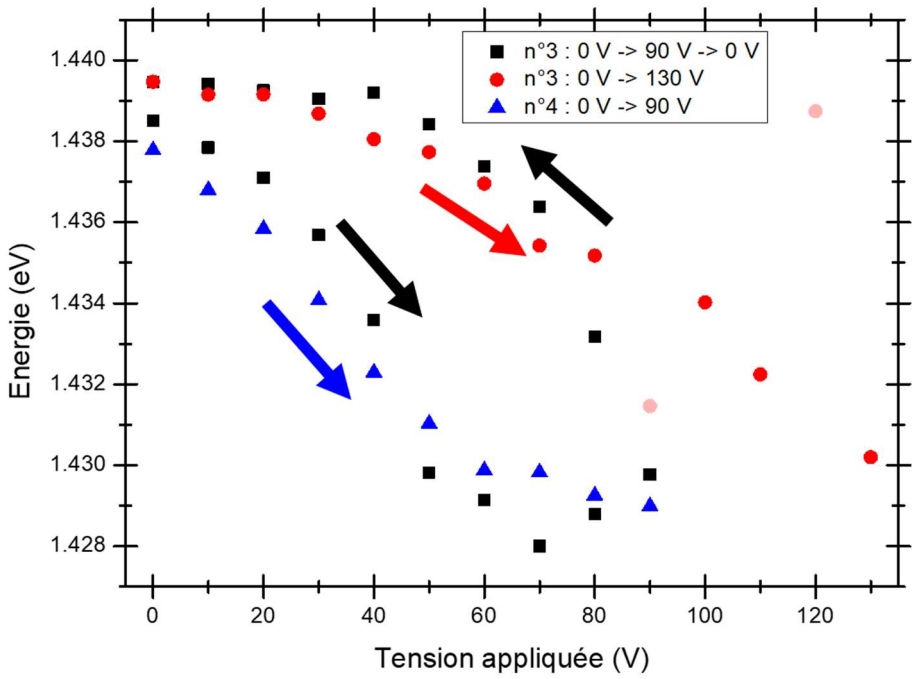


Figure 4.34 *: Comparaison entre les maximums d'émissions en énergies mesurés en fonction des tensions appliquées pour les échantillons n°3 (points noirs et rouges) et n°4 (points bleus). Les flèches indiquent le sens de variation.*

La **Figure 4.34** présente une comparaison des échantillons n°3 (points noirs et rouges) et n°4 (points bleus) du maximum d'émission de PL pour les mêmes tensions positives appliquées. On remarque une très forte similitude des décalages d'énergies mesurés mais aussi dans la tendance évolutive des courbes entre les deux échantillons. Sur dernier point, on peut souligner le début de changement de pente du décalage à partir de 50 V pour les deux échantillons. L'observation du décalage de l'émission pour les échantillons n°3 et n°4 est un résultat remarquable. Ces observations démontrent l'homogénéité de la croissance des nanofils, de leurs émissions, de la qualité ainsi que de la reproductibilité de la fabrication du dispositif. Mais ce dernier nécessite d'être amélioré et optimisé pour avoir le maximum de décalage possible avec cette architecture et la durabilité du dispositif.

Dans cet objectif, l'analyse de ces résultats permettrait d'identifier l'origine du décalage d'émission des nanofils. Plusieurs cas sont identifiés :

- Cas n°1 : l'échantillon a été chauffé par un courant traversant l'échantillon lorsqu'il est polarisé. Le décalage de l'énergie d'émission serait alors lié à un effet thermique. Le fait d'avoir chauffé aurait pu dégrader le polymère et l'environnement autour des nanofils s'est modifié (par exemple des déformations) et explique aussi la différence à 0V car le système est dynamique.
- Cas n°2 : les décalages mesurés sont dû au champ électrique dans le dispositif. Dans ce cas, deux hypothèses peuvent expliquer l'origine de sa présence :
    - Le P(VDF-TrFE) s'est polarisé et le décalage est dû au champ électrique interne au polymère. Ceci explique aussi l' « effet mémoire » sans appliquer de tension grâce à la polarisation rémanente du polymère.
    - Le P(VDF-TrFE) agit comme un diélectrique et n'a pas été polarisé voire même n'a pas de propriétés ferroélectriques assez importantes pour avoir un champ interne. Le décalage serait obtenu par Effet Stark [Joffre, 1988], avec le champ électrique généré par l'application des tensions entre l'électrode et le substrat sur les nanofils semi-conducteurs.
- Cas n°3 : un phénomène plus complexe à interpréter avec nos résultats (combinaison des deux cas) et/ou interne au dispositif (substrat, contact électriques, électrode d'ITO…). Ce 3ième cas ne peut pas être analysé quantitativement avec ces résultats mais peut être pris en compte pour les perspectives d'études et d'analyses sur de prochains dispositifs.

Analyse du cas n°1 : phénomène thermique

Pour le cas n°1 avec un phénomène principalement thermique, on peut estimer la variation de l'énergie de bande interdite des nanofils par dilatation thermique du réseau cristallin à partir d'une dépendance en température déterminée par la loi de Varshni [Varshni, 1967] :

$$E_g(T) = E_g^{(T=0\ K)} - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \tag{4.1}$$

avec α et β des paramètres ajustables et empiriques pour chaque semi-conducteur.

À partir des mesures de PL réalisée sur l'échantillon à température ambiante et en utilisant les paramètres GaAs de I. Vurgaftman *et al.* [Vurgaftman, 2001]. Ainsi, le décalage mesuré de 10 meV s'explique par une augmentation de la température de l'ordre de 20°C. Or, les nanofils sont encapsulés dans une membrane de P(VDF-TrFE) qui peut induire une déformation en compression en cas d'augmentation de la température. Les coefficients d'expansion thermiques du P(VDF-TrFE) dépendent de la composition molaire et de l'orientation des chaînes de la phase β. Si on suppose une orientation isotrope des chaînes, on obtient un unique coefficient égal à environ $\alpha_{iso} = 6.10^{-5}$ K^{-1} [Sun, 2015] à température ambiante pour une composition de 25% de TrFE. En cas de hausse de la température, une déformation biaxiale est induite dans les nanofils par le P(VDF-TrFE) et dans un cas extrême, cette déformation est égale à la déformation de la membrane ferroélectrique. La déformation dans le plan de la membrane est notée $\varepsilon_{//}$ et est une déformation en compression (**Equation 4.2**). La déformation traverse au plan, dans l'axe de croissance des nanofils, est notée $\varepsilon_{\perp}$ et est une déformation en tension (**Equation 4.3**).

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\alpha_{iso}\Delta T \tag{4.2}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz} = \alpha_{iso}\Delta T \tag{4.3}$$

Dans la base x = [1-10], y = [11-2], z = [111], cette déformation induit une modification de l'énergie de bande interdite ΔE_g (**Equation 4.4**) déterminée à partir de la modification de la bande de conduction ΔE_{CB} (**Equation 4.5**) et de la bande de valence ΔE_{VB} (**Equation 4.6**) [Bhusal, 2014], [Ferrand, 2014].

$$\Delta E_g = \Delta E_{CB} - \Delta E_{VB} \tag{4.4}$$

$$\Delta E_{CB} = a_c\left(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}\right) \tag{4.5}$$

$$\Delta E_{VB} = a_v\left(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}\right) + \frac{d}{2\sqrt{3}}\left(2\varepsilon_{//} - 2\varepsilon_{\perp}\right) \tag{4.6}$$

où a_c = -7,17 eV, a_v = 1,16 eV, d = -4,8 eV sont les potentiels de déformation du GaAs [Vurgaftman, 2001]. En remplaçant les déformations dans le plan et transverse au plan par l'expansion thermique, on obtient l'**Equation 4.7**.

$$\Delta E_g = -\left(a_c - a_v - \frac{2d}{\sqrt{3}}\right)\alpha_{iso}\Delta T = 0{,}17 \times \Delta T\ (meV) \tag{4.7}$$

Dans le cas d'un transfert parfait des déformations de la membrane vers le nanofil, la compression biaxiale tend à augmenter l'énergie d'émission des nanofils et s'oppose à la réduction de l'énergie induite par les phénomènes thermiques.

Pour conclure sur le cas n°1, on peut donc identifier et calculer deux cas limites :

- Phénomène thermique sans déformations : déterminés par la relation de Varshni à température ambiante d'environ 0,5 meV/K. Le décalage mesuré de 10 meV s'explique par une augmentation de la température de l'ordre de 20°C.

- Phénomène thermique et transfert parfait des déformations de compression du P(VDF-TrFE) vers les nanofils : déterminés par la relation de Varshni et par les phénomènes de compressions qui s'opposent entre eux. Le décalage mesuré de 10 meV s'explique par une augmentation de la température de l'ordre de 30°C.

Avec ces résultats, il est donc très incertain de conclure sans la mesure de la température réelle de l'échantillon durant l'étude sous tension. Une étude à très basse température (12K) permettrait d'avoir de nouvelles données à analyser permettant potentiellement de départager les cas limites. Pour cela, le banc PL doit être modifié pour des études sous tension dans un cryostat.

Analyse du cas n°2 : champ électrique

Pour le cas n°2 avec un décalage induit par un champ électrique, l'impact de ce champ appliqué peut être déterminé dans l'axe de croissance des nanofils. Pour cela, nous allons nous appuyer sur le travail de D. A. B. Miller *et al.* réalisé pour des semi-conducteurs massifs [Miller, 1986]. Ainsi, l'absorption α d'une quantité d'énergie E dans un matériau massif en fonction du champ électrique F appliqué est décrite par l'**Equation 4.8**.

$$\alpha(E,F) = C\frac{eF}{E_0}\left[\frac{E-E_g}{E_0}\left|Ai\left(-\frac{E-E_g}{E_0}\right)\right|^2 + \left|Ai'\left(-\frac{E-E_g}{E_0}\right)\right|^2\right] \tag{4.8}$$

avec C une constante, E_g l'énergie de bande interdite du GaAs, Ai la fonction de Airy, Ai' sa dérivée et E_0 un paramètre lié au champ électrique F par l'**Equation 4.9**.

$$\begin{cases} E_0 = (eF)^{2/3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/3} \\ \frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \end{cases} \tag{4.9}$$

Le spectre d'émission théorique de photoluminescence $PL(E,F)$ d'un semi-conducteur peut être déterminé à partir de l'absorption $\alpha(E,F)$ et du rayonnement du corps noir $BB(E)$ par la relation décrite dans l'**Equation 4.10**. Cette approximation est valable pour un matériau semi-conducteur idéal non dopé (absence de pente d'Urbach utilisée pour quantifier un désordre énergétique au bord des bandes d'un semi-conducteur affectant le transport des électrons et trous et est décrite par une exponentielle croissante avec l'énergie lors de l'absorption).

$$PL(E,F) = \alpha(E,F) \times BB(E) \tag{4.10}$$

À partir de l'**Equation 4.10**, le spectre théorique de l'émission du GaAs en fonction du champ électrique appliqué est présenté dans la **Figure 4.35**. Après un faible décalage vers le bleu du pic d'émission observé pour un champ électrique inférieur à 100 kV/cm (courbe bleue), un décalage vers le rouge du pic est observé. Selon ce modèle, le décalage vers le rouge observé dans nos mesures pourrait s'expliquer par un champ électrique de 100 à 150 kV/cm. Ce résultat n'est pas aberrant car le champ maximum appliqué dans nos expériences était de 900 kV/cm (600 kV/cm) pour une épaisseur de P(VDF-TrFE) de 1 µm (1,5 µm). Les tensions étant appliquées en pleine plaque sur une électrode supérieure déposée sur l'ensemble de la surface de l'échantillon (1x1 cm²), il est fortement probable que des défauts

soient présents, réduisant ainsi la valeur du champ « ressenti » par l'échantillon. Cela va dans le même sens et corrobore avec les valeurs du champ électrique du modèle.

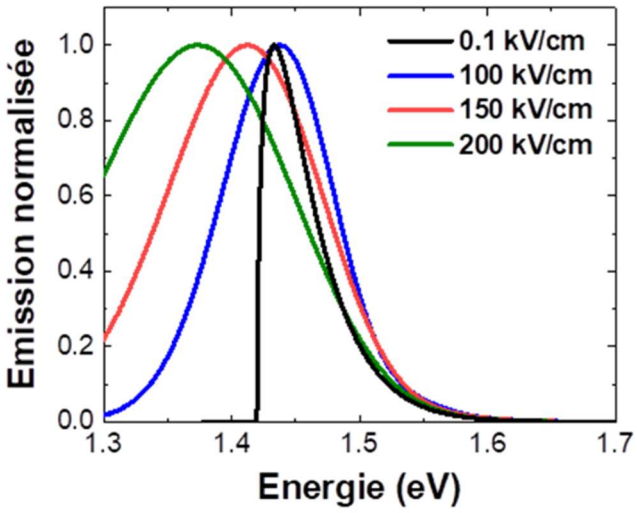


Figure 4.35 *: Spectre théorique de l'émission du GaAs massif pour différents champs électriques appliqués : 0,1 kV/cm (courbe noire), 100 kV/cm (courbe bleue), 150 kV/cm (courbe rouge) et 200 kV/cm (courbe verte).*

Dans la **Partie 4.3.2.3** pour un dépôt de P(VDF-TrFE) sur Si de la même épaisseur, nous avons mesuré un champ coercitif E_c = 500 kV/cm (**Figure 5.19**). D'après le modèle précèdent, les valeurs de champs appliqués sont de 100 à 150 kV/cm, ainsi nous n'avons pas polarisé le P(VDF-TrFE). De plus, ces valeurs de champ sont aussi inférieures aux champs coercitifs caractéristiques mesurés dans la littérature [Ohigashi, 1999], [Zhang, 2002], [Lau, 2013]. Si l'origine du décalage est induit par le champ électrique interne, cela n'est vraisemblablement pas lié à la polarisation du P(VDF-TrFE) mais plutôt par un effet diélectrique.

Conclusion d'analyses

Il est incertain de conclure sur l'origine des décalages d'émissions mesurés entre les cas n°1 et n°2 car les deux analyses aboutissent à des résultats tangibles indépendamment. Leurs effets peuvent avoir été surévalués si les deux cas interviennent simultanément mais le poids de leur contribution reste très difficile à évaluer. Des études supplémentaires sur de nouveaux dispositifs sont donc nécessaires et permettraient de déterminer l'origine du décalage. De plus, les futurs dispositifs doivent être améliorés et plusieurs aspects ont été déterminés :

- L'utilisation de boites quantiques comme source d'émission de photons dans les nanofils permettraient de simplifier la compréhension du dispositif ainsi que d'améliorer son efficacité.
- Améliorer et étudier la qualité de la membrane de P(VDF-TrFE) pour réduire le nombre de défauts et augmenter les tensions appliquées sans dégrader le dispositif pour le polariser.
- Mesurer des cycles d'hystérésis du P(VDF-TrFE) avec des nanofils encapsuler pour déterminer le champ coercitif et polariser le dispositif.

- Travailler avec une dépôt localisé d'électrodes supérieures, plus petites, réduisant la probabilité d'avoir un défaut à l'interface P(VDF-TrFE)/ITO et/ou dans la membrane du copolymère, mais aussi un nanofils pas entièrement encapsulé ou d'avoir un court-circuit sur le bord de l'échantillon. Ainsi, ces aspects fragilisaient et augmentaient la probabilité de claquer ou de court-circuiter le dispositif lorsque des tensions étaient appliquées.

4.6 - Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur la réalisation et la caractérisation du dispositif hybride de nanofils semi-conducteurs III-V encapsulés dans une membrane de P(VDF-TrFE). Nous avons étudié le dépôt du copolymère par *spin-coating* avec la mesure de son épaisseur, de l'indice optique (n = 1,4). On a déterminé qu'un recuit à 135°C pendant 1h est nécessaire pour obtenir la phase β et confirmer ses propriétés ferroélectriques avec la mesure d'un cycle d'hystérésis.

Pour la réalisation du dispositif, l'encapsulation des nanofils dans le P(VDF-TrFE) a été réalisée et le recuit de la structure hybride a permis l'observation d'un décalage de + 8 meV de l'émission des nanofils cœur /coquille GaAs/AlGaAs/GaAs à température ambiante et que le P(VDF-TrFE) n'absorbe pas. Le dépôt d'une électrode pleine plaque d'ITO a montré que l'intensité d'émission des nanofils à travers l'ITO a diminué pouvant être associé à la transparence de l'ITO, à l'absorption de l'émission des nanofils et/ou l'absorption du laser d'excitation par l'électrode.

La caractérisation PL du dispositif *in situ* sous tensions électrique à température ambiante s'est déroulé en plus plusieurs étapes sur deux échantillons. L'application de tensions négatives nous a permis d'en déduire que le décalage n'était pas dû à un effet piézoélectrique. Un décalage maximal de l'émission des nanofils de 10 meV a été mesuré pour des tensions positives jusqu'à 70 V. Pour de fortes tensions, le dispositif a commencé à se détériorer jusqu'au claquage à 130 V. À partir de l'analyse de ces résultats, nous avons étudié deux cas pour déterminer l'origine de ces décalages. Le premier correspondant à un phénomène d'origine thermique pouvant expliquer un décalage de 10 meV par une augmentation de la température de 20°C, en ajoutant des contraintes induite par le variation de température avec un transfert parfait des contraintes de compression, la température correspondante pour nos mesures est de 30°C. Le deuxième cas étudié correspondait au décalage induit par un champ électrique, ainsi le décalage de 10 meV peut s'expliquer par un champ électrique à l'intérieur de la membrane de 100 à 150 kV/cm. Le champ était donc trop faible pour pouvoir polariser le P(VDF-TrFE).

À partir de ces analyses et résultats, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur l'origine du décalage mesuré. D'autres études devraient être menées sur de nouveaux dispositifs pour comprendre les phénomènes, connaitre leurs contributions et améliorer l'intensité du décalage d'émission des nanofils.

4.7 - Références

[Ali, 2018] A. H. Ali, Z. Hassan, and A. Shuhaimi ; Enhancement of optical transmittance and electrical resistivity of post-annealed ITO thin films RF sputtered on Si ; Applied Surface Science, 443, 544 (2018)

[Alrawi, 2019] N. Alrawi, F. Sabah, H. Abdulgafour, A. Alsadig, A. Sulieman, and M. Alkhoaryef ; The Effect of Post Annealing Temperature on Grain Size of Indium-Tin-Oxide for Optical and Electrical Properties Improvement ; Results in Physics, 13, 102159 (2019)

[Becdelievre, 2017] J. Becdelievre ; Etudes des propriétés électriques et mécaniques de nanofils de GaAs : vers une modulation du transport par effet piézoélectrique ou ferroélectrique ; Ecole Centrale de Lyon (2017)

[Bellet-Amalric, 1998] E. Bellet-Amalric, and J. F. Legrand ; Crystalline structures and phase transition of the ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymers, a neutron diffraction study ; European Physical Journal B, 3(2): p. 225 (1998)

[Bouaziz, 1997] A. Bouaziz, A. Richert, and A. Caprani ; Vascular endothelial cell responses to different electrically charged poly (vinylidene fluoride) supports under static and oscillating flow conditions ; Biomaterials, 18(2) : 107 (1997)

[Bune, 1998] A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, and A. Zlatkin ; Two-dimensional ferroelectric films, Nature, 391, 6670, 874 (1998)

[Bhusal, 2014] L. Bhusal, A. Alemu, and A. Freundlich ; Band alignments and quantum confinement in (111) GaAsN/InAs strain-balanced nanostructures ; Nanotechnology, 15, 4, S245 (2014)

[Cao, 2012] Y. Cao, Z. Wu, J. Ni, Waseem. A. Bhutto, J. Li, S. Li, K. Huang and J.Kang ; Type-II Core/Shell Nanowire Heterostructures and Their Photovoltaic Applications ; Nano-Micro Lett. 4 (3), 135 (2012)

[Chen, 2007] Q. Chen, P. Du, L. Jin, W. Weng, and G. Han ; Percolative conductor/polymer composite films with significant dielectric properties ; Applied physics letters, 91(2), 22912 (2007)

[Chia, 2011] A. C. E. Chia, and R. R. LaPierre ; Contact planarization of ensemble nanowires ; Nanotechnology, 22, 245304 (2011)

[Chinaglia, 2010] D. L. Chinaglia, R. Gregorio, J. C. Stefanello, R. A. Pisani Altafim, W. Wirges, F. Wang, and R. Gerhard ; Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution-cast poly (vinylidene fluoride) films ; Journal of applied polymer science, 116(2), 785 (2010)

[Choi, 2005] J. Choi, E. Morikawa, S. Ducharme, and P. A. Dowben ; Comparison of crystalline thin poly(vinylidene (70%)-trifluoroethylene (30%)) copolymer films with short chain poly(vinylidene fluoride) films ; Materials Letters, 59, 28, 3599 (2005)

[Choi, 2016] W. Choi, K. Choi, G. Yang, J. C. Kim, and C. Yu ; Improving piezoelectric performance of lead-free polymer composites with high aspect ratio BaTiO3 nanowires ; Polymer Testing, 53, 143 (2016)

[El-Hami, 2003] K. El-Hami; A. Ribbe; S. Isoda; K. Matsushige ; Structural analysis of the P(VDF/TrFE) copolymer film ; 58(2), 397 (2003)

[Feng, 2013] T. Feng, D. Xie, Y. Zang, X. Wu, T. Ren, and W. Pan ; Temperature Control of P(VDF-TrFE) Copolymer Thin Films ; Integrated Ferroelectrics ; 141:1, 187 (2013)

[Ferrand, 2014] D. Ferrand, and J. Cibert ; Strain in crystalline core-shell nanowires ; The European Physical Journal Applied Physics, 67, 30403 (2014)

[Furukawa, 1983] T. Furukawa, M. Date, and G.E. Johnson ; Polarization reversal associated with rotation of chain molecules in β-phase polyvinylidene fluoride ; Journal of Applied Physics, 54(3), 1540 (1983)

[Glass, 1971] A. M. Glass ; Pyroelectric Properties of Polyvinylidene Fluoride and Its Use for Infrared Detection ; Journal of Applied Physics, Vol. 42, No. 13, 5219 (1971)

[Gonçalves, 2007] G. Gonçalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato ; Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films ; Thin Solid Films, 515, 8562 (2007)

[Gross, 2009] M. Gross, N. Linse, I. Maksimenko, and P. J. Wellmann ; Conductance Enhancement Mechanisms of Printable Nanoparticulate Indium Tin Oxide (ITO) Layers for Application in Organic Electronic Devices ; Advanced Engineering Materials, 11, 4, 295 (2009)

[Güthner, 1992] P. Güthner, and K. Dransfeld ; Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy ; Applied Physics Letters, 61(9), 1137 (1992)

[Hahm, 2010] S.-W. Hahm, and D.-Y. Khang ; Crystallization and microstructure-dependent elastic moduli of ferroelectric P(VDF–TrFE) thin films ; Soft Matter, 6, 22, 5802 (2010)

[Harrison, 2002] J. S. Harrison, and Z. Ounaies ; Piezoelectric polymers ; Encyclopedia Of Polymer Science and Technology (2002)

[Hasegawa, 1971] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro ; Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidène fluoride) ; Polymer Journal, 3(5): p. 600 (1971)

[Havare, 2011] A. Havare, M. Can, S. Demic, S. Okur, M. Kus, H. Aydın, N. Yağmurcukardeş, and S. Tari ; Modification of ITO surface using aromatic small molecules with carboxylic acid groups for OLED applications ; Synthetic Metals, 161, 21, 2397 (2011)

[Herranz, 2020] J. Herranz, P. Corfdir, E. Luna, U. Jahn, R. B. Lewis, L. Schrottke, J. Lähnemann, A. Tahraoui, A. Trampert, O. Brandt, and L. Geelhaar ; Coaxial GaAs/(In,Ga)As Dot-in-a-Well Nanowire Heterostructures for Electrically Driven Infrared Light Generation on Si in the Telecommunication O Band ; ACS Applied Nano Materials, 3, 1, 165 (2020)

[Hu, 2008] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, and A. M. Jonas ; Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories ; Nature Materials, 8(1), 62 (2008)

[Jeong, 2004] D. Y. Jeong ; Electro-optical properties in relaxor ferroelectric materials and the device applications ; Pennsylvania State University (2004)

[Jesse, 2006] S. Jesse, A. Baddorf, and S. Kalinin ; Switching Spectroscopy Piezoresponse Force Microscopy of Ferroelectric Materials ; Applied Physics Letters, 88, 6, 062908 (2006)

[Joffre, 1988] M. Joffre, D. Hulin, A. Migus, and A. Antonetti ; Dynamics of the Optical Stark Effect in Semiconductors ; Journal of Modern Optics, 35, 12, 1951 (1988)

[Kawai, 1969] H. J. Kawai ; The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) ; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 8, 975 (1969)

[Khim, 2013] D. Khim, H. Han, K.-J. Baeg, J. Kim, S.-W. Kwak, D.-Y. Kim, and Y.-Y. Noh ; Simple bar-coating process for large-area, high-performance organic field-effect transistors and ambipolar complementary integrated circuits ; Advanced materials, 25(31), 4302 (2013)

[Kim, 1999] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey ; Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices ; Journal of Applied Physics, 86, 6451 (1999)

[Kim, 2007] D.-W. Kim, G.-G. Lee, and B.-E. Park ; "The ferroelectricity and electrical properties of P(VDF-TrFE) copolymer film " Journal of Korean Physical Society, 51 :719 (2007)

[Kim, 2004] J. R. Kim, S.W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim ; Electrospun PVDF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries ; Electrochimica Acta, 50(1), 69 (2004)

[Lau, 2010] Y.-T. R Lau, L.-T. Weng, K.-M. Ng, M. Kempf, V. Altstädt, J.M. Schultz, and C.-M. Chan ; Induction of Molecular Organization of Oligomers by Low-Energy Electrons ; Macromolecular Rapid Communications, 31(7), 634 (2010)

[Lau, 2013] K. Lau, Y. Liu, H. Chen, and R. L. Withers ; Effect of Annealing Temperature on the Morphology and Piezoresponse Characterisation of Poly(vinylidène fluoride-trifluoroethylene) Films via Scanning Probe Microscopy ; Advances in Condensed Matter Physics, 435938, 1 (2013)

[Lee, 2010] J.S. Lee, A. A. Prabu, K. J. Kim ; Annealing effect upon chain orientation, crystalline morphology, and polarizability of ultra-thin P(VDF-TrFE) film for nonvolatile polymer memory device ; Polymer 51, 6319 (2010)

[Leivo, 2004] E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinos, P. Vuoristo, and T. Mäntylä ; Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings ; Progress in organic coatings, 49(1), 69 (2004)

[Li, 2008] C. Li, P.-M. Wu, S. Lee, A. Gorton, M. J. Schulz, and C. H. Ahn ; Flexible dome and bump shape piezoelectric tactile sensors using P(VDF-TrFE) copolymer ; Microelectromechanical Systems, Journal of, 17(2), 334 (2008)

[Li, 2013] M. Li, H. J. Wondergem, M.-J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw ; Revisiting the δ-phase of poly (vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films ; Nature materials, 12(5), 433 (2013)

[Li, 2021] X. Li ; High-efficiency Si solar cell including tunnel junction for tandem photovoltaic cells ; INSA de Lyon (2021)

[Li, 2006] Y. X. Li, L. Yan, R. P. Shrestha, D. Yang, Z. Ounaies, and E. A. Irene ; study of the optical and electronic properties of poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer thin films ; Thin Solid Films, 513, 283 (2006)

[Liu, 2009] Y. Liu, D. N. Weiss, and J. Li ; Rapid nanoimprinting and excellent piezoresponse of polymeric ferroelectric nanostructures ; ACS nano, 4(1), 83 (2009)

[Losurdo, 2003] M. Losurdo, G. Bruno, and E. A. Irene ; Anisotropy of optical properties of conjugated polymer thin films by spectroscopic ellipsometry ; Journal of Applied Physics, 94, 4923 (2003)

[Lovinger, 1983 a] A. J. Lovinger ; Ferroelectric Polymers ; Science 220, 4602 (1983)

[Lovinger, 1983 b] A.J. Lovinger, T. Furukawa, G.T. Davis, M. G. Broadhurst ; Crystallographic changes characterizing the Curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene: 1. As-crystallized samples ; Polymer, 24(10), 1225 (1983)

[Mao, 2010] D. Mao, M. A. Quevedo-Lopez, H. Stiegler, H. N. Alshareef, and B. E. Gnade ; Optimization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) film as non- volatile memory for flexible electronics ; Organic Electronics Vol. 11, No. 5, 925 (2010)

[Miller, 1986] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, and S. Schmitt-Rink ; Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect ; Physical Review B, 33, 10, 6976 (1986)

[Mudryi, 2007] A.V. Mudryi, A.V. Ivaniukovich, and A.G. Ulyashin ; Deposition by magnetron sputtering and characterization of indium tin oxide thin films ; Thin Solid Films, 515, 6489 (2007)

[Naber, 2004] R. C. G. Naber, P. W. M. Blom, A. W. Marsman, and D. M. de Leeuw ; Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer ; Applied Physics Letters 85, 2032 (2004)

[Ohigashi, 1982] H. Ohigashi, and K. Koga ; Ferroelectric Copolymers of Vinylidenefluoride and Trifluoroethylene with a Large Electromechanical Coupling Factor ; Japanese Journal of Applied Physics, 21: p.455 (1982)

[Ohigashi, 1999] H. Ohigashi ; Properties and applications of ferroelectric single crystalline films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers ; 10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No.99 CH36256), pp. 615-62 (1999)

[Ohuchi, 1983] M. Ohuchi, A. Chiba, M. Date, and T. Furukawa ; Ferroelectric Relaxation in a 65/35 mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene ; Japanese Journal of Applied Physics, 22(Part 1, No. 8), 1267 (1983)

[Park, 2006] Y. J. Park, S. J. Kang, C. Park, K. J. Kim, H. S. Lee, M. S. Lee, U. I. Chung, and I. J. Park ; Irreversible extinction of ferroelectric polarization in P(VDF-TrFE) thin films upon melting and recrystallization ; Applied Physics Letters, Vol 88, 242908 (2006)

[Pecora, 2012] A. Pecora, L. Maiolo, F. Maita, and A. Minotti ; Flexible P(VDF-TrFE) pyroelectric sensor driven by polysilicon thin film transistor fabricated on ultra-thin polyimide substrate ; Sensors and Actuators A : Physical, 185 : 39 (2012)

[Plá, 2003] J. Plá, M. Tamasi, R. Rizzoli, M. Losurdo, E. Centurioni, C. Summonte, and F. Rubinelli ; Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells ; Thin Solid Films, Vol. 425, 1, 185 (2003)

[Seo, 2018] J. Seo, Jong Y. Son, W.-H. Kim ; Structural and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) thin films depending on the annealing temperature ; Materials Letters 238, 294 (2018)

[Serrado Nunes, 2006] J. Serrado Nunes, A. Kouvatov, V. Mueller, H. Beige, P. M. Brandão, M. Belsley, M. V. Moreira, and S. Lanceros-Méndez ; Piezoelectric and Optical Response of Uniaxially Stretched (VDF/TrFE) (75/25) Copolymer Films ; Materials Science Forum, 514, 945 (2006)

[Sharma, 2012] T. Sharma, S.-S. Je, B. Gill, and J. X.J. Zhang ; Patterning piezoelectric thin film PVDF-TrFE based pressure sensor for catheter application ; Sensors and Actuators A : Physical, 177, 87 (2012)

[Shintaku, 2010] H. Shintaku, T. Tateno, N. Tsuchioka, H. Tanujaya, T. Nakagawa, J. Ito, and S. Kawano ; Culturing neurons on MEMS fabricated P(VDF-TrFE) films for implantable artificial cochlea ; Journal of Biomechanical Science and Engineering, 5(3) : 229 (2010)

[Sugimoto, 2009] T. Sugimoto, K. Ono, A. Ando, K. Kurozumi, A. Hara, Y. Morita, and A. Miura ; PVDF-driven flexible and transparent loudspeaker ; Applied Acoustics, 70(8) : 1021 (2009)

[Sun, 2015] F. - C. Sun, A. M. Dongare, A. D. Asandei, S. P. Alpay, and S. Nakhmanson ; Temperature dependent structural, elastic, and polar properties of ferroelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) and trifluoroethylene (TrFE) copolymers ; Journal of Materials Chemistry C, 3, 32, 8389 (2015)

[Tashiro, 1995] K. Tashiro ; Crystal structure and phase transitions of PVDF and related copolymers, in Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications ; H.S. Nalwa, Editor 1995, M. Dekker, Inc. p. 63-183 (1995)

[Varshni, 1967] Y. P. Varshni ; Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, ; Physica, 34, 149 (1967)

[Vurgaftman, 2001] 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, 5815 (2001)

[Wang, 2006] D. Y. Wang, S. T. Lau, H. L. W. Chan, and C. L. Choy ; Optical Characterization of P(VDF-TrFE) Copolymer Films by the Prism Coupling Technique ; Integrated Ferroelectrics, 78, 199 (2006)

[Wang, 2018] Z. Wang, Z. Liu, L. Chen, Y. Zhao, and X. Feng ; Influence of Solvent–Evaporation Effect on the Structure and Properties of PVDF-g-PNIPAAm Membranes ; Polymer-Plastics Technology and Engineering, 57, 1352 (2018)

[Yamada, 1981] T. Yamada, and T. Kitayama ; Ferroelectric properties of vinlidene fluoride-trifluoroethylene copolymers, Journal of Applied Physics, 52, 11, 6859 (1981)

[Yao, 2014] M. Yao, N. Huang, S. Cong, C. Y. Chi, M. A. Seyedi, Y. T. Lin, Y. Cao, M. L. Povinelli, P. D. Dapkus, and C. Zhou ; GaAs nanowire array solar cells with axial p–i–n junctions ; Nano letters, 14(6), 3293 (2014)

[Zhang, 2002] Q. M. Zhang, V. Bharti, and G. Kavarnos ; Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers ; Encyclopedia of Smart Materials, M. Schwartz, Editor 2002, John Wiley & Sons. p. 807 (2002)

[Zhang, 2018] L. Zhang, Y. Wang, J. Gui, X. Wang, R. Li, W. Liu, C. Sun, X. Zhao, and S. Guo ; Efficient Welding of Silver Nanowires embedded in a Poly(vinylidene fluoride) Film for Robust Wearable Electronics ; Advanced Materials Technologies, 1800438 (2018)

[Zhang, 2019] G. Zhang, M. Takiguchi, K. Tateno, T. Tawara, M. Notomi, and H. Gotoh ; Telecom-band lasing in single InP/InAs heterostructure nanowires at room temperature ; Science Advances, 5(2) (2019)

[Zheng, 2010] W. Zheng, X. Lu, W. Wang, Z. Wang, M. Song, Y. Wang, and C. Wang ; Fabrication of novel Ag nanowires/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite film with high dielectric constant ; Physica Status Solidi A, 207, 8, 1870 (2010)

Chapitre 5

Modulation des propriétés optiques de nanofils à boîte quantique encapsulés dans une membrane d'un matériau à changement de phase : Sb_2S_3

Contributions de Chapitre :

Croissances : Henri-Gabriel GLORIÈS, **MEB** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **Dépôt Sb_2S_3** : Henri-Gabriel GLORIÈS, Sébastien CUEFF**, DRX et analyses** : José PENUELAS, **Mesures XRR, ellipsométrie et analyses** : Capucine LAPRAIS, Sébastien CUEFF, **Recuit et microscope optique** : Capucine LAPRAIS, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Analyses encapsulation et recuit** : Henri-Gabriel GLORIÈS, **Lame FIB** : Solène BROTTET, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures MET, EDX et analyses** : Matthieu BUGNET, Nicholas BLANCHARD, Henri-Gabriel GLORIÈS, **Mesures PL et analyses**: Nicolas CHAUVIN, **Traitements de données** : Henri-Gabriel GLORIÈS.

5.1 - Introduction 153

5.2 - Etat de l'art : Sb_2S_3, matériau à changement de phase 153

5.2.1 - Propriétés générales, optiques et structurelles 153
5.2.2 - Sb_2S_3 pour la modulation des propriétés des nanofils semi-conducteurs 157

5.3 - Élaboration et caractérisations de couches minces de Sb_2S_3 sur Si(100) et premier essai d'encapsulation de nanofils III-V 158

5.3.1 - Dépôt et recuit sur substrat Si(100) de Sb_2S_3 158
5.3.1.1 - Propriétés structurelles par diffraction de rayons X 159
5.3.1.2 - Propriétés optiques : ellipsométrie 160
5.3.2 - Premier essai de dépôt sur nanofils 161
5.3.2.1 - Dépôt de Sb_2S_3 161
5.3.2.2 - Recuit du Sb_2S_3 après dépôt sur nanofils 163

5.4 - Encapsulation de nanofils dans du Sb_2S_3 et caractérisations de couches amorphes et cristallines 164

5.4.1 - Croissance de nanofils à boite quantique GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP 164
5.4.2 - Dépôt de Sb_2S_3 et encapsulation de nanofils à boite quantique 165
5.4.3 - Suivi *in situ* du recuit par microscopie optique : effet de la présence de nanofils sur la topographie du Sb_2S_3 168
5.4.4 - Propriétés structurelles de l'interaction nanofils et Sb_2S_3 176
5.4.4.1 - Préparation de la lame MET 176
5.4.4.2 - Images de microscopie électronique à transmission à balayage couplé au mode EDX 179
5.4.5 - Propriétés optiques de la structure complexe de nanofils III-V encapsulés dans du Sb_2S_3 185

5.5 - Conclusion de chapitre 186

5.6 - Références 188

5.1 - Introduction

Ce chapitre propose de moduler les propriétés optiques de nanofils III-V à l'aide d'un matériau à changement de phase (MCP) (**Chapitre 1, Partie 1.3**). Ces matériaux ont la capacité de subir des changements de phases cristallines de manière rapides et réversibles entre deux ou plusieurs phases stables avec des propriétés optoélectroniques distinctes [Wuttig, 2012], [Noé, 2018]. De manière générale, la différence entre les propriétés des phases individuelles, la capacité à passer rapidement d'une phase à l'autre et la stabilité de chaque phase individuelle sont toutes des caractéristiques qui permettent aux MCP de susciter de l'intérêt. Grâce à ces propriétés, les MCP ont su trouver leur place avec un très large panel d'applications notamment dans les domaines de l'électronique avec des mémoires à changement de phase [Wong, 2010], récupération d'énergie photovoltaïque [Atkin, 2015], mais aussi pour réduire la consommation énergétique et augmenter le confort d'isolation thermique des bâtiments [Baetens, 2010]. Pour cette dernière application, ce sont des matériaux pour l'isolation thermique, comme la paraffine, de type différent de ceux qui sont étudiés à l'INL.

Actuellement, le développement de nouveaux MCP et l'optimisation de ceux déjà existants, ainsi que l'amélioration des techniques de fabrications sont des domaines très actifs et importants de recherche. Parmi ces nouveaux matériaux, le Sb_2S_3 a un fort potentiel pour des applications optiques, plus particulièrement en nanophotonique [Dong, 2019] ainsi que dans les circuits photoniques intégrés [Delaney, 2020]. Nous présenterons ce matériau ainsi que ses propriétés, plus en détails, dans la **Partie 5.2** suivante. La **Partie 5.3** sera consacrée aux paramètres de dépôt de couche mince de Sb_2S_3 sur un substrat Si(100) ainsi qu'à la caractérisation des propriétés cristallines par DRX et optique par ellipsométrie pour les états amorphes et cristallins du Sb_2S_3. Nous présenterons l'élaboration d'une structure complexe à base de nanofils III-V encapsulés dans le Sb_2S_3 et les caractérisations de cristallisation, de la structure aux propriétés optiques du dispositif à nanofils semi-conducteurs avec boîte quantique pour différentes phases du MCP (**Partie 5.4**).

5.2 - Etat de l'art : Sb_2S_3, matériau à changement de phase

5.2.1 - Propriétés générales, optiques et structurelles

Les matériaux chalcogénures contenant du souffre (S), du sélénium (Se) ou du tellure (Te), sont, pour la plupart, des MCP [Noé, 2018]. L'utilisation de ces matériaux pour leur propriété de changement de phase a conduit au développement des systèmes de stockage optique sous la forme de disques optiques réinscriptibles [Wuttig, 2007]. Au même moment, les progrès du stockage des mémoires électroniques a fortement impacté et réduit la viabilité des méthodes de stockage optique. L'intérêt de recherche dans les MCP se sont orientés vers une utilisation pour du stockage de mémoire non volatile [Wuttig, 2017], [Saito, 2020]. Parmi les MCP, les chalcogénures $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ (appelé GST) ont suscité de l'intérêt et de nombreuses études ont été menées [Hosseini, 2014], [Zhang, 2019]. Le $Ge_2Sb_2Te_5$ combine des propriétés optiques et électroniques très intéressantes entre ses différentes phases ($\Delta n > 2$, $\Delta k > 1$, $\Delta\rho > 103\ \Omega\cdot m$) avec un temps de transition de phase inférieur à la nanoseconde et une température de transition relativement basse (environ 173 °C) [Gemo, 2021], [Noé, 2018]. La forte diminution de la résistivité de ce matériau lors de la cristallisation permet son utilisation pour des états

logiques dans les applications de mémoire non volatile, tandis que les différences de propriétés optiques sont utilisées pour leurs applications dans les dispositifs photoniques intégrés ou encore pour des écrans d'affichages à l'échelle nanométrique [Hosseini, 2014]. Alors que de nombreuses applications ont été explorées et continuent d'être développées avec le $Ge_2Sb_2Te_5$, des défis importants subsistent avec ce matériau en raison de son absorbance dans une grande partie du spectre visible et proche infrarouge. Les valeurs de bandes interdites du $Ge_2Sb_2Te_5$ amorphe et cristallin sont, respectivement, de 0,5 et 0,7 eV [Lee, 2005]. Pour les applications souhaitées, il est préférable que pour une gamme de longueur d'onde donnée, bien que le changement d'indice de réfraction soit important, le coefficient d'extinction et sa variation entre les états amorphes et cristallins soient faibles, permettant d'éviter la perte d'énergie par absorption [Zhang, 2019], [Abdollahramezani, 2020]. C'est dans cet objectif avec utilisation sur une plus large gamme de longueur d'onde que des études sur des chalcogénures alternatifs ont été développées. Le tellurure de germanium (GeTe) est un matériau chalcogénure qui suscite un intérêt significatif [Carrillo, 2019], [Michel, 2020]. Les études autour de ce matériau sont motivées par une large variation de ses propriétés optiques lors de son changement d'état, mais aussi par son utilisation potentielle supplémentaire en tant que matériau thermoélectrique [Srinivasan, 2020].

Plus récemment, des études sur le trisulfure d'antimoine Sb_2S_3 ont montré qu'il présentait les propriétés des matériaux MCP présentés précédemment en plus d'exploiter le potentiel des chalcogénures plus légers. Le Sb_2S_3 à l'avantage d'avoir une toxicité plus faible par rapport à ses équivalents Se et Te, et est composé d'éléments peu coûteux, non rares et rapidement synthétisables [Zhu, 2018]. L'énergie de bande interdite du Sb_2S_3 pour la phase amorphe est comprise entre 1,2 – 1,7 eV et pour la phase cristalline entre 2,2 et 2,7 eV [Arun, 1996], [Nasr, 2011], [Koc, 2012]. La variation de son énergie de bande interdite durant son changement de phase par traitement thermique a été étudiée et les résultats de cette étude sont présentés sur la **Figure 5.1**.

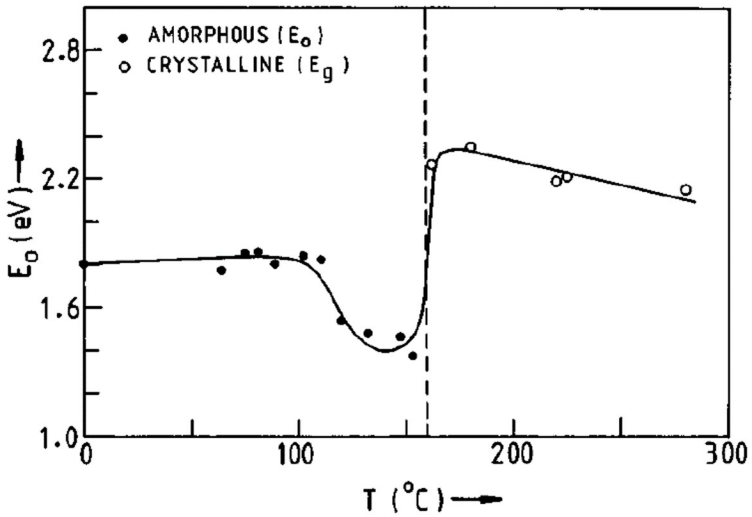


Figure 5.1 *: Variation de la bande interdite du Sb_2S_3 lors d'un traitement thermique en températures. La ligne en pointillée verticale sépare les phases amorphes et cristallines [Arun, 1996].*

Les valeurs de ces bandes interdites démontrent que le matériau est prometteur pour des applications dans la gamme du visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique. Les premières recherches menées sur le Sb_2S_3 ont conclu que le matériau n'était pas adapté au stockage de données

optiques [Arun, 1997]. Cependant, les études actuelles ont révélé son potentiel pour les dispositifs nanophotoniques et les circuits photoniques intégrés [Dong, 2019], [Delaney, 2020]. Sa température de début de cristallisation est relativement basse (environ 200°C), par rapport aux autres MPC, permettant de réaliser des traitements thermiques pour une cristallisation complète entre 250 et 300 °C [DeAngelis, 2016], [Parize, 2017], [Zhang, 2019]. L'amorphisation du Sb_2S_3 est réalisée en chauffant le matériau au-dessus de sa température de fusion à 525°C ± 20 °C qui est aussi relativement basse comparé aux autres matériaux [Mills, 1974], [Kelley, 1989], [Massalski, 1990]. Pour achever l'amorphisation, le matériau doit ensuite être refroidit rapidement de l'ordre de 10^9-10^{10} $K.s^{-1}$ [Weidenhof, 2000], [Yamada, 1991]. Ceci permet d'avoir une stabilité entre les deux phases, ce qui est important pour l' « effet mémoire » [Ji, 2015]. Enfin, en utilisant un traitement thermique, une impulsion de courant électrique ou optique, telle que le chauffage par diode laser, son état peut être commuté avec précision. Il a été démontré expérimentalement que ce matériau, lors des changements de phases, possède des propriétés sur chaque phase qui sont réversibles [Dong, 2019], [Delaney, 2020], de très faibles pertes [Sreekanth, 2019] et le temps de cristallisation est de l'ordre de la nanoseconde.

Le Sb_2S_3 est diélectrique avec une faible absorption dans les états amorphe et cristallin. La variation de l'indice de réfraction entre ces deux états Δn est comprise entre $0{,}6 \leq \Delta n \leq 1$ pour des longueurs d'ondes de 400 nm à 1600 nm et l'indice d'extinction k est nul à partir de 600 nm pour la phase amorphe et 800 nm pour la phase cristalline [Delaney, 2020] (**Figure 5.2**). Les indices optiques du Sb_2S_3 montrent qu'il n'y a pas de variation de la valeur des indices après des cycles de cristallisations et d'amorphisations.

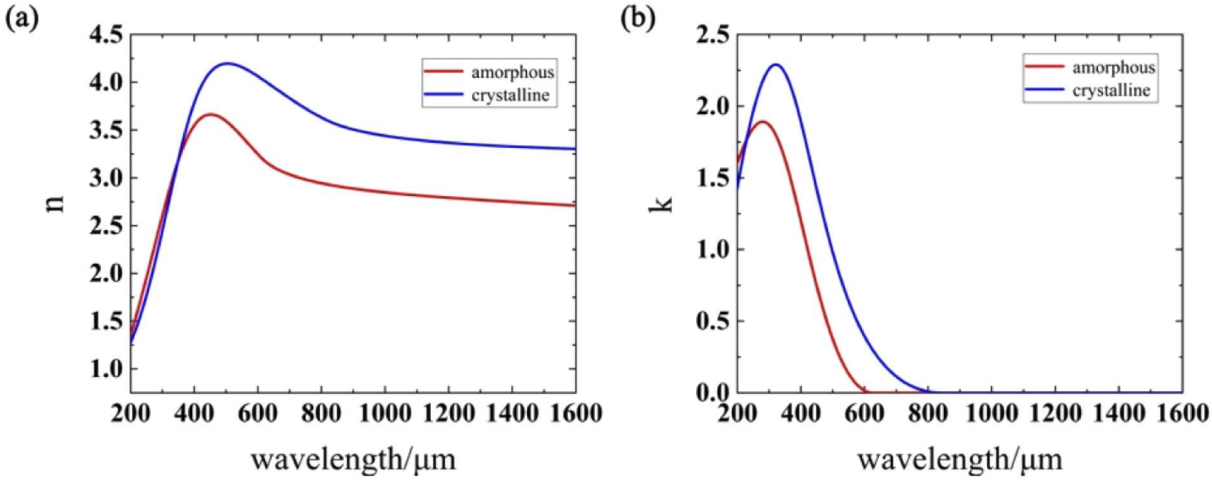


Figure 5.2 *: Variation de l'indice optique de réfraction n en fonction de la longueur d'onde entre les états amorphes et cristallins du* Sb_2S_3 *(a), Variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde entre les états amorphes et cristallins du* Sb_2S_3 *(b) [Delaney, 2020]*

En 1971, des travaux de recherches de P. Bayliss et W. Nowaki ont présenté des mesures sur la structure cristalline du Sb_2S_3 [Bayliss, 1972]. Ils ont, ainsi pu mesurer les paramètres de mailles : a = 11,3107 Å, b = 3,8367 Å, et c = 11,2285 Å et ces valeurs de paramètres de mailles mesurées ont été confirmées à plusieurs reprises depuis [Kyono, 2002], [Kyono, 2004]. Le Sb_2S_3 cristallise dans un système cristallin orthorhombique [Steinmann, 2015] dans la classe de cristal dipyramidale, dans le groupe d'espace Pnma [Cai, 2020]. Ce type de structure est alors appelé stibnite. Une représentation de la cellule primitive est présentée dans la **Figure 5.3**.

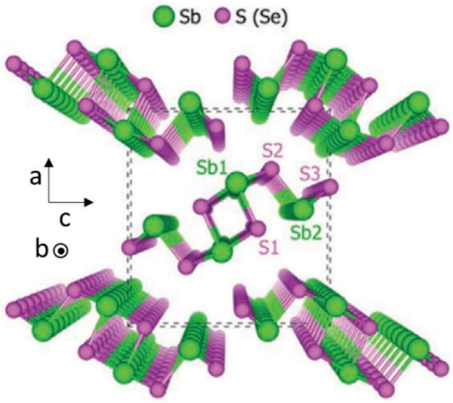


Figure 5.3 *: Cellule primitive de la structure cristalline orthorhombique du* Sb_2S_3 *avec un groupe d'espace Pnma. En vert sont les atomes d'antimoine et en violet ceux de souffre. [Cai, 2020]*

Le cristal de Sb_2S_3 se présente sous la forme de rubans infinis 1D de Sb_4S_6 (dans la direction de l'axe b sur **Figure 5.3**). La force de Van Der Waals est responsable de la liaison entre les rubans et forme, ainsi, le cristal de Sb_2S_3 [Yang, 2015]. En raison de la structure anisotrope, l'efficacité du Sb_2S_3 pour des applications de cellules solaires dépendent fortement de son orientation. Ainsi, pour obtenir l'orientation cristalline souhaitée, la maîtrise du processus de synthèse est un enjeu [Yuan, 2016], [Shah, 2021].

Que ce soit pour le Sb_2S_3 ou d'autres MCP, il est possible de réaliser des dépôts en couches mince. Cette géométrie présente des avantages pour les applications de stockage à mémoire non volatile [Cavalleri, 2001], photovoltaïque [Zhu, 2018] ainsi que pour les écrans à l'échelle nanométrique [Liu, 2020]. En plus d'avoir la capacité de basculer entre les phases rapidement, les MCP en films minces et nanoparticulaires, présentent un certain nombre de propriétés liées à leurs dimensions. Parmi ces propriétés, l'augmentation de la température de cristallisation (qui permet à un dispositif fonctionnant à une certaine température de ne pas induire de transitions amorphe-cristalline indésirables) [Raoux, 2008], la réduction de la température du point de fusion (nécessitant ainsi une énergie plus faible pour les opérations de réinitialisation) et une augmentation du rapport surface/volume (ce qui permet aux matériaux faiblement conducteurs thermiquement de réduire le temps de refroidissement requis lors d'une opération de réinitialisation) [Liu, 2020]. De plus, il a été observé que la cristallisation peut se produire de manière homogène ou hétérogène. La cristallisation hétérogène montrant une plus grande vitesse de cristallisation [Noé, 2016]. Un rapport surface/volume élevé favorisera la cristallisation hétérogène permettant des vitesses de changement de phase plus rapides [Wuttig, 2012]. Pour la préparation et le dépôt de films minces de MCP, la technique sous vide par pulvérisation cathodique est la plus couramment utilisée [Dong, 2019], [Tang, 2020]. Cependant, une très grande diversité de méthodes existe pour le dépôt de MCP, parmi lesquelles le dépôt chimique en phase vapeur [Castro, 2007], le dépôt électrochimique [Yesugade, 1995], le dépôt sous vide par évaporation thermique [Aousgi, 2013], ou encore par évaporation par faisceau d'électrons [Yang, 2022]. Le choix de la technique de dépôt dépend de l'application désirée du matériau mais celles présentées sont utilisées pour diverses applications optiques.

5.2.2 - Sb_2S_3 pour la modulation des propriétés des nanofils semi-conducteurs

Les critères optiques nécessaires pour la modulation des propriétés d'émission des nanofils semi-conducteurs avec un MCP sont les suivants : transitions de phases réalisés avec un laser, pas d'absorption du MCP aux longueurs d'ondes d'émission du nanofils et faible variation de l'indice optique lors du changement de phase.

La **Figure 5.4** résume les différentes propriétés présentées précédemment du Sb_2S_3 en le comparant aux MCP couramment utilisés pour des applications optiques. Le Sb_2S_3 possède les propriétés optiques adaptées à notre dispositif. Les boîtes quantiques de GaAs émettent à une longueur d'onde où le Sb_2S_3 est transparent en plus d'avoir des énergies de bande interdite différentes et relativement élevées (qu'il soit amorphe ou cristallin) permettant de fortement réduire l'absorption de l'excitation laser et du signal émis par les boîtes quantiques. La température de cristallisation et d'amorphisation sont telles que les nanofils ne seront pas dégradés en plus de pouvoir réaliser ces processus par impulsion laser. La modification de l'indice de réfraction lors de la transition de phase permet la manipulation et le contrôle de la lumière émise par les nanofils. Cette variation reste faible ($\Delta n = 0,6$) à la longueur d'onde d'émission du GaAs ainsi qu'aux longueurs d'onde télécoms et permet donc de conserver les propriétés de guide d'onde des nanofils.

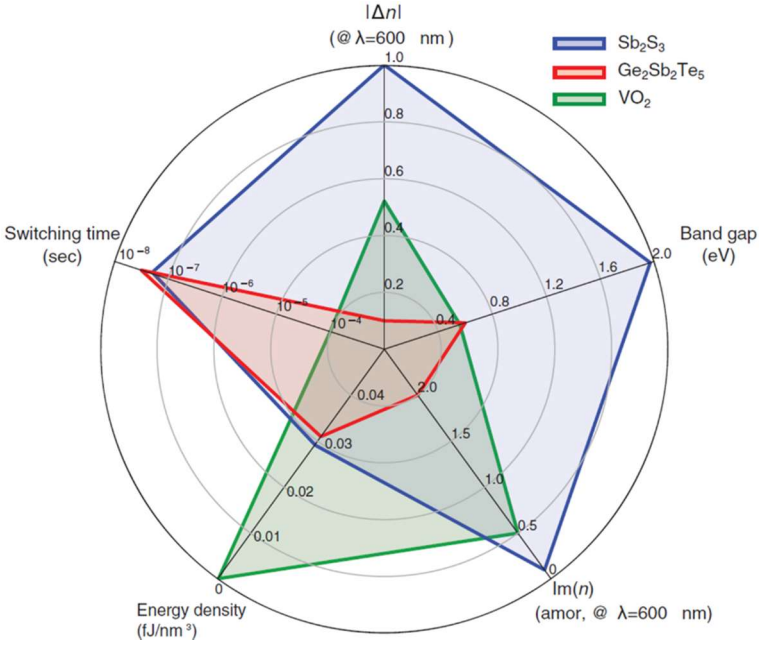


Figure 5.4 *: Graphique radar résumé montrant que la variation d'indice de réfraction, le temps de commutation, le coefficient d'extinction k (noté Im [n]) et la bande interdite de Sb_2S_3 sont supérieurs à $Ge_2Sb_2Te_5$ et VO_2 dans le spectre visible. Les constantes optiques sont comparées à 600 nm.* D'après *[Dong, 2019].*

En plus d'avoir les propriétés optiques recherchées pour le couplage avec les nanofils étudiés, le Sb_2S_3 possède les propriétés mécaniques permettant la modulation de l'émission des nanofils. En effet, lors de la transition de phase, le volume des MCP est modifié. Cette modification de volume peut permettre de contraindre des structures et ainsi avoir des applications en opto-mécanique [Zhou, 2016]. Pour moduler l'émission des nanofils, le transfert de contraintes du MCP à la boîte quantique doit être efficace : avoir un module d'Young élevé et une grande modification de volume sont des critères

nécessaires. Le Sb_2S_3 a un module d'Young relativement élevé, environ 120 GPa pour l'état cristallisé [Koc, 2012] et une modification de son volume d'environ 10% correspondant à une variation de sa densité [Weast, 1985]. En le comparant aux autres MCP présentés, le Sb_2S_3 présente la plus grande modification de volume [Humam, 2014], [Liao, 2017], [Wu, 2021].

Tous les critères permettant la modulation des propriétés d'émission des nanofils ont été identifiés et le Sb_2S_3 est le MCP qui satisfait l'ensemble d'entre eux.

5.3 - Élaboration et caractérisations de couches minces de Sb_2S_3 sur Si(100) et premier essai d'encapsulation de nanofils III-V

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au dépôt et à la caractérisation de couches minces de Sb_2S_3 à la fois sur substrat de Si(100) et sur un échantillon de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP. Nous allons présenter dans la **Partie 5.3.1** les dépôts par évaporation par faisceau d'électrons et le recuit de couches de Sb_2S_3 sur Si(100) développés et optimisés au sein du laboratoire. Puis dans la **Partie 5.3.2**, nous discuterons d'un premier essai de dépôt sur des nanofils III-V afin de mieux appréhender certaines difficultés pour l'encapsulation. Et enfin, dans la **Partie 5.3.3** nous présenterons l'encapsulation de nanofils III-V avec boîtes quantiques ainsi que les différentes caractérisations optiques et structurelles des échantillons en fonction des phases cristallines et amorphes du Sb_2S_3 en comparant les données avec un témoin de Sb_2S_3 sur silicium.

5.3.1 - Dépôt et recuit sur substrat Si(100) de Sb_2S_3

Le dépôt de Sb_2S_3 a été étudié au sein du laboratoire dans une autre équipe de recherche. Cette partie n'a pas pour objectif de présenter une liste exhaustive des choix des paramètres de dépôts, de température de recuit et de leurs optimisations mais simplement la réalisation du dépôt de Sb_2S_3 et sa cristallisation.

Le dépôt est réalisé par évaporation par faisceau d'électrons (**Chapitre 2**, **Partie 2.2.2.3**). Un échantillon de Si(100) est introduit puis mis sous vide jusqu'à une pression l'ordre de 10^{-5} Torr. Pour le dépôt de Sb_2S_3, les valeurs de tension d'accélération et de courant utilisées pour le faisceau d'électrons sont de 3 kV et 3 mA respectivement et cela permet de réaliser le dépôt de Sb_2S_3 avec une vitesse de 1,5 Å/sec. À partir de cette vitesse de dépôt, le temps de dépôt est déterminé en fonction de l'épaisseur de dépôt souhaitée.

Après le dépôt, le Sb_2S_3 est amorphe. Afin de cristalliser le MCP, un recuit sur plaque chauffante à 270°C est réalisé puis suivi, in situ, au microscope optique. Cela permet d'observer la nucléation et la croissance de cristallites de Sb_2S_3 jusqu'à cristallisation complète. Le temps de cristallisation complète dépend principalement de la température et du volume de Sb_2S_3 déposé. Il a été observé l'apparition de cristaux d'oxydation à la surface du Sb_2S_3 lors de sa cristallisation. Ces cristaux endommagent la qualité du Sb_2S_3 cristallisé. L'amélioration de la qualité et la compréhension des mécanismes de cristallisation du Sb_2S_3 sont en cours d'investigation dans le laboratoire. Parmi les solutions proposées, celle utilisée dans ce manuscrit propose de déposer une couche de poly(méthacrylate de méthyle) (appelé PMMA par

la suite) par spin-coating à la surface du Sb_2S_3 avant l'étape de recuit. Le PMMA est plus connu sous son premier nom commercial : le Plexiglas et est un polymère thermoplastique transparent. Après cristallisation du Sb_2S_3, le PMMA peut être retiré à l'aide d'un bain à l'acétone.

Des caractérisations démontrant la qualité cristalline (**Partie 5.3.1.1**) et optique (**Partie 5.3.1.2**) du Sb_2S_3 avec les paramètres précédents ont été réalisées avant et après recuit et sont discutées dans les parties suivantes.

5.3.1.1 - Propriétés structurelles par diffraction de rayons X

Des mesures DRX (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.2.2**) ont été réalisées sur un échantillon de Sb_2S_3 de 65 nm d'épaisseur déposé sur substrat Si(001). L'échantillon a été mesuré suivant la géométrie θ/2θ, avec une lumière monochromatique (λ= 1,54056 Å). La température a été modifiée à une vitesse de 5°C/min puis stabilisée pendant 5 min avant la mesure. Pour chaque palier de température, l'échantillon a été réaligné. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 5.5**.

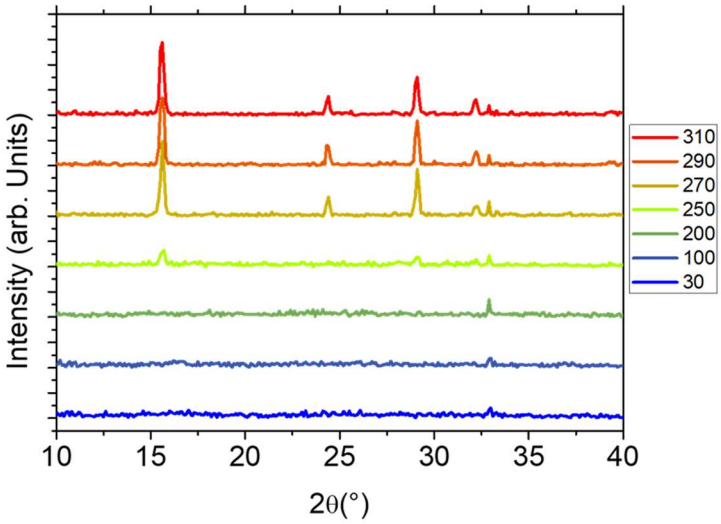


Figure 5.5 *: Diagrammes de diffractions de rayons X mesurés en fonction de la température d'une couche mince de Sb_2S_3 sur substrat de Si(001)*

Les diagrammes de diffraction mesurés entre 30°C et 310°C sont visibles sur la **Figure 5.5**. À 30°C, le Sb_2S_3 est amorphe et le seul pic visible est attribué au porte échantillon et est situé à 2θ = 32,95°. À partir de 250°C de nouveaux pics de diffraction sont visibles et deviennent plus intenses à 270°C. On n'observe pas de modifications significatives à 290 °C et 310 °C. Ces nouveaux pics de diffractions peuvent être attribués à la structure Sb_2S_3 et sont en accords avec ceux rapportés dans [Parize, 2017] et [Almaki, 2020]. Les pics situés à 2θ = 15,65, 24,36, 29,09 et 32,22° sont attribués aux réflexions (020)/(200), (130)/(310), (211) et (221) respectivement.

Ces résultats montrent que le processus de cristallisation est facilement réalisé par un recuit à l'air, à une température supérieure à 250°C. De plus, aucune dégradation ou modification de l'échantillon n'est observée jusqu'à 310°C ce qui indique la bonne stabilité thermique du matériau.

Un autre échantillon de Sb_2S_3 déposé sur un substrat Si (001) a été découpé au laser en deux échantillons. L'un n'a subi aucun traitement thermique tandis que le second a été recuit à 270°C jusqu'à cristallisation complète, après dépôt et retrait d'une couche protectrice de PMMA. Ces échantillons ont été analysés en réflectométrie des rayons X (XRR) afin de mesurer leurs épaisseurs et densités respectives. Les données sont présentées dans la **Figure 5.6**.

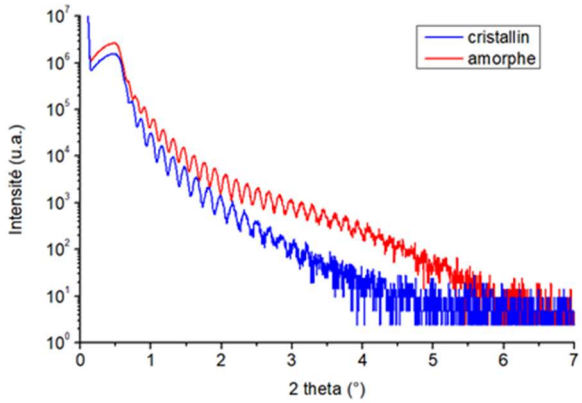


Figure 5.6 *: Mesures XRR en intensité logarithmique comparant une couche amorphe (courbe rouge) et cristalline (courbe bleue) de* Sb_2S_3 *sur substrat Si(001).*

À partir de l'analyse des données de la **Figure 5.6**, les épaisseurs de Sb_2S_3 mesurées sont de 54,4 nm pour l'échantillon amorphe et de 49 nm pour l'échantillon cristallisé. La différence d'épaisseur entre les deux états mesurés est d'environ 10%. Cette observation a été mesurée à plusieurs reprises sur d'autres échantillons de Sb_2S_3 pour différentes épaisseurs. De plus, avec des données de la **Figure 5.6**, il a été mesuré une densification de la couche de Sb_2S_3 cristallisé, également de l'ordre de 10%. Ces résultats ont déjà été observés dans la littérature, la modification du volume de Sb_2S_3 lors de la cristallisation d'environ 10% est associé à la variation de sa densité du même pourcentage [Weast, 1985].

5.3.1.2 - Propriétés optiques : ellipsométrie

Par la suite, les échantillons présentés dans la partie précédente, ont été caractérisés par ellipsométrie (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.3.2**). Les mesures sont réalisées à un angle fixe de 70° entre le polariseur et l'analyseur avec un balayage en longueur d'onde de 260 nm à 2100 nm par pas de 10 nm. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel *DeltaPsi2 Software* qui permet de faire correspondre les courbes expérimentales à celle d'un modèle théorique. Cela permet d'extraire les indices optiques n et k. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 5.7**. Dans le cas de l'échantillon de Sb_2S_3 amorphe, la variation des indices optiques en fonction de la longueur d'onde est présentée par la courbe rouge tandis que la courbe bleue correspond à celle de l'échantillon cristallin. Ces résultats sont similaires à ceux de la littérature (**Figure 5.2**) [Delaney, 2020]. Les deux états présentent une variation d'indice optique maximale à 550 nm avec Δn = 1,36 à 550 nm, pour les longueurs d'ondes d'émission d'une boite quantique de GaAs (entre 760 et 860 nm) la variation est $\Delta n \approx 0{,}8$. De plus, le Sb_2S_3 ne présente pas d'absorption optique à partir de 660 nm pour l'état amorphe et de 760 nm pour l'état cristallin.

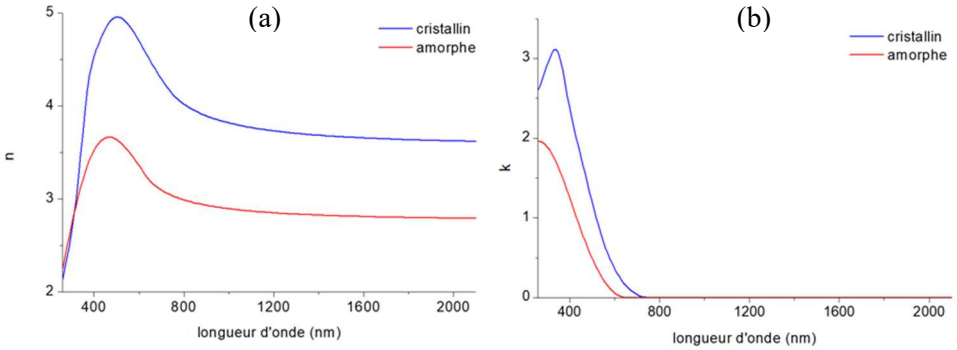


Figure 5.7 *: Mesures par ellipsométrie des variations de l'indice de réfraction n (a) et coefficient d'extinction k (b) en fonction de la longueur d'onde. Une comparaison est faite entre une couche amorphe (courbe rouge) et cristalline (courbe bleue) de Sb_2S_3 sur substrat Si(001).*

Les résultats présentés précédemment sont des résultats obtenus avec la procédure et condition de dépôts du Sb_2S_3 développés dans le laboratoire. Ces résultats correspondent avec ceux présentés dans l'état de l'art. Nous allons travailler avec ces paramètres de dépôt et recuit de Sb_2S_3 pour l'encapsulation de nanofils semi-conducteurs III-V.

5.3.2 - Premier essai de dépôt sur nanofils

5.3.2.1 - Dépôt de Sb_2S_3

Nous allons nous intéresser à la topographie et à la morphologie de dépôt de Sb_2S_3 sur nanofils III-V. Nous avons décidé de tester le procédé de fabrication avec des nanofils de GaAsP/GaInP (cœur/coquille), sans boîtes quantiques. Pour cela, nous avons effectué le premier essai de dépôt sur deux échantillons de nanofils de GaAsP/GaInP de 850 nm de longueur et 200 nm de diamètre avec deux densité différentes : 1 NFs/µm² pour l'échantillon n°1 et 2 NFs/µm² pour l'échantillon n°2. Nous avons réalisé le dépôt de Sb_2S_3 en deux étapes permettant d'observer le processus d'encapsulation après chacune avec des images MEB : un premier dépôt de 100 nm et un second de 400 nm, l'épaisseur finale après les dépôts est de 500 nm. Cette épaisseur est inférieure à la longueur des nanofils. Le dépôt a été réalisé simultanément pour les échantillons n°1 et n°2. Les images MEB des nanofils avant et après premier et second dépôts sont présentées dans la **Figure 5.8**. Après les deux dépôts, la surface de l'échantillon est entièrement recouverte et les nanofils ne sont pas complètement encapsulés. La vitesse de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons étant relativement lente (environ 1,5 Å/sec), la longueur des nanofils doit être assez courte afin de réduire le temps nécessaire pour une encapsulation complète. Sur la **Figure 5.8**, on peut observer un dépôt sur le substrat mais aussi au bout des nanofils. À mesure que la quantité de Sb_2S_3 déposé augmente, ce dépôt au bout des nanofils augmente en volume formant une goutte d'environ 350 nm de diamètre sur chaque nanofil. Le diamètre de la goutte étant supérieur à ceux des nanofils, un phénomène d'ombrage est ainsi observé et empêche le dépôt de Sb_2S_3 sur les facettes du nanofil. Sur la **Figure 5.8 (g)**, on peut remarquer un dépôt sur des facettes du nanofil (rectangle rouge), ce qui signifie que le flux de dépôt de Sb_2S_3 n'est pas normal à l'échantillon. Le flux légèrement incliné peut être corrigé en prenant des précautions d'alignements entre l'échantillon et le creuset contenant le Sb_2S_3 ou en mettant en rotation l'échantillon (ce qui n'est pas réalisable sur

l'équipement de dépôt à disposition). Le dépôt sur les facettes est particulier, et forme des « écailles » à la surface. On observe également cela sur plusieurs autres nanofils de la **Figure 5.8**. Ce qui est difficilement analysable pour comprendre l'origine de ce processus d'interactions.

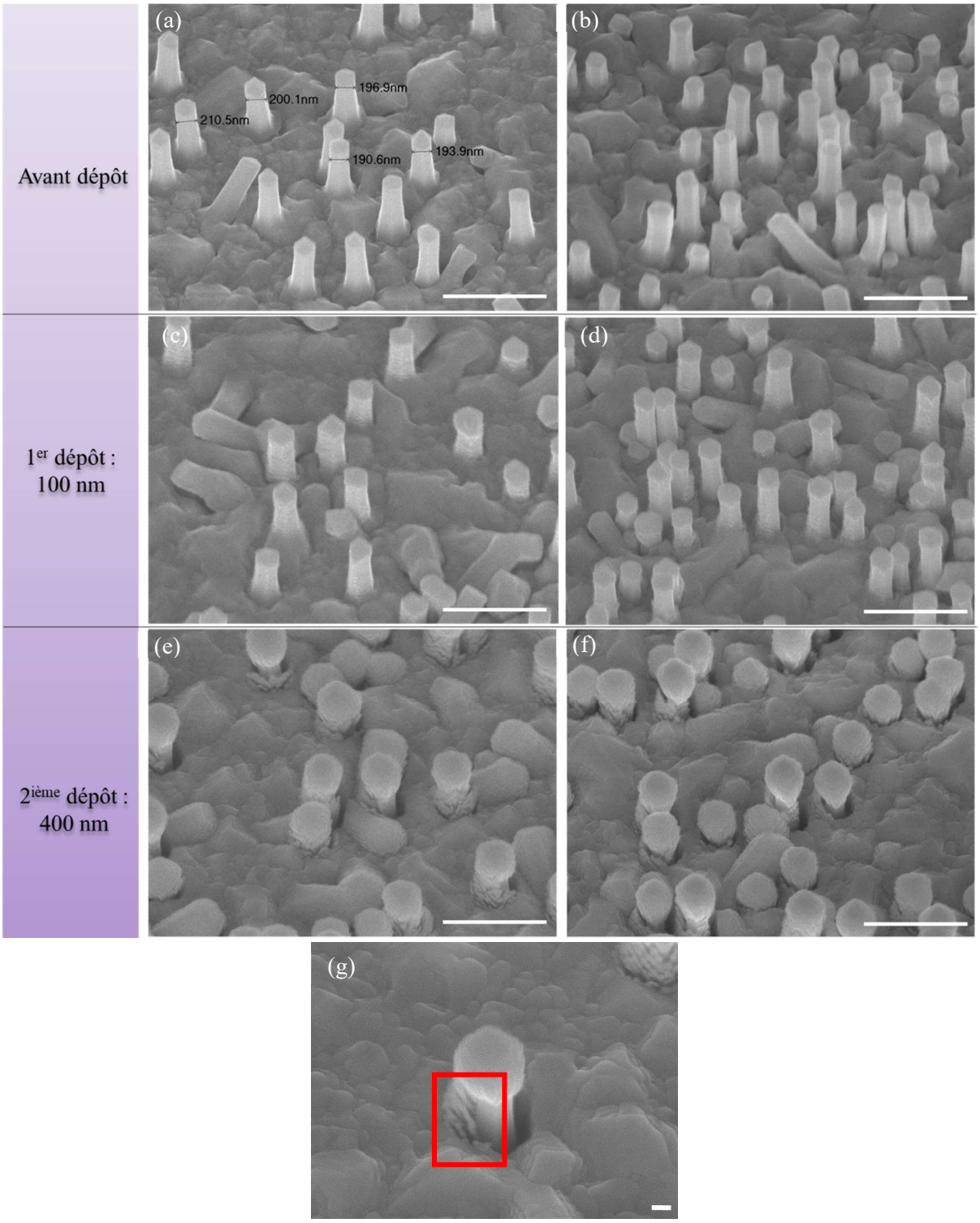


Figure 5.8 *: Images MEB inclinés à 30° avant dépôt de l'échantillon n°1 (a) et n°2 (b), après un dépôt de 100 nm sur l'échantillon n°1 (c) et n°2 (d), après un dépôt supplémentaire de 400 nm sur l'échantillon n°1 (e) et n°2 (f). Les barres d'échelles blanches représentent 1µm. Image MEB inclinée à 30° d'un nanofil après un dépôt de 500 nm de* Sb_2S_3*. La barre d'échelle blanche représente 100 nm (g).*

5.3.2.2 - Recuit du Sb_2S_3 après dépôt sur nanofils

Par la suite, nous avons procédé au recuit de ces deux échantillons. Nous avons réalisé le dépôt d'une couche de PMMA sur l'échantillon n°2 afin de le protéger de l'oxydation lors du recuit. Le recuit a été effectué sur une plaque chauffante à 270°C et suivi in situ au microscope optique jusqu'à cristallisation complètes des échantillons. Pour l'échantillon n°1, sans PMMA, le temps de recuit nécessaire pour une cristallisation complète était de 7 minutes tandis que pour l'échantillon n°2, avec PMMA, le recuit était de 1h15.

Ne pouvant pas analyser la surface de l'échantillon n°2 à cause de la couche de PMMA, nous avons étudié l'échantillon n°1 au MEB. Les images obtenues avant et après recuit sont présentés dans les **Figures 5.9 (a)** et **(b)** respectivement.

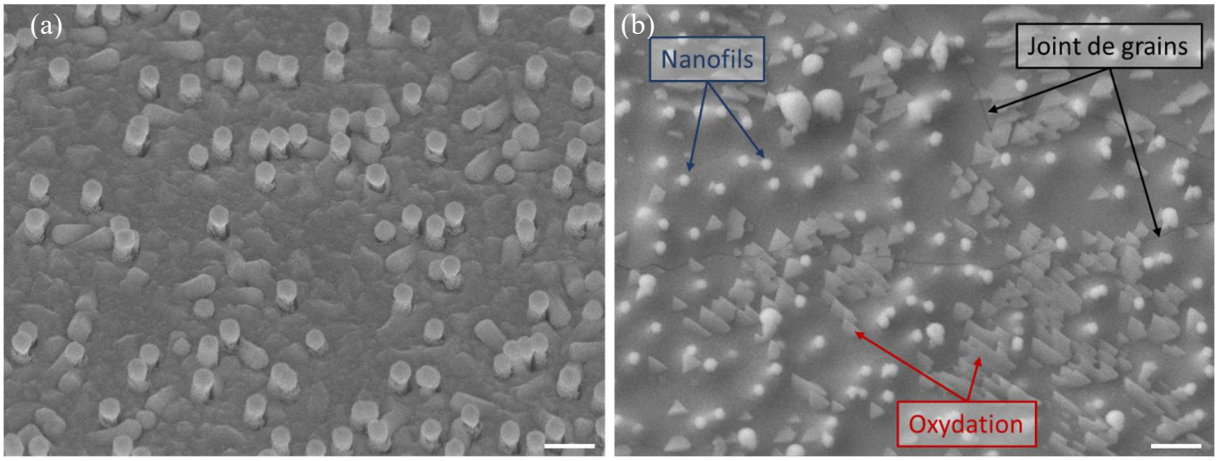


Figure 5.9 *: Images MEB de l'échantillon n°1 avant (a) et après recuit (b). Echantillon incliné à 30°. La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

Plusieurs remarques et observations peuvent être faites : les nanofils sont toujours visibles (flèches bleues) après recuit (**Figure 5.9 (b)**). La goutte de Sb_2S_3 n'est plus présente sur la partie supérieure des nanofils. Le recuit semble avoir comblé l'espace entre les nanofils et le Sb_2S_3, qui n'est plus visible après recuit. De plus, on observe la présence de joints de grains (flèches noires) après recuit**,** cela était attendu après la cristallisation de l'échantillon. Et enfin, cet échantillon a été recuit sans protection avec dépôt de PMMA, la surface s'est naturellement oxydée et des cristaux oxydés triangulaire en surface sont observés (flèches rouges).

Les observations faites sont similaires à celles déjà faites pour des dépôts similaires mais sans nanofils (**Partie 5.3.1**). Le dépôt et la cristallisation du Sb_2S_3 sont réalisables sur des échantillons à nanofils avec les mêmes conditions. Cependant, la croissance de nanofils plus courts permettrait un gain de temps pour une encapsulation complète. La **Partie 5.4** suivante concerne ce dernier point pour des nanofils avec boîtes quantique afin d'aller plus loin avec différentes caractérisations optiques et structurelles de l'interaction nanofils-Sb_2S_3 amorphe et cristallin.

5.4 - Encapsulation de nanofils dans du Sb_2S_3 et caractérisations de couches amorphes et cristallines

Cette partie va présenter l'encapsulation complète de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP dans une membrane de Sb_2S_3. Les études reposeront sur différentes caractérisations (topographiques, structurelles et optiques) et chaque étape de traitement effectuées sera comparée à un échantillon témoin de Sb_2S_3 sur substrat Si(100).

5.4.1 - Croissance de nanofils à boite quantique GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP

La croissance de nanofils à boite quantique quantique est réalisée en deux étapes. La première concerne la croissance axiale de nanofils GaAsP/GaAs(BQ)/GaAsP et la deuxième correspond à la croissance radiale d'une couche de passivation en GaInP. Cette couche permet de passiver la surface du nanofil et éviter la recombinaison des porteurs à la surface du nanofil ainsi que d'empêcher l'oxydation du nanofil de GaAsP/GaAs(BQ). La croissance de la boîte quantique se fait avec une technique de dépôt sans interruption de croissance. Cette technique permet de réaliser des interfaces abruptes entre les matériaux GaAsP et GaAs lors de la croissance. Ces interfaces ont été caractérisées et imagées, dans la littérature, à l'aide d'un microscope électronique à transmission ainsi que de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie [Wu, 2016].

Les étapes de croissance des nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP sont les suivantes :

- Pré-dépôt : dépôt de 1 MC de Ga à la température de substrat : $T°_{sub}$ = 450°C.
- Croissance axiale 1 (GaAsP) : 1 min 30 de croissance de $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ autocatalysée, à $T°_{sub}$ = 530°C, avec une vitesse de dépôt de Ga : 0,75 MC/s, As : 1,45 MC/s et P : 1 MC/s.
- Croissance boîte quantique (GaAs) : 9 sec de GaAs à $T°_{sub}$ = 530°C, à la vitesse de Ga : 0,75 MC/s. Le flux d'As est augmenté pour compenser le flux de P pour que la pression soit constante durant la croissance (V/III = 3,15).
- Croissance axiale 2 (GaAsP) : 1 min 30 de $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ avec les paramètres identiques à la croissance axiale 1. Consommation la goutte de Ga sous P et As à la fin de la croissance axiale pendant 5min à $T°_{sub}$ = 400°C.
- Croissance radiale (GaInP) : 30 min de $Ga_{0,7}In_{0,3}P$ à T°sub = 400°C, avec une vitesse de dépôt de Ga : 0,75 MC/s, In : 0,3 MC/s et P : 3 MC/s.

Des séries d'échantillons ont été réalisées afin de calibrer les paramètres de croissance. La position et les dimensions de la boîte quantique peuvent être contrôlées à l'intérieur du nanofils en ajustant les temps et paramètres de dépôt. Il en est de même pour l'épaisseur de la coquille GaInP. Ce dernier paramètre est important car il est nécessaire d'adapter l'épaisseur de la couche de passivation du nanofil pour obtenir les meilleures conditions de couplage avec l'émission de la boîte quantique au mode guidé du nanofil [Dalacu, 2012], [Sanada, 2007], [Heinrich, 2010]. Si les dimensions de la boîte

quantique de GaAs sont assez faibles, on peut obtenir un confinement quantique. Lors de l'étude des paramètres, la croissance de nanofils aux dimensions de 0,8 ± 0,05 µm de longueur et un diamètre de 190 ± 5 nm ont été caractérisés par PL. L'émission des boîtes quantiques a été mesurée à température ambiante avec une excitation laser à la longueur d'onde λ_{ex} = 532 nm, on a pu mesurer l'énergie du maximum d'émission des boîtes de GaAs à 1,56 eV (supérieure aux nanofils massifs de GaAs émettant à 1,44 eV). Cela peut être le confinement quantique des porteurs dans la boîte pour des dimensions de longueur égale au diamètre de 40 nm.

5.4.2 - Dépôt de Sb_2S_3 et encapsulation de nanofils à boite quantique

Pour les études d'encapsulation des nanofils à boite quantique dans du Sb2S3, nous avons réalisé la croissance sur substrat Si(111)p++, la caractérisation des dimensions de ces nanofils nous ont permis de mesurer une longueur de 600 nm, un diamètre de 75 nm et une densité de 1 NF/µm² (Figure 5.10). La boîte quantique a été positionnée dans la partie supérieure du nanofils, à 150 nm du haut du nanofil, permettant d'éviter de l'enterrer dans la couche de dépôt 2D lors de la croissance de la coquille de GaInP.

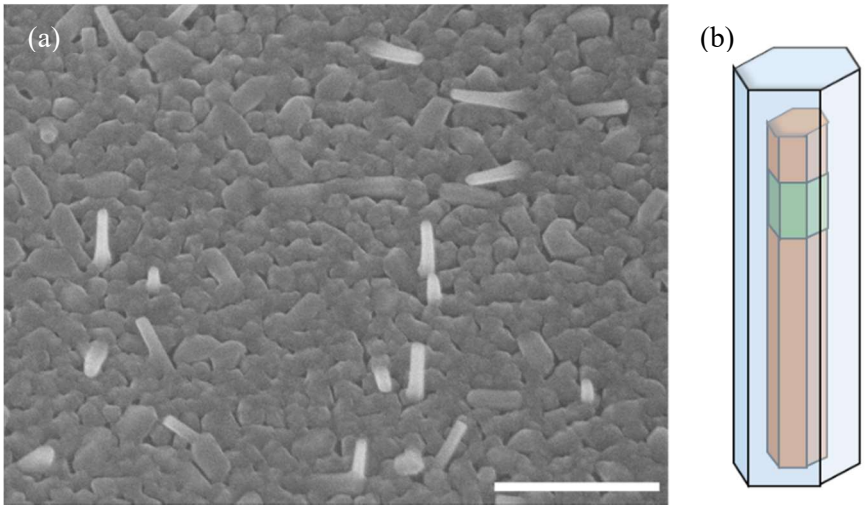


Figure 5.10 *: Image MEB de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP (a). Représentation schématique des nanofils avec la boîte quantique dans la partie supérieure du nanofil (b). La barre d'échelle représente 1µm.*

L'échantillon a pour dimension 1,5 x 1,5 cm², les images MEB montrent une homogénéité de la topographie et de la morphologie des nanofils sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Cela permet de découper l'échantillon au laser et obtenir quatre échantillons pour différentes manipulations et traitements lors du dépôt et recuit de Sb_2S_3. L'émission des boîtes quantiques à différentes positions de l'échantillon a été mesurée par PL à 12 K et les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 5.11**. Les boîte quantique de GaAs sont confinées et émettent à 1,63 eV de manière homogène sur la surface de l'échantillon (**Figure 5.11**).

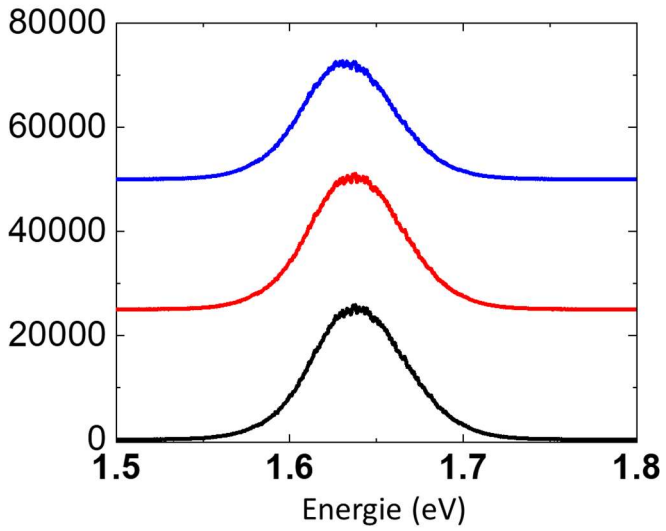


Figure 5.11 *: Mesures par photoluminescence à 12K avec une excitation laser de 532 nm et une taille de faisceau laser de 100 µm. Spectres PL de nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP pour différentes positions du laser sur l'échantillon.*

L'échantillon à nanofils, prédécoupé au laser, est fixé puis introduit dans le bâti de dépôt du Sb_2S_3 ainsi qu'un échantillon témoin de Si(100). La **Figure 5.12 (a)** montre l'échantillon à nanofils après la prédécoupe laser et fixé sur le support avant l'introduction. La languette permettant de fixer l'échantillon a été rigoureusement positionné afin de ne pas endommager l'échantillon. Cela permet de couvrir une partie de la surface de l'échantillon du flux de dépôt sans l'endommager (**Figure 5.12 (b)**).

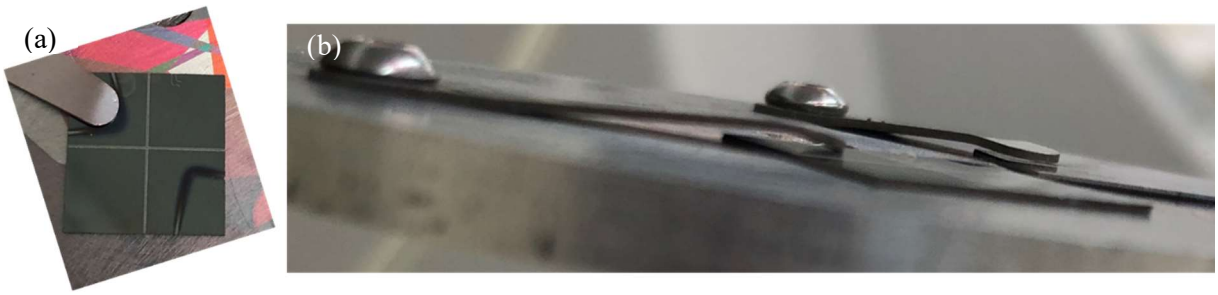
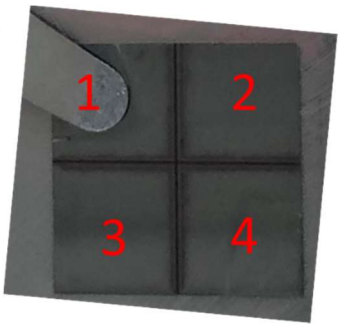


Figure 5.12 *: Image de l'échantillon de nanofils prédécoupé au laser et fixé sur le support avant dépôt de* Sb_2S_3 *(a). Image en vue de profil du même échantillon montrant que la languette de fixation protège une zone de l'échantillon du dépôt (b).*

Les mêmes paramètres de dépôt du Sb_2S_3 sont identiques à ceux présentés dans la **Partie 5.3.1**, avec une vitesse de dépôt de 1,5 Å/sec. Les nanofils faisant 600 nm de long, l'épaisseur déposée de Sb_2S_3 est de 650 nm, mesurée avec une balance à quartz durant le dépôt. L'épaisseur mesurée après dépôt sur l'échantillon témoin est de 651,3 nm par profilométrie et de 645 nm par ellipsométrie. L'épaisseur de Sb_2S_3 déposée est supérieure à la longueur des nanofils (600 nm).

L'échantillon est coupé en quatre échantillons identiques numérotés (**Figure 5.13 (a)**). Les différents traitement et études sont présentés dans un tableau (**Figure 5.13 (b)**). L'échantillon témoin est coupé

(a)



(b)

Echantillon nanofils	
n°1	Sans dépôt de Sb_2S_3
n°2	Dépôt PMMA + cristallisation
n°3	Cristallisation
n°4	Amorphe

(c)

Echantillon témoin Si(100)	
n°1 (T)	Amorphe et sans dépôt de Sb_2S_3
n°2 (T)	Dépôt PMMA + cristallisation
n°3 (T)	Cristallisation

Figure 5.13 *: Image de l'échantillon après dépôt et numéroté de 1 à 4 (a). Tableau récapitulatif des différentes études planifiées sur l'échantillon à nanofils (b). Tableau récapitulatif des différentes études planifiées sur l'échantillon témoin de silicium (c).*

L'échantillon n°1, présent lors du dépôt mais protégé par la languette de fixation, a été observé au MEB. Les images comparant la surface de cet échantillon avant et après qu'il y ait un dépôt sur les autres échantillons sont présentées dans la **Figure 5.14**. On observe qu'il n'y a pas eu de dépôt sous la languette et que les nanofils n'ont pas été dégradés. Cet échantillon peut être conservé comme échantillon à nanofils de référence pour les caractérisations PL.

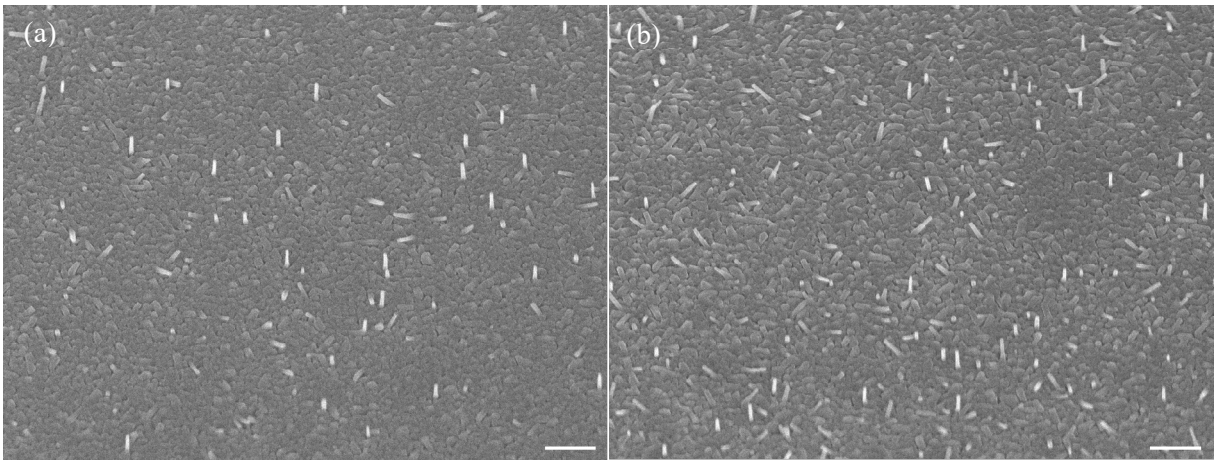


Figure 5.14 *: Images MEB de l'échantillon nanofils n°1 protégé du dépôt avant (a) et après (b) dépôt de* Sb_2S_3 *sur les zones non protégées. La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

L'échantillon n°4, avec dépôt de Sb_2S_3 amorphe, a été observé au MEB et les résultats sont présentés dans la **Figure 5.15**.

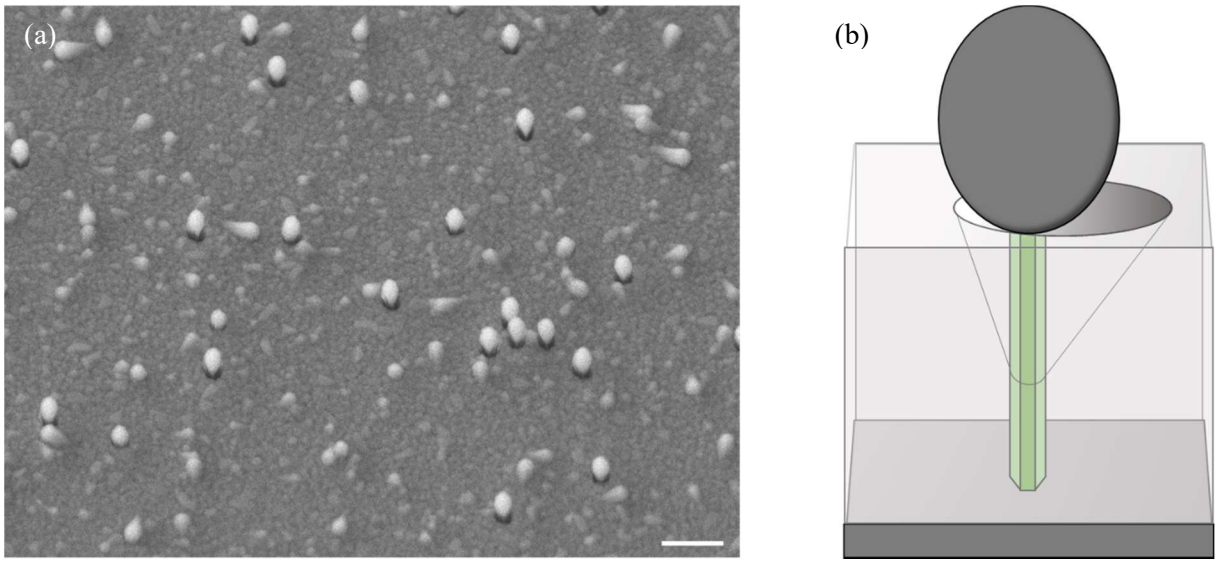


Figure 5.15 *: Images MEB de l'échantillon nanofils n°4 après dépôt de* Sb_2S_3 *amorphe (a). Représentation schématique d'un nanofil dans le* Sb_2S_3 *amorphe à partir des observations MEB (b). La barre d'échelle blanche représente 1µm.*

Même si l'épaisseur de dépôt de Sb_2S_3 est supérieure à la longueur des nanofils, on observe la goutte de Sb_2S_3 sur l'extrémité supérieure des nanofils dépasser du dépôt (**Figure 5.15 (a)**). Ainsi, tous les nanofils ne semblent pas être encapsulés dans l'épaisseur du MCP. Le diamètre de la goutte est de 300 nm, tandis que celui des nanofils est de 70 nm, soit 4,3 fois plus large. Une représentation 3D à partir de l'image MEB, avec la bonne échelle des diamètres, est présentée en **Figure 5.15 (b)**. Comme pour le premier essai (**Partie 5.3.2.1**), la goutte créé le phénomène d'ombrage impactant l'encapsulation des nanofils, notamment sur les facettes supérieures où la boîte quantiques se trouve. Le comportement de ce phénomène en profondeur de l'épaisseur de Sb_2S_3 n'a pas été observé. Il est vraisemblablement possible qu'avec l'épaisseur déposée, la base des nanofils soit en contact avec le Sb_2S_3. Malgré l'épaisseur déposée, la difficulté d'encapsulation est une limite à étudier en perspective. L'inclinaison du flux et les phénomènes d'ombrages peuvent être corrigés par la mise en rotation de l'échantillon, un dépôt plus épais et/ou des nanofils plus court peuvent améliorer la qualité de l'encapsulation.

Même si l'encapsulation complète n'est pas atteinte, la **Partie 5.4.2** va s'intéresser à la cristallisation du Sb_2S_3 par traitement thermique des échantillons à nanofils n°2 et n°3 en comparaison aux échantillons témoins sur Si n°2 (T) et n°3 (T).

5.4.3 - Suivi *in situ* du recuit par microscopie optique : effet de la présence de nanofils sur la topographie du Sb_2S_3

Dans l'objectif d'études de comparaisons, les deux échantillons à nanofils (n°2 et n°3) et les deux échantillons témoins sur Si (n°2 (T) et n°3 (T)) vont être cristallisés à la même température. Une couche protectrice de l'oxydation sera déposée avant le recuit sur un échantillon à nanofil et un échantillon témoin sur Si (n°2 et n°2 (T)). Les différentes comparaisons se feront sur le temps et l'évolution de la structure en surface durant la cristallisation avec la présence ou non de nanofils et/ou d'une couche protectrice de PMMA.

Dépôt PMMA et cristallisation : échantillons n°2 et n°2 (T)

Dans un premier temps, nous allons étudier dans cette sous-partie, les échantillons avec et sans nanofils protégés par un dépôt de couche PMMA. Le dépôt de PMMA d'une épaisseur de 350 nm est réalisé par spin-coating, puis un recuit sur plaque chauffante à 180°C pendant 1min30 est opéré pour améliorer la qualité de la couche de PMMA.

Pour la cristallisation du Sb_2S_3, les échantillons sont recuits à l'air sur une plaque chauffante chauffée à 270°C. L'étape de cristallisation est suivie *in situ* au microscope optique. L'étape de recuit est opérée jusqu'à cristallisation complète de l'échantillon, déterminant ainsi le temps de cristallisation. Pour les échantillons n°2 et n°2 (T) le temps de cristallisation complète mesuré est de 52 min 48 sec et 20 min respectivement. Le temps de cristallisation est 2,5 fois plus long pour l'échantillon avec nanofils.

Des images au microscope optique ont été enregistrées sur une même zone de l'échantillon avec des intervalles de temps réguliers permettant de suivre l'évolution de la cristallisation durant le processus. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 5.16** pour l'échantillon témoin n°2 (T) et dans la **Figure 5.17** pour l'échantillon avec nanofils n°2.

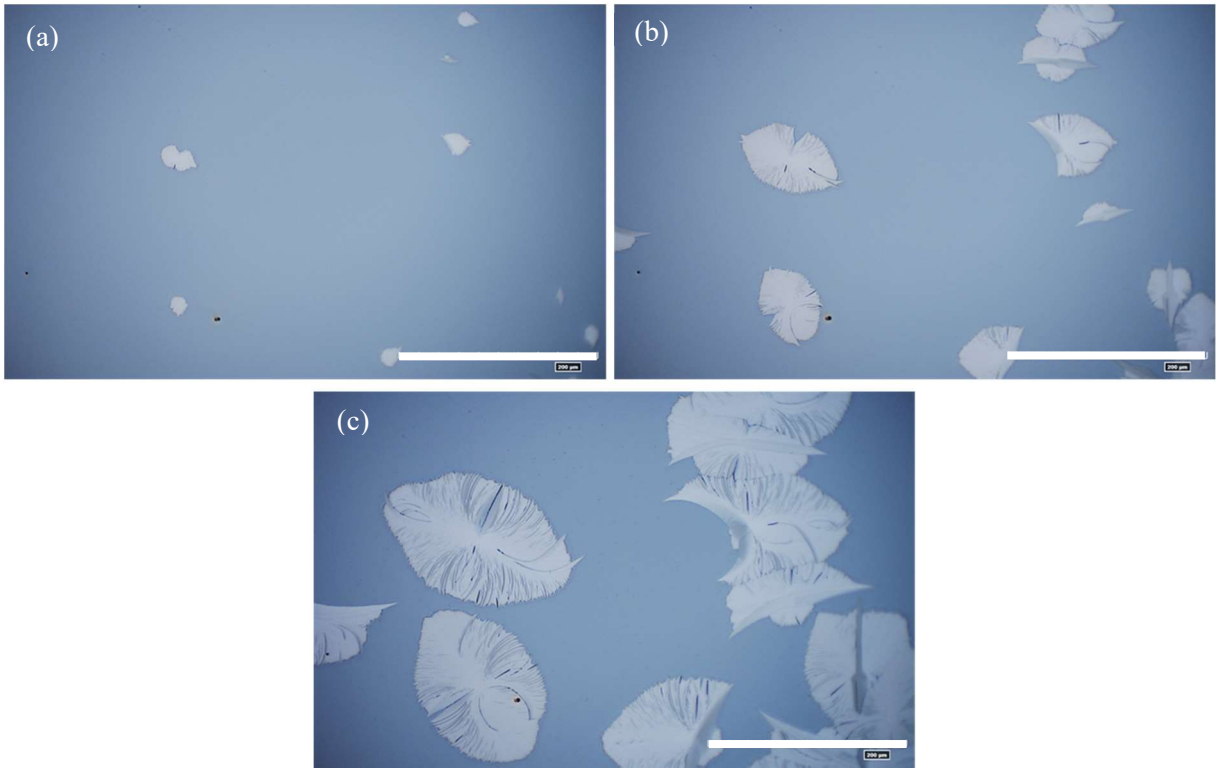


Figure 5.16 *: Images au microscope optique de l'échantillon témoin n°2 (T) après 3min (a), 7min (b), 13min (c) de recuit. Les barres d'échelles représentent 200µm.*

Sur la **Figure 5.16**, les images correspondent à 3min (**Figure 5.16 (a)**), 7 min **(Figure 5.16 (b))** et 13 min **(Figure 5.16 (c))** depuis le début du recuit.

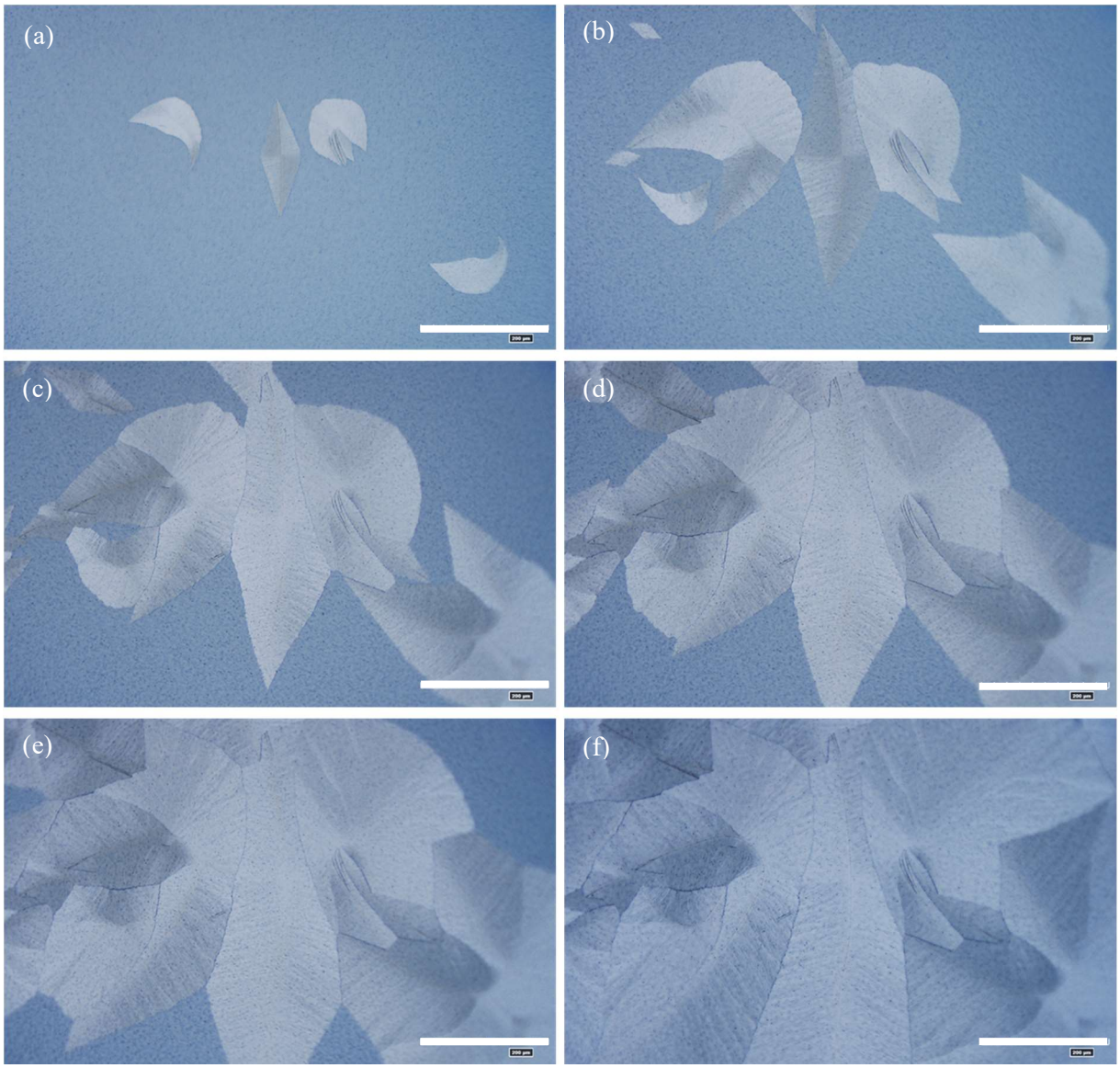


Figure 5.17 *: Images au microscope optique de l'échantillon nanofils n°2 après 5min (a), 10min (b), 15 min (c), 20min (d), 30min (e) et 50min (f) de recuit. Les barres d'échelles représentent 200µm.*

Sur la **Figure 5.17**, les images ont été obtenues 5min (**Figure 5.17 (a)**), 10 min **(Figure 5.17 (b))**, 15 min **(Figure 5.17 (c))**, 20 min (**Figure 5.17 (d)**), 30 min (**Figure 5.17 (e)**) et 50 min (**Figure 5.17 (f)**) après le début du recuit.

On peut ainsi observer que la cristallisation du Sb_2S_3 est hétérogène avec la croissance de cristallites ayant des formes et dimensions différentes entres les deux échantillons. De plus, leur vitesse de croissance ne sont pas les mêmes. En effet, pour l'échantillon témoin n°2 (T) de la **Figure 5.16**, la forme des cristallites est elliptique avec des « nervures » courbées partant du centre de nucléation jusqu'au bord de la cristallite. Ce phénomène est visible dans la **Figure 5.16 (c)**. Quant à l'échantillon avec nanofils n°2 de la **Figure 5.17**, les cristallites sont soit en losanges soit en arcs de cercles. Pour l'échantillon avec nanofils n°2, on observe une « nervure » centrale à partir de laquelle d'autres « nervures », plus fines, se dirigent vers le bord de la cristallite.

Sur la **Figure 5.17**, on peut observer différentes parties de cristallites contrastées due à la polarisation de la lumière. La polarisation de la lumière du microscope peut être réglée par son utilisateur. Cette variation de contraste par la modification de la polarisation témoigne de la cristallisation de l'échantillon. Entre la **Figure 5.17 (b)** et **Figure 5.17 (c)**, la polarisation a été modifiée, le contraste sur les mêmes cristallites a, lui aussi, changé. Ce Sb_2S_3 cristallisé est donc polycristallin. Les « nervures » sont des joints de grains à l'interface entre deux plans cristallins.

La **Figure 5.18** compare, après la cristallisation complète, l'échantillon témoin n°2 (T) (**Figure 5.18 (a)**) et l'échantillon avec nanofils n°2 (**Figure 5.18 (b)**). La structure des cristaux en surface des échantillons n'est pas identique. En effet, pour l'échantillon avec nanofil, les cristaux de Sb_2S_3 sont environ deux fois plus grands (surface moyenne de 0,13 mm² avec nanofils et de 0,05 mm² sans nanofils) et n'ont pas les mêmes formes. Il n'est pas simple d'interpréter l'origine de ces différences mais la présence de nanofils modifie la thermodynamique de cristallisation du Sb_2S_3.

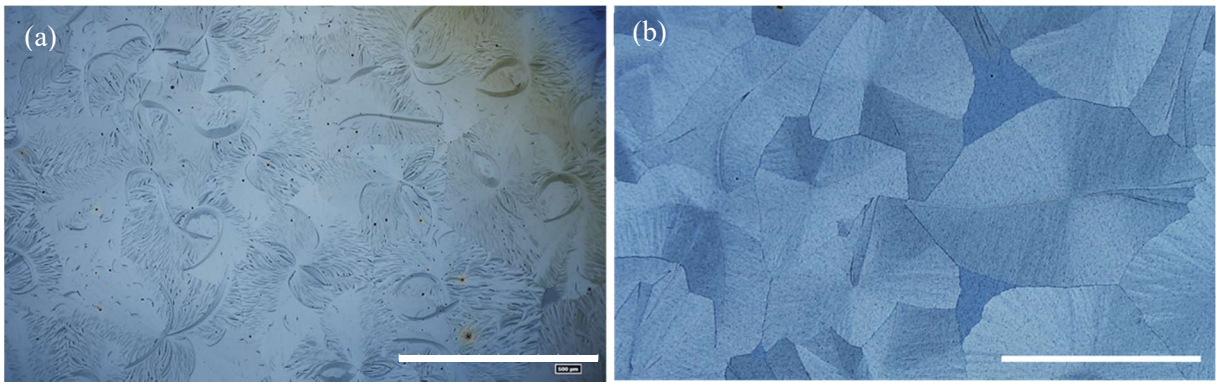


Figure 5.18 *: Images au microscope optique de l'échantillon témoin n°2 (T) (a) et de l'échantillon nanofils n°2 (b) après cristallisation complète à 270°C. Les barres d'échelles blanches représentent 500µm*

Cristallisation : échantillons n°3 et n°3 (T)

Les échantillons n°3 et n°3 (T) ont été recuits dans exactement les mêmes conditions que les échantillons n°2 et n°2 (T) mais sans dépôt de couche protectrice de PMMA. Pour les échantillons n°3 et n°3 (T) le temps de cristallisation complète mesuré est de 4 min 42 et 3 min 50 respectivement. La cristallisation est beaucoup plus rapide qu'avec la couche de PMMA et la différence entre les deux échantillons est plus faible.

Avec les mêmes objectifs de comparaison réalisés pour les échantillons précédents, des images obtenues au microscope optique sont présentées dans la **Figure 5.19** et **Figure 5.20** pour l'échantillon témoin n°3 (T) et dans la **Figure 5.21** et **Figure 5.22** pour l'échantillon n°3 avec nanofils.

La **Figure 5.19** présente les première secondes de cristallisations de l'échantillon n°3 (T) avec une image obtenue après 10 sec (**Figure 5.19 (a)**) et après 30 sec (**Figure 5.19 (b)**). En seulement quelques secondes, la cristallisation a commencé. De plus, des tâches noires commencent à se former en surface tandis que le centre de la première cristallite noircit (**Figure 5.19 (b)**).

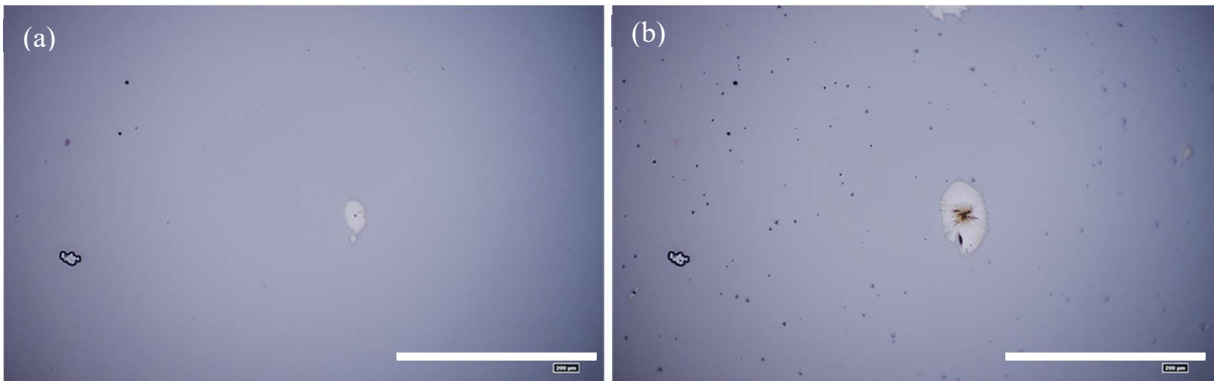


Figure 5.19 *: Images au microscope optique de l'échantillon témoin n°3 (T) après 10 sec (a), 30 sec (b). Les barres d'échelles représentent 200 µm.*

La **Figure 5.20** sont des images a plus grande échelle et ont été obtenues à 30 sec (**Figure 5.20 (a)**), 1 min **(Figure 5.20 (b))**, 2 min **(Figure 5.18 (c))** et 3 min 30 (**Figure 5.20 (d)**) après le début du recuit. Les tâches noires formées, dès les premières secondes de la cristallisation, deviennent des sites de nucléations pour la formation de nouvelles cristallites. Ces tâches noires, qui n'apparaissaient pas, avec le dépôt de PMMA, ont déjà été observées et sont liées à l'oxydation en surface de l'échantillon. De fait d'une oxydation importante de l'échantillon le nombre de cristallites est supérieur par rapport à l'échantillon n°2 (T) avec PMMA. Pour cette raison, les cristallites sont plus petites à la fin du processus de cristallisation complète.

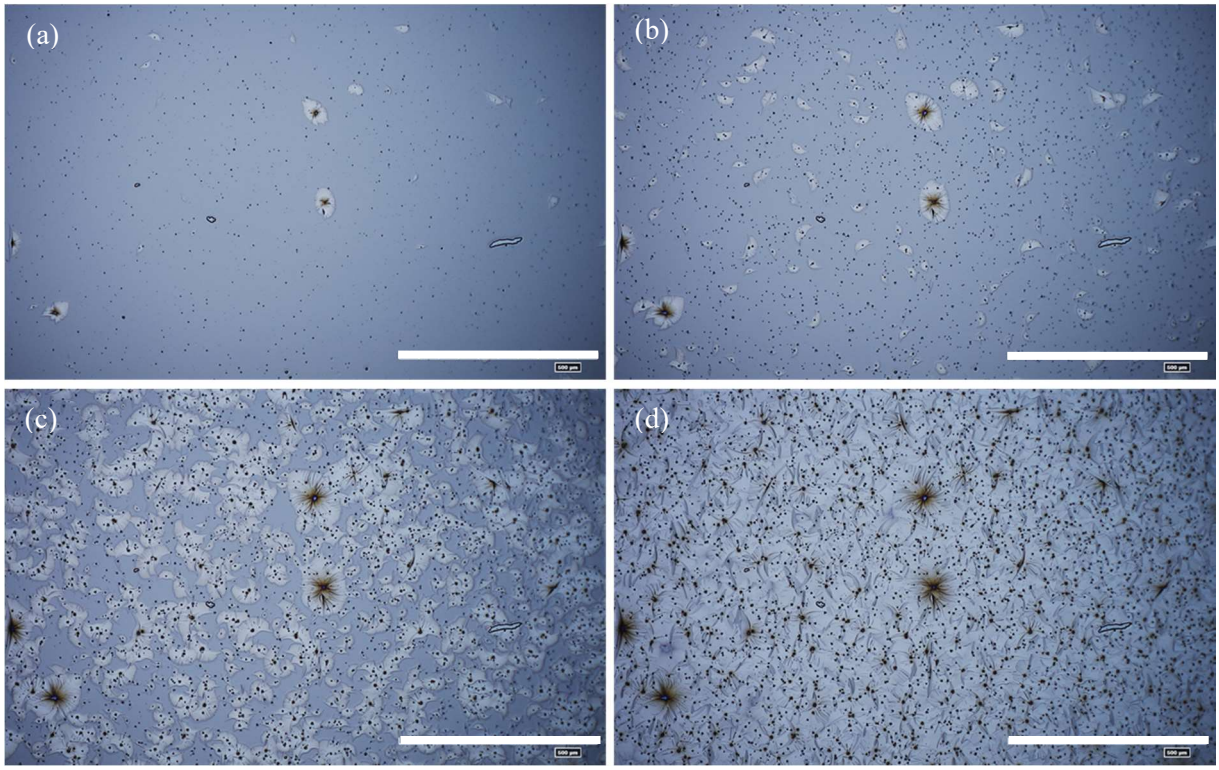


Figure 5.20 *: Images au microscope optique de l'échantillon témoin n°3 (T) après 30sec (a), 1min (b), 2min (c), 3min30 (d). Les barres d'échelles représentent 500µm.*

Pour l'échantillon n°3 avec nanofils, la **Figure 5.21** présente les premières secondes de cristallisations de l'échantillon après 10 sec (**Figure 5.21 (a)**) et après 30 sec (**Figure 5.21 (b)**).

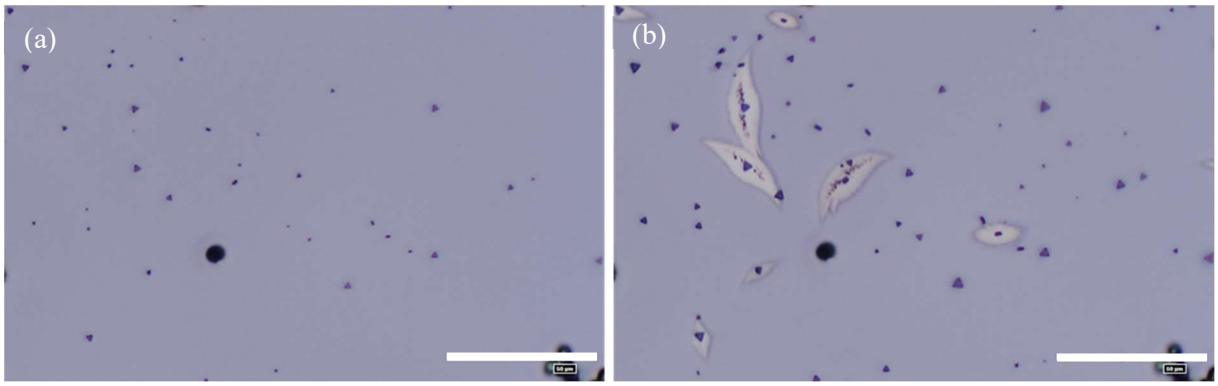


Figure 5.21 *: Images au microscope optique de l'échantillon nanofils n°3 après 10sec (a), 30sec (b). Les barres d'échelles représentent 50µm.*

Des sites de nucléations liés à l'oxydation sont aussi visibles et sont de forme triangulaire. Pour cet échantillon, l'oxydation se propage le long des « nervures ». Sur la **Figure 5.22**, les images ont été obtenues 30 sec (**Figure 5.22 (a)**), 1 min **(Figure 5.22 (b))**, 2 min **(Figure 5.22 (c))** et 4 min (**Figure 5.22 (d))** après le début du recuit. Tout comme l'échantillon sans nanofils, le nombre de cristallites est plus important et leur taille inférieure sans PMMA à cause de l'oxydation de surface. L'échantillon s'oxyde plus avec les nanofils avec une propagation de l'oxydation le long des « nervures » centrales, en arc de cercle (**Figure 5.22 (d)**).

Les cristaux oxydés en surface sont étudiés dans l'équipe afin de déterminer leur composition chimique. Des images MEB de ces cristaux ont été obtenues, sur l'échantillon n°3, et sont présentées dans la **Figure 5.23**.

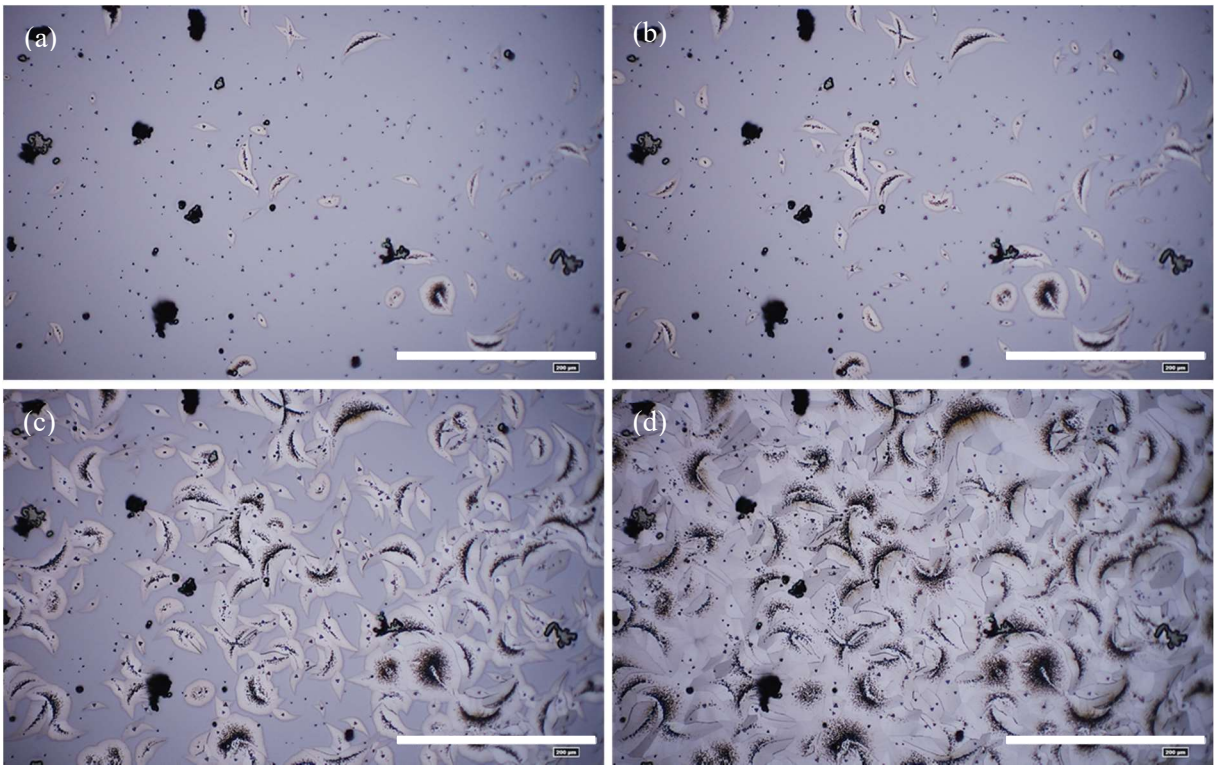


Figure 5.22 *: Images au microscope optique de l'échantillon nanofils n°3 après 30sec (a), 1min (b), 2min (c), 4min (d). Les barres d'échelles représentent 200µm.*

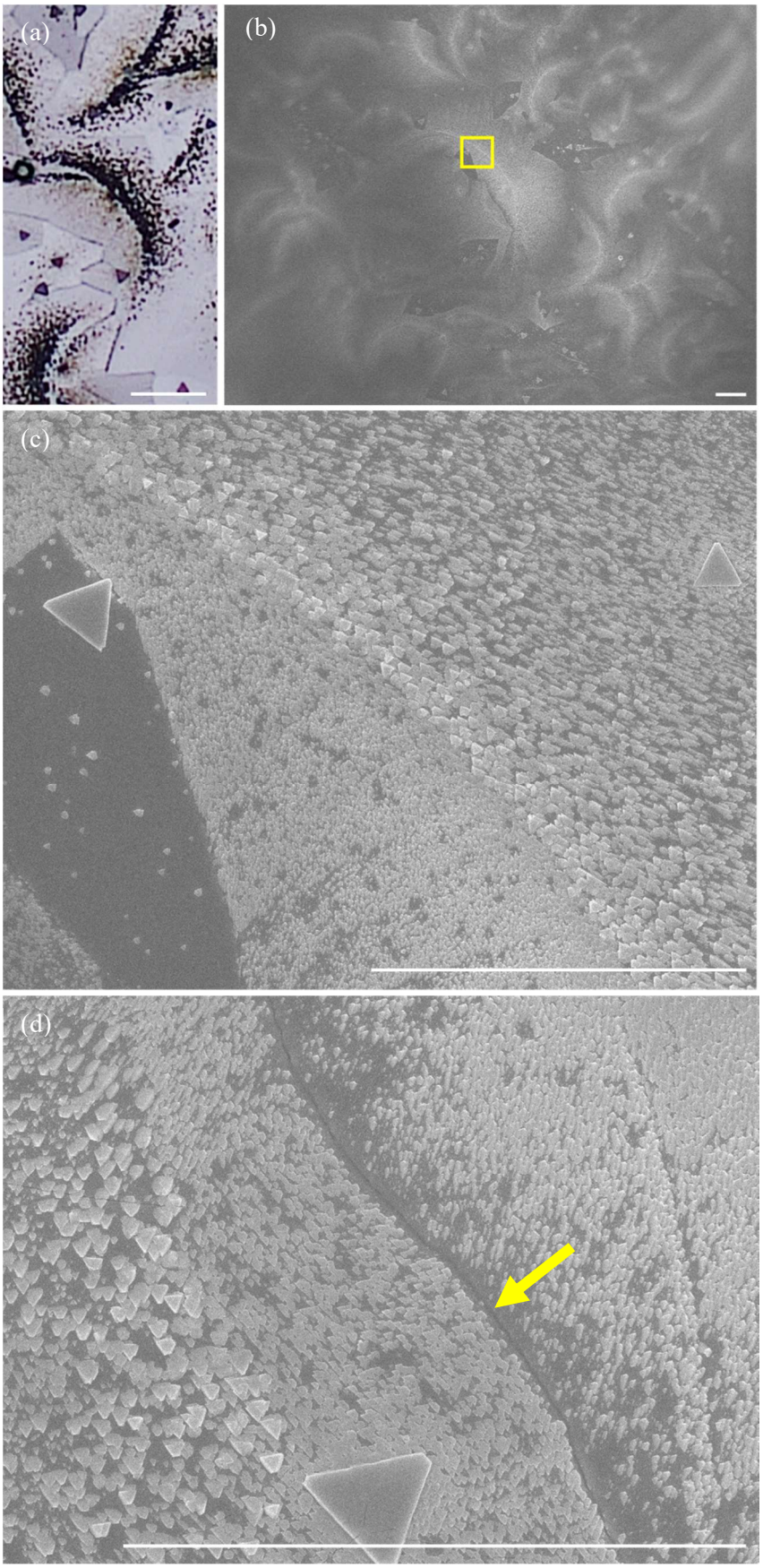


Figure 5.23 *: Image optique d'une zone d'intérêt (a). Image MEB de la zone d'intérêt (b), grossissement de l'encadré jaune (c)et joint de grain (d). La barre d'échelle blanche représente 20µm.*

Le type de zones observé au microscope optique (**Figure 5.23 (a)**) est identifiable au MEB (**Figure 5.23 (b)**). L'ensemble des tâches et points noirs sont en réalités des cristaux d'oxydations triangulaires plus petits et très rapprochés les uns des autres. Au MEB, il est aussi possible d'observer des joints de grain (flèche jaune) entre deux cristallites ce qui signifie que l'échantillon est cristallisé (**Figure 5.23 (d)**). Les cristaux d'oxydation semblent s'orienter en fonction de l'orientation des plans cristallins de Sb_2S_3 sous leur surface.

Les nanofils visibles sur l'échantillon n°4 amorphe (**Figure 5.15**), ne sont plus visibles sur l'échantillon n°3 cristallisé. Comme pour les observations faites dans la **Partie 5.3.2.2**, **Figure 5.9**, après la cristallisation, la goutte de Sb_2S_3 n'est plus présente sur la partie supérieure des nanofils et l'espace entre les nanofils et le Sb_2S_3 est comblé par la goutte. Dans ce cas, l'épaisseur de Sb_2S_3 déposée étant supérieure à la longueur des nanofils, ces derniers se retrouvent complètement encapsulés. Pour confirmer cette hypothèse, des images sur une coupe transversale de l'échantillon permettraient d'observer le comportement du Sb_2S_3 sur les facettes des nanofils.

La **Figure 5.24** compare, après la cristallisation complète, l'échantillon témoin n°3 (T) (**Figure 5.24 (a)**) et l'échantillon avec nanofils n°3 (**Figure 5.24 (b)**). Comme pour la cristallisation avec PMMA, la structure des cristaux en surface des échantillons n'est pas identique. Il y a plus de cristallites sur l'échantillon témoin et leurs surfaces sont aussi environ deux fois plus grandes (surface moyenne de 1047 µm² pour l'échantillon avec nanofils et de 431 µm² sans nanofils) et n'ont pas les mêmes formes.

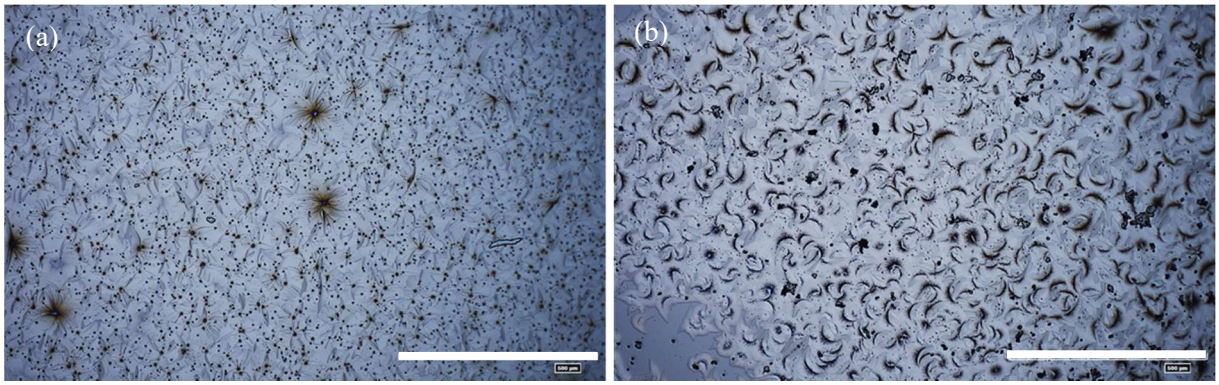


Figure 5.24 *: Images au microscope optique de l'échantillon témoin n°3 (T) (a) et de l'échantillon nanofils n°3 (b) après cristallisation quasi-complète à 270°C. Les barres d'échelles blanches représentent 500µm.*

<u>*Conclusion sur la cristallisation*</u>

Les mesures réalisées sont présentées dans le **Tableau 5.1** récapitulatif suivant :

Conditions et n° échantillons			Temps cristallisation complète	Surface moyenne cristallites
Avec PMMA	Avec nanofils	n°2	52 min 48 sec	0,13 mm²
	Sans nanofils	n°2 (T)	20 min	0,05 mm²
Sans PMMA	Avec nanofils	n°3	4 min 42 sec	1047 µm²
	Sans nanofils	n°3 (T)	3 min 50 sec	431 µm²

Tableau 5.1 *: Tableau récapitulatif des conditions de cristallisation et données mesurées pour les échantillons n°2, n°2 (T), n°3 et n°3 (T).*

Un temps de cristallisation plus long est nécessaire avec le dépôt de PMMA et lorsque les deux échantillons sont dans les mêmes conditions, le recuit est plus long avec les nanofils. Les nanofils

modifient l'environnement, ralentissant la propagation de la cristallisation du Sb_2S_3 mais cette hypothèse devra être étudiée en perspective. Des images MET de cristallisation *in situ* permettrait d'observer cela.

De plus, la surface moyenne des cristallites est plus faible lorsque le temps de cristallisation est plus court. Pour recouvrir l'intégralité de l'échantillon une surface faible de cristallites induira un plus grand nombre de ces dernières. De manière générale, la cristallisation commencera sur un site de nucléation qui peut être un défaut dans l'échantillon. La présence de nanofils encapsulés a un effet non-négligeable sur la cristallisation en surface du Sb_2S_3 notamment sur la forme et les dimensions des cristallites. Sans nanofils, la nucléation et la cristallisation se forme à partir d'un défaut ponctuel et se propage de manière elliptique. Avec les nanofils encapsulés, une « nervure » se forme et la cristallisation se propage à partir de cette dernière. Dans les conditions sans la couche de PMMA, la cristallisation démarre sur des sites de nucléations générées par l'oxydation de surface ce qui explique le plus grand nombre de cristallites. Avec la couche de PMMA, il aurait été anticipable que les nanofils seraient une source de défauts pour la cristallisation du Sb_2S_3, pourtant l'effet inverse est observé. L'observation de l'évolution de la cristallisation en profondeur de la couche de Sb_2S_3, où les nanofils sont encapsulés, modifierait les résultats et mesures obtenus. La **Partie 5.4.3** va s'intéresser aux propriétés structurelles à l'intérieur de l'échantillon n° 3 à nanofils sans PMMA avec des caractérisations MET sur une coupe transversale de l'échantillon.

5.4.4 - Propriétés structurelles de l'interaction nanofils et Sb_2S_3

5.4.4.1 - Préparation de la lame MET

Pour réaliser différentes caractérisations structurelles, de l'échantillon n°3, une coupe transversale est réalisée avec une sonde ionique focalisée (*Focused ion beam : FIB*). Cette technique permet de couper l'échantillon à l'aide d'ions. La **Figure 5.25** suivante présente les images MEB avant (**Figure 5.25 (a)**) et après le début de la découpe FIB (**Figure 5.25 (b)**).

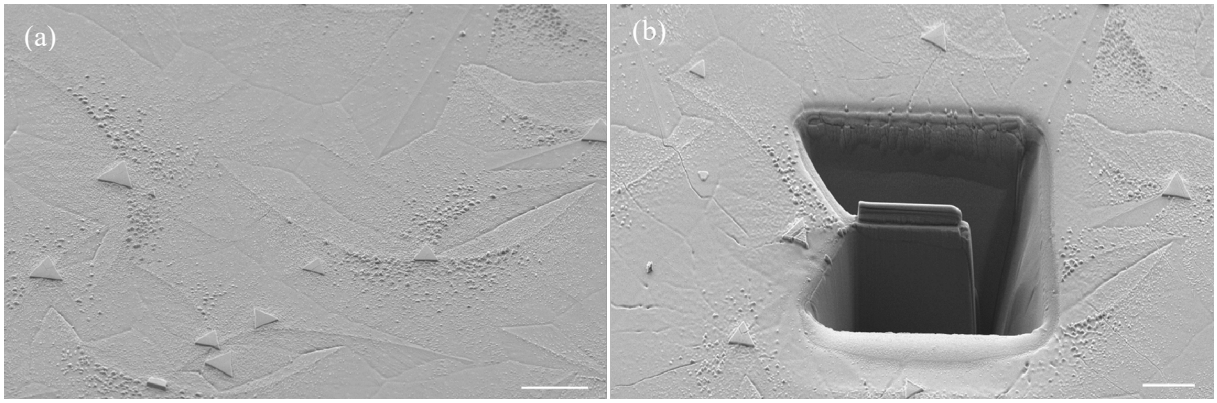


Figure 5.25 *: Images MEB de l'échantillon n°3 avant (a) et après (b) découpe au FIB. Les barres d'échelles blanches représentent 10µm.*

Sur ces images MEB, on observe la surface oxydée de l'échantillon n°3 avec des cristaux d'oxydations mais aussi les cristaux de Sb_2S_3. L'échantillon est ensuite fixé avec du carbone à une aiguille métallique (**Figure 5.26 (a)**) afin de pouvoir le déplacer et le fixer sur un support appelé grille

MET. Afin que la caractérisation MET soit possible, la lame FIB doit être affinée à une épaisseur inférieure à 100 nm (**Figure 5.26 (b)**).

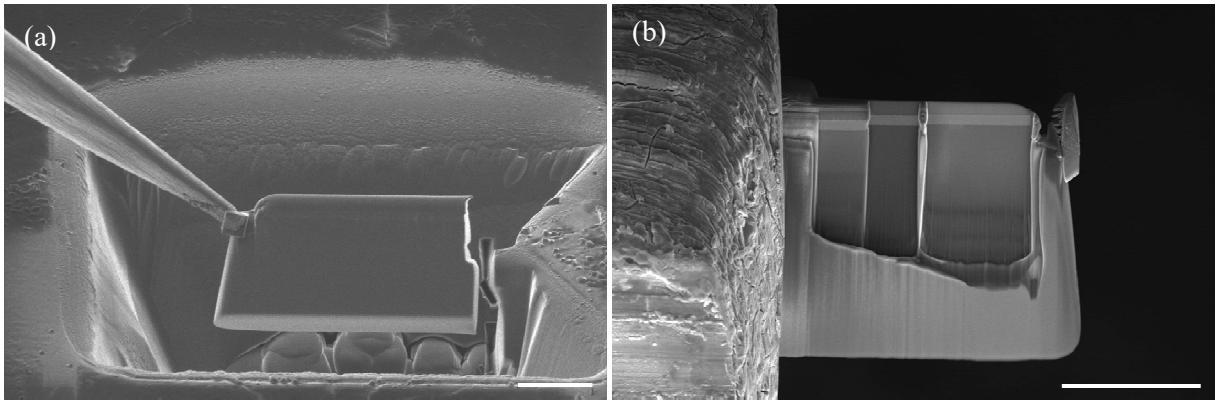


Figure 5.26 *: Images MEB de la lame de l'échantillon n°3 fixé sur une aiguille métallique (a). Lame fixée sur grille TEM et affinée (b). Les barres d'échelles blanches représentent 10µm.*

L'étape d'affinage de l'échantillon est relativement complexe car les nanofils peuvent être endommagés car leur diamètre est de 75 nm. La vitesse d'affinage est donc relativement lente permettant de l'interrompre par l'utilisateur dès qu'un nanofil est repéré.

Afin d'avoir un maximum de nanofils pour le MET, nous avons réalisé trois fenêtres numérotées F1, F2 et F3 (**Figure 5.27**). Sur la **Figure 5.27**, l'échantillon est vu de profil après affinage. On peut notamment observer la membrane de Sb_2S_3 d'une épaisseur de 650 nm. Sur cette figure, on peut aussi voir deux nanofils, en F1 et en F3, mis en évidence à l'aide de rectangles rouges. On peut aussi

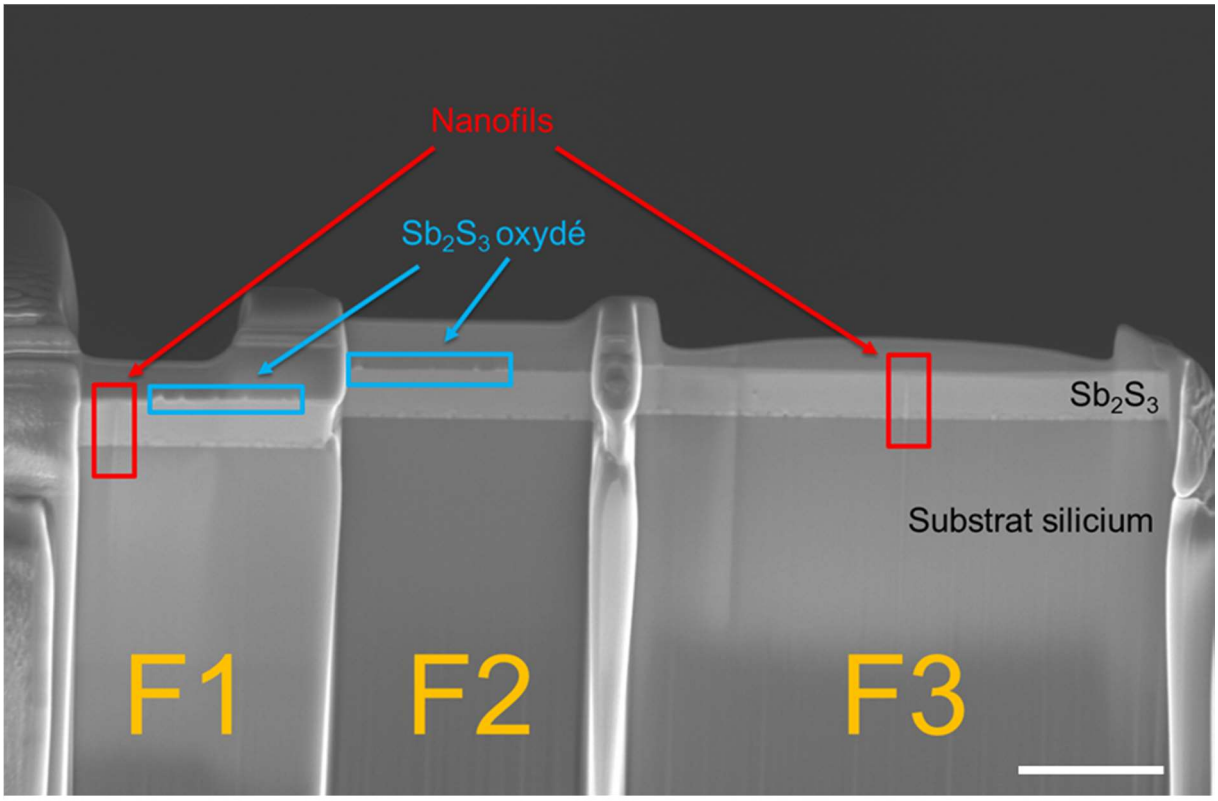


Figure 5.27 *: Image MEB de l'échantillon n°3 où l'on peut observer deux nanofils (rectangles rouges) dans F1 et F3 et du* Sb_2S_3 *oxydé 2D (rectangles bleus) dans F1 et F2. La barre d'échelle blanche représente 2µm.*

remarquer, notamment dans les fenêtres F1 et F2, du Sb_2S_3 oxydé 2D, mis en évidence dans des rectangles bleus.

Dans le but de vérifier l'état, la qualité et présence de nanofils sur la lame MET sans l'endommager, nous avons obtenus des images avec un MET Jeol JEM2100 (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.2.1**).

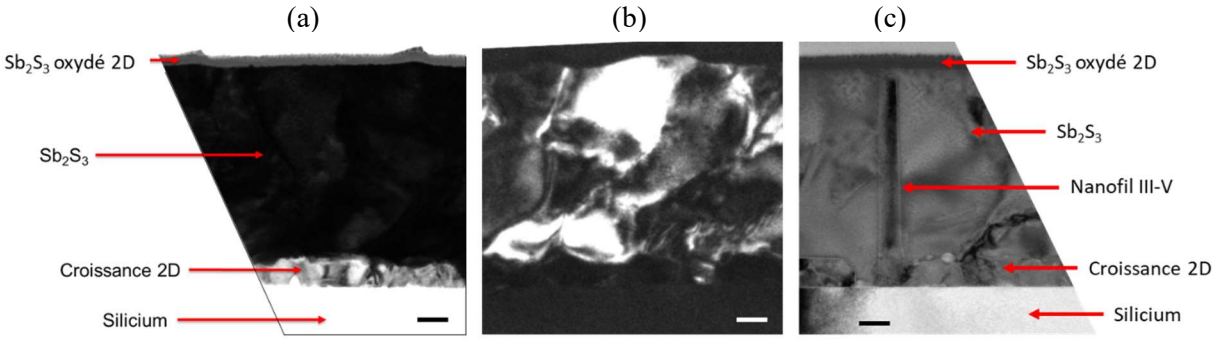


Figure 5.28 *: Images MET de F2 en champ sombre selon la direction crsitallogrpahqiue du substrat (a), selon une direction cristallographie du* Sb_2S_3 *(b). Image MET de F3 du nanofil encapsulé dans du* Sb_2S_3 *après cristallisation (c). Les barres d'échelles blanches et noires représentent 100nm.*

Afin de calibrer le MET, sans endommager les nanofils, des images dans F2 ont été réalisées (**Figure 5.28 (a)** et **(b)**). Avec ces données, on peut s'intéresser à la cristallisation du Sb_2S_3. Pour cela, nous avons réalisé des images en champ sombre suivant différents axes cristallographiques permettant de sélectionner une direction cristallographique d'observation. La **Figure 5.28 (a)** est une image obtenue en champ sombre selon l'orientation cristallographique du substrat. De ce fait, le substrat apparaît blanc, la croissance 2D est visible et claire car son dépôt a été réalisé par épitaxie. Ainsi, si on sélectionne une direction cristallographique du Sb_2S_3, on obtient l'image de la **Figure 5.28 (b)**. Avec cette manipulation, le Sb_2S_3 est visible en niveau de gris tandis que le substrat et la croissance 2D ne sont plus visibles. Le matériau est polycristallin comme observé dans la **Partie 5.4.2**. Le Sb_2S_3 est cristallisé sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche. La couche 2D oxydée en surface est amorphe (**Figure 5.28 (a)**).

La **Figure 5.28 (c)**, est une image MET de F3 à l'endroit où est localisé un nanofil. Sur cette image est pointé à l'aide de flèches des zones d'intérêts. On peut notamment voir le substrat de silicium, le nanofil de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP, la croissance 2D III-V mais aussi la membrane de Sb_2S_3. Le nanofil est complètement encapsulé dans la membrane de Sb_2S_3. Des résultats et observations identiques peuvent être faits pour le nanofil de F1.

La présence de nanofils et la cristallinité du Sb_2S_3 ont pu être confirmé sur ces images MET. L'échantillon va être caractérisé avec de l'imagerie STEM à la résolution atomique et avec mode d'analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX).

5.4.4.2 - Images de microscopie électronique à transmission à balayage couplé au mode EDX

Le microscope utilisé pour cette partie est un JEOL-ARM200F NeoARM (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.2.1**). Le microscope fonctionne à 200 kV et est situé dans les installations du Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (CLYM).

Nous avons réalisé des images STEM de la fenêtre F1 de la lame TEM. Une image du nanofil de cette fenêtre est présentée dans la **Figure 5.29**. On peut y observer, avec une meilleure résolution, le substrat de Si, la croissance 2D à la surface sur substrat, le nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP (à noter que le cœur et la coquille sont distinguables en contraste), la membrane de Sb_2S_3 cristallisée et la couche oxydée de Sb_2S_3 en surface. En plus de cela, les joints de grains du Sb_2S_3 polycristallin sont visibles (flèches jaunes).

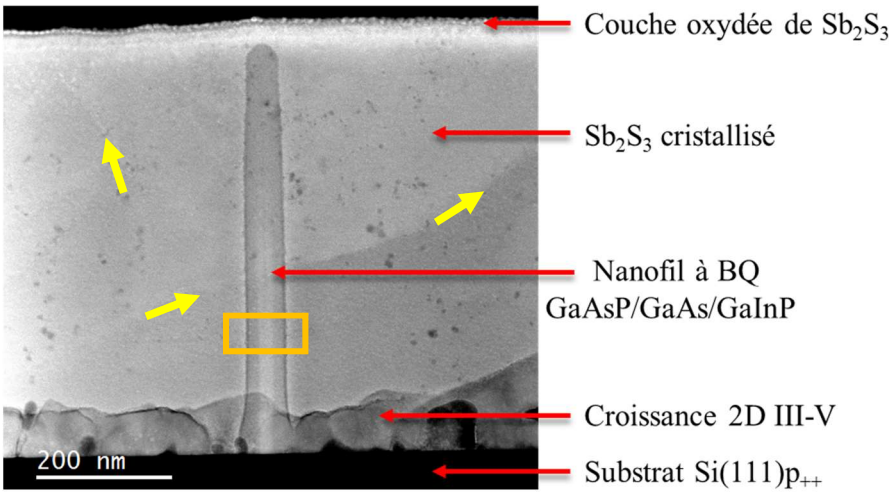


Figure 5.29 *: Image STEM de F1 d'un nanofil encapsulé dans du* Sb_2S_3*. La barre d'échelle blanche représente 200 nm.*

De plus, une analyse avec le mode EDX a été réalisée sur une zone de cet échantillon (délimité par le rectangle orange sur la **Figure 5.29**). Comme présenté dans le **Chapitre 2**, **Partie 2.3.2.1**, **Figure 2.14**, le spectre de raies obtenues permet de connaître la composition et la quantité des éléments chimiques. L'image de la zone étudiée est présentée dans la **Figure 5.30 (a)**. À chaque pixel de l'image est associé un spectre EDX et le spectre de la **Figure 5.30 (b)** est obtenu à partir de l'ensemble des pixels de l'image. De plus, il est possible de réaliser un filtre en énergie permettant de coloriser l'image en fonction de l'élément chimique que l'on souhaite observer. Dans la **Figure 5.30 (c)**, le filtre en énergie sélectionné est le Sb (correspondant à la gamme d'énergie surlignée en bleue sur le spectre de la **Figure 5.30 (b)**). On peut faire de même pour le S (**Figure 5.30 (d)**) et pour l'O (**Figure 5.30 (e)**). Deux remarques peuvent être faites : le nanofils est oxydé en surface car on voit une présence plus importante de l'O à la surface du nanofil (**Figure 5.30 (e)**). Cette couche s'est déposée lors du transfert à l'air de la MBE au bâti de dépôt pour le dépôt de Sb_2S_3. Cela confirme l'importance du dépôt d'une couche de passivation pour protéger la zone optiquement active du nanofil. La deuxième remarque est qu'il y a du Sb_2S_3 devant ce nanofil et cela est visible sur la **Figure 5.30 (c)** et **(d)**. Cela signifie que la lame FIB n'est pas assez fine, ne permettant pas la résolution atomique sur le nanofil car ce dernier n'est pas en surface.

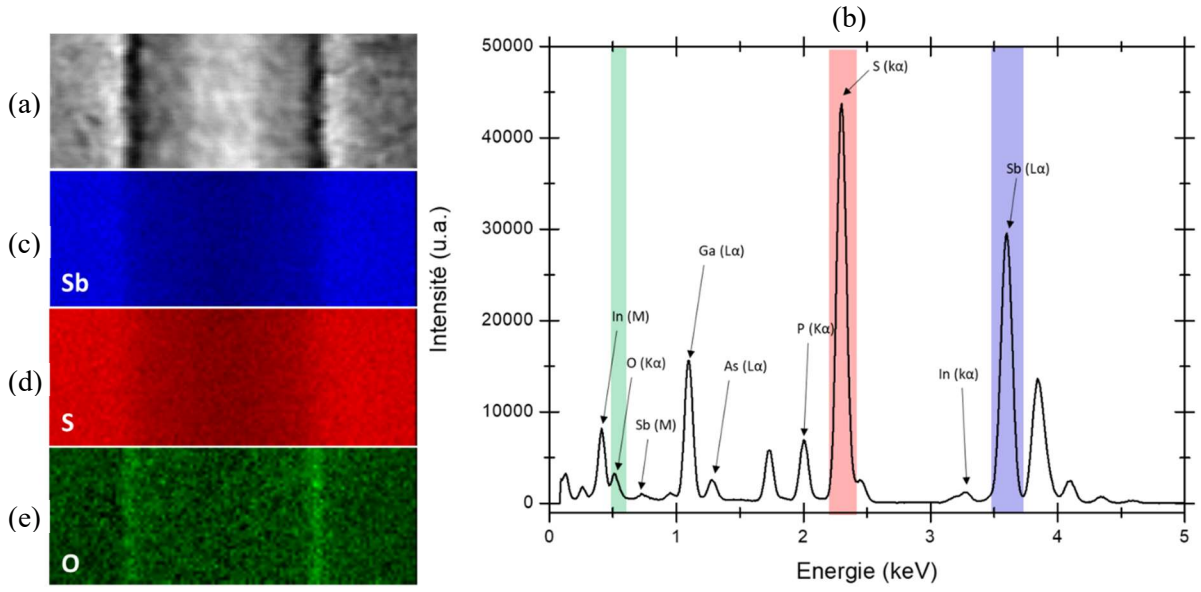


Figure 5.30 *: Image de la zone analysée par EDX (a). Spectre EDX de cette zone avec annotation de correspondance des pics (b). Images colorisé en intensité à partir d'un filtre en élément chimique de Sb (c), S (d) et O (e).*

À partir de ces données, des courbes d'intensité de chaque élément chimiques peuvent être tracés sur l'ensemble des pixels des images. Ces données sont classées dans une matrice dont le nombre de colonnes correspond au nombre de pixels horizontaux et le nombre de lignes au nombre de pixels verticaux. De par les symétries des images, en moyennant les intensités des lignes d'une colonne, un profil d'intensité horizontal de gauche à droite des images peut être obtenu et ce résultat est présenté dans la **Figure 5.31**. Sur cette figure, les intensités des éléments S (courbe rouge), Sb (courbe bleue) et O (courbe verte) sont représentées. On peut observer une plus forte intensité de Sb que de S, avec rapport S/Sb de 4/3 au lieu de 3/2, la stœchiométrie du Sb_2S_3. Ceci est expliqué par les données bruitées et des données ne prenant pas en compte l'ensemble des intensités du spectre EDX de chaque élément. Une analyse plus complexe et couteuse en temps permettrait d'obtenir des mesures plus quantitatives et plus précises des mesures d'intensités de chaque élément. De plus, sur la **Figure 5.31**, les rectangles verts montrent où l'intensité de l'O est la plus élevée, correspondant aux bords du nanofil. Entre les deux rectangles, l'intensité de Sb et S diminue car l'épaisseur de Sb_2S_3 est plus fine par la présence du nanofil.

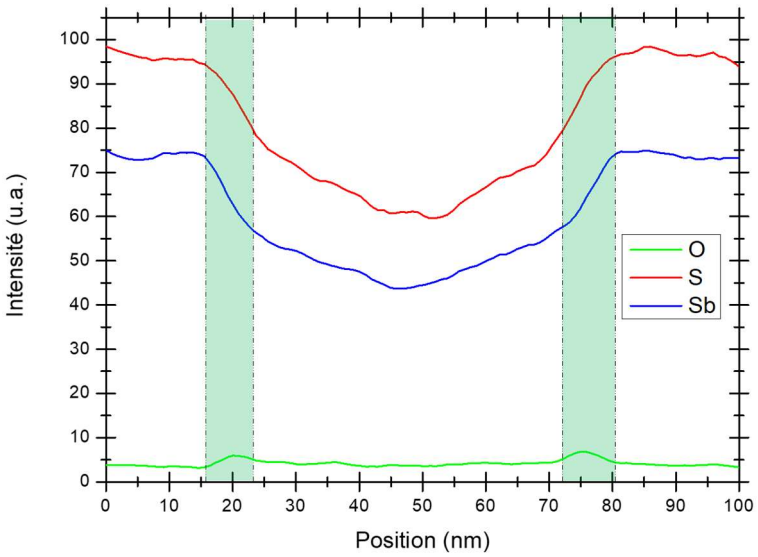


Figure 5.31 *: Profil d'intensité horizontal des éléments S (courbe rouge), Sb (courbe bleue) et O (courbe verte).*

Une étude similaire mais complémentaire peut être réalisé avec les éléments chimique du nanofil de $GaAs_{0,6}P_{0,4}$/GaAs(BQ)/ $Ga_{0,7}In_{0,3}P$ sur la même zone d'étude. Ainsi les courbes d'intensités des éléments chimiques et les images colorisées des filtres en énergie sont présentés dans la **Figure 5.32**. Sur la **Figure 5.32 (a)** des profils d'intensités du Ga (courbe bleue), As (courbe rose), In (courbe jaune), P (courbe rouge) et O (courbe verte) sont représentés la position du cœur du nanofil (rectangle orange), de la coquille (rectangles bleus). Ces données sont issues des filtres en énergies de la composition du nanofils : As (**Figure 5.32 (b)**), Ga (**Figure 5.32 (c)**), P (**Figure 5.32 (d)**) et In (**Figure 5.32 (e)**).

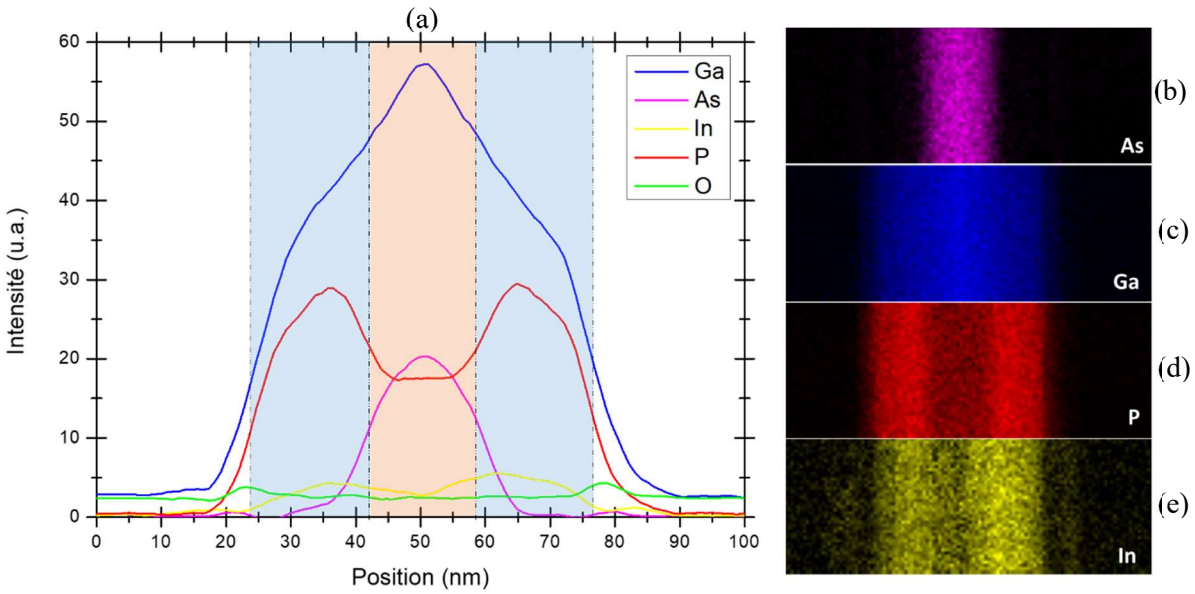


Figure 5.32 *: Profil d'intensité horizontal des éléments Ga (courbe bleue), As (courbe rose), In (courbe jaune), P (courbe roue) et O (courbe verte) (a). Images colorisées en intensité à partir d'un filtre en élément chimique d'As (b), Ga (c), P(d) et In (e).*

On peut observer avec ces filtres, l'hétérostructure cœur/coquille du nanofil avec un cœur de $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ et une coquille de $Ga_{0,7}In_{0,3}P$. La mesure des intensités est obtenue à travers le Sb_2S_3 et la totalité du nanofil. Cela signifie, de par les symétries de la géométrie nanofil, que la coquille est aussi devant le cœur du nanofil et donc sur la **Figure 5.32 (a)**, la variation d'intensité prend en compte la totalité des éléments chimiques à travers le nanofil et ainsi, n'est pas composée de fonctions créneaux aux transitions Sb_2S_3-coquille et coquille-cœur. De ce fait, même s'il n'y a pas de présence d'In dans le cœur, un signal bruité de faible intensité peut être mesuré devant la zone du cœur (**Figure 5.32 (e)**). Pour un élément présent dans le cœur et dans la coquille, comme le Ga, la mesure d'intensité au cœur est complexe à interpréter car elle comprend aussi celle de la coquille. De plus, même si la vitesse de dépôts de Ga est de 0,75 MC/s dans le cœur et la coquille, la présence d'In dans la coquille, qui remplace le Ga sur 30% des sites d'absorptions, est aussi une raison d'une plus faible d'intensité de Ga dans la coquille que dans le cœur avec, respectivement, une intensité de 40 et 57. Avec les courbes d'intensités, on peut retrouver le ratio des éléments cohérent avec ce qui était anticipé (par exemple, il y a plus d'As dans le cœur que de P avec, respectivement, une intensité de 20,3 et 17,5). Mais tout comme pour le Sb_2S_3, ces résultats ne permettent pas de mesurer la stœchiométrie exacte. On peut observer la présence d'As en très faible quantité en surface du nanofil. Cela pourrait provenir d'un dépôt inattendu des résidus d'As après la croissance des nanofils à température ambiante ou d'une migration d'As à travers la coquille de GaInP. Dans les deux cas, cette présence reste à clarifier.

Ces images MET ainsi que les analyses EDX ont pu montrer la bonne encapsulation sur l'entièreté du nanofil dans du Sb_2S_3. D'autres analyses sur ce nanofil et sur le second présent en F3 sur la lame FIB n'ont pas permis d'observer la boîte quantique de GaAs par EDX et ce, malgré les tests de mesures de variation d'intensité d'As et de P dans l'axe de croissance axial du cœur du nanofil. Le recouvrement de la boîte quantique par la coquille de GaInP et le Sb_2S_3 en sont sûrement la raison. Faire une lame FIB plus fine et un cœur de plus gros diamètre permettrait de couper plus aisément pour avoir la boîte quantique en surface de la lame lors de la coupe transverse ainsi que d'obtenir des résultats plus quantitatifs sur les variations de compositions chimiques dans le nanofil. Des études en perspective sur ces conclusions sont en cours d'investigations, cela permettrait aussi de réaliser des images à la résolution atomique à l'interface nanofil/ Sb_2S_3 afin d'approfondir les connaissances de cette interaction.

Pour la suite de cette partie, nous allons nous intéresser uniquement au Sb_2S_3 et plus particulièrement à son état cristallin. La **Figure 5.33 (a)** est une image MET dans F2 où l'on peut voir la surface du Sb_2S_3. Proche de la surface, on peut observer trois parties distinctes : phase cristallisée du Sb_2S_3, une phase amorphe et l'oxydation de surface, avec une coupe transversale des cristaux observés dans la **Figure 5.23**. Nous avons réalisé une analyse EDX de la composition en Sb (**Figure 5.33 (c)**), en O (**Figure 5.33 (d)**) et S (**Figure 5.33 (e)**) dans la zone délimitée par le rectangle vert (**Figure 5.33 (a)**). La **Figure 5.33 (b)** est une image colorisée à partir des éléments étudiés (bleu pour Sb, vert pour O et rouge pour S) et la flèche jaune est le profil à partir duquel est obtenu le graphique de la variation d'intensité des éléments S (courbe rouge), Sb (courbe bleue) et (courbe verte) (**Figure 5.33 (f)**).

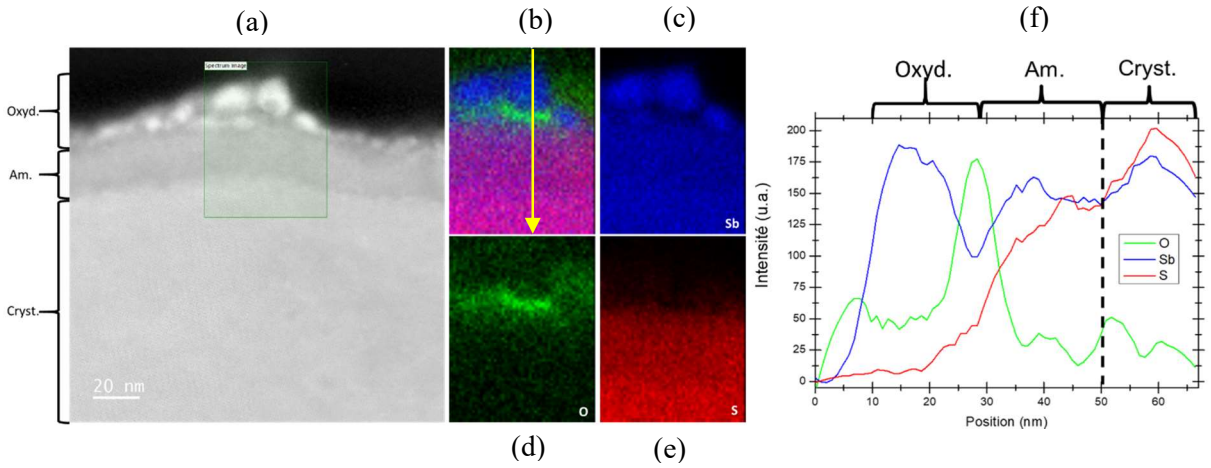


Figure 5.33 *: Image MET à la surface de* Sb_2S_3 *dans F2 et zone d'analyse EDX (rectangle vert) (a). Images colorisées de l'ensemble des éléments (b) à partir des filtres en éléments chimique de Sb (c), O (d) et S (e). Profil d'intensité vertical des éléments O (courbe verte), Sb (courbe bleue) et S (courbe rouge) (f).*

Avec la **Figure 5.33**, on peut remarquer que les cristaux oxydés en surface de l'échantillon sont uniquement composés de Sb et O. Lors du recuit de l'échantillon, le S s'est évaporé formant ainsi du Sb_2O_3 en surface. Cette évaporation s'est faite en profondeur, sur une épaisseur d'environ 20 nm depuis la surface (**Figure 5.33 (f)**). Cette couche de l'échantillon est restée amorphe car l'évaporation du S ne permet la cristallisation du Sb_2S_3. Cette observation peut être faite sur toute les surfaces étudiées au MET. Sur la **Figure 5.33 (f)**, à 50 nm, la quantité de S devient supérieure à celle du Sb et correspond à la transition de l'état amorphe à l'état cristallisé du Sb_2S_3.

Avec ces données, nous pouvons confirmer que les cristaux observés au microscope optique, au MEB et MET sont des cristaux liés à l'oxydation du Sb. Des études supplémentaires au microscope électronique en transmission à balayage permettraient de déterminer le type de cristallinité (nanocristalisé (constitué de grains nanométrique) ou cristaux dans une matrice amorphe) à partir de la diffraction d'électrons.

Il a été observé la cristallisation de la couche amorphe lors de l'acquisition d'image MET. Les images de la cristallisation sont présentées dans la **Figure 5.34**. Le temps d'acquisition de la **Figure 5.34 (a)** est de 1 min 30 permettant d'identifier les positions des couches amorphes et cristallines dont la délimitation est marquée par la ligne rouge. L'acquisition pendant 6 min de la **Figure 5.34 (b)** à permis au faisceau d'électron de haute énergie (200 kV) de cristalliser une partie de la couche amorphe. Enfin une dernière acquisition de 1 min 30 (**Figure 5.34 (c)**) permet de comparer le résultat final avec l'image initiale. La délimitation rouge entre l'état amorphe et l'état cristallisé permet de rendre compte de l'évolution de la cristallisation *in situ*. Du fait du décalage spatial entre chaque image, un cristal d'oxyde en surface a été entouré en vert. Sur la **Figure 5.34 (a)**, le rectangle bleu permet de délimiter une zone dont la hauteur est l'épaisseur de la couche amorphe (20 nm). Ce rectangle bleu est positionné exactement au même endroit de l'échantillon sur les **Figure 5.34 (b)** et **(c)**. Sur **la Figure 5.34 (c)**, on peut observer que quasiment l'entièreté de la couche amorphe est cristallisée dans le rectangle bleu

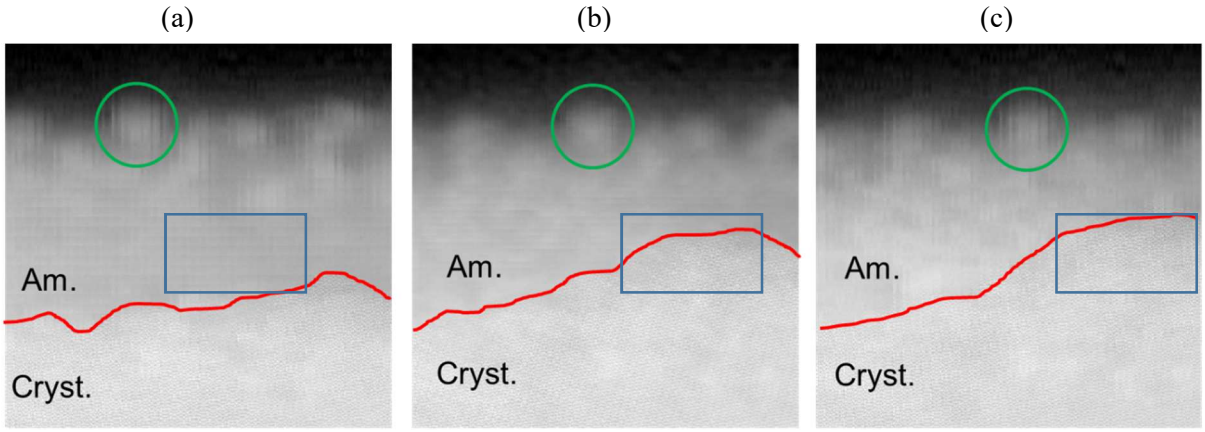


Figure 5.34 *: Images MET de cristallisation in situ de la couche amorphe à trois instant : au début (a), pendant (b) et après (c).*

Les dernières images acquises sur cet échantillon ont été faites avec la résolution atomique du microscope sur du Sb_2S_3 cristallisé. Les images obtenues sont présentées dans la **Figure 5.35**. Sur la **Figure 5.35 (a)**, l'image à la résolution atomique permet de confirmer que le Sb_2S_3 est cristallisé, il est possible de réaliser une superposition du modèle atomique, le rectangle rouge permet de mieux visualiser cela. Les atomes de Sb sont en bleu et les atomes de S sont en rouges. À partir du modèle utilisé, le Sb_2S_3 cristallise donc dans une structure cristalline orthorhombique [Steinmann, 2015] dans le groupe d'espace Pnma [Cai, 2020]. Les paramètres utilisés pour la superposition sont : a = 11,20 Å, b = 11,28 Å et = 3,83 Å, ces paramètres approximés à partir de ceux de la littérature [Kyono, 2004]. Le plan atomique observé au MET est donc un plan (001). L'intensité dans les images obtenues étant proportionnelle à Z^2, où Z correspond au numéro atomique de l'atome, les atomes de Sb, plus lourd, sont plus visibles. Mais il est possible d'apercevoir une certaine élongation du contraste de certaines colonnes atomiques sur l'image, cela correspond à la position des atomes de S.

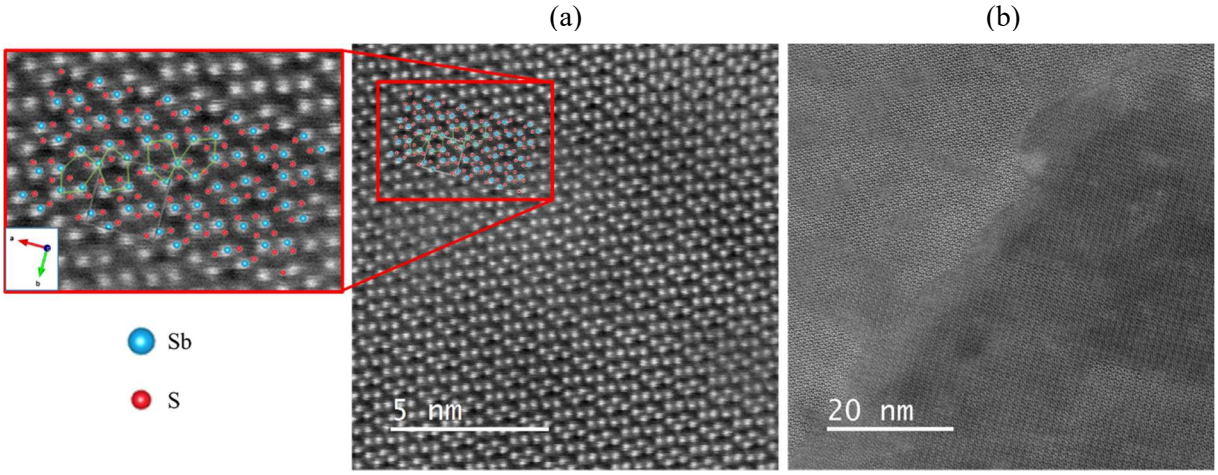


Figure 5.35 *: Images MET à la résolution atomique à faible échelle avec superposition du modèle atomique (a). Résolution atomique à plus grande échelle entre deux cristaux de* Sb_2S_3 *(b).*

La **Figure 5.35 (b)**, est une image à la résolution atomique mais à plus grande échelle, ainsi on peut voir deux cristaux de Sb_2S_3. Sur l'ensemble de l'échantillon il y a très peu variation de plan atomique. Entre deux cristaux, il y a une inclinaison et une rotation des plans car la résolution atomique ne peut pas être obtenue sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche de Sb_2S_3 cristallisé mais un léger ajustement des paramètres permet d'obtenir la résolution atomique d'un cristal à l'autre.

5.4.5 - Propriétés optiques de la structure complexe de nanofils III-V encapsulés dans du Sb_2S_3

Pour finir les études sur les interactions Sb_2S_3 et nanofils, cette partie traitera des propriétés optiques de PL pour des nanofils de GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP dans différents environnements : sans Sb_2S_3 (échantillon n°1), encapsulés dans du Sb_2S_3 amorphe (échantillon n°3) et encapsulés dans du Sb_2S_3 cristallisé (échantillon n°4). La PL a été réalisé à 12K avec une excitation laser à 532 nm, le spot laser sur les échantillons est de 100 µm. Les spectres normalisés de PL obtenus sont présentés dans la **Figure 5.36**.

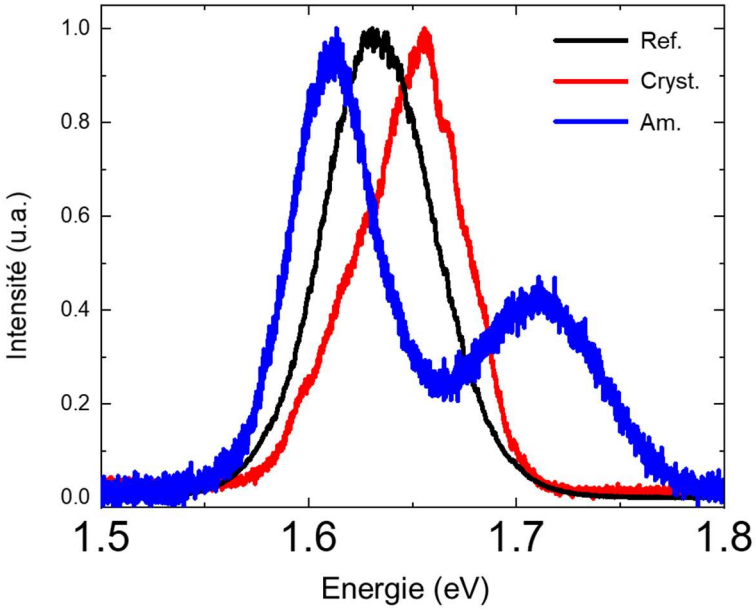


Figure 5.36 *: Spectres normalisés PL à 12 K de l'échantillon de référence nanofils (n°1) (courbe noire), de l'échantillon à nanofils encapsulés dans du* Sb_2S_3 *cristallisé (n°4) (courbe rouge) et amorphe (n°3) (courbe bleue).*

Le spectre PL obtenu pour l'échantillon amorphe (n°3) a deux maximums : 1,61 eV et 1,71 eV. Ils sont associés, respectivement, à l'émission des nanofils et à l'énergie de bande interdite de Sb_2S_3 amorphe [Tigau, 2008], [Koc, 2012].

Le décalage du spectre des échantillons de Sb_2S_3 amorphe (courbe bleue) et cristallin (courbe rouge) mesuré par rapport à l'échantillon de référence (courbe noire) est de ± 20 meV. L'analyse de ces résultats permettrait d'en déduire si ce décalage est dû au changement de phase du PCM, et donc du transfert de contraintes mécaniques du PCM sur le nanofil et la boîte quantique.

Ainsi, partant du fait que le PCM forme une couche mince sur le substrat Si, on suppose que les cycles thermiques (le recuit pour la transition de phase et le cryostat à 12 K pour les mesures PL) induisent une déformation biaxiale du PCM. On suppose que les boîtes quantiques subissent aussi cette déformation biaxiale. On choisit la convention suivante : $\varepsilon_{//}$ désigne la déformation dans le plan de la couche et $\varepsilon_{\perp}$ la déformation transverse au plan et donc suivant l'axe de croissance des nanofils : direction [111].

Dans la base x = [1-10], y = [11-2], z = [111], cette déformation induit une modification de l'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence suivant les **Equations 5.1** et **5.2** [Bhusal, 2014] [Ferrand, 2014].

$$\Delta E_{CB} = a_c\left(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}\right) \tag{5.1}$$

$$\Delta E_{VB} = a_v\left(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}\right) + \frac{d}{2\sqrt{3}}\left(2\varepsilon_{//} - 2\varepsilon_{\perp}\right) \tag{5.2}$$

où $\varepsilon_{//} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$, $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz}$ et où a_c = - 7,17 eV, a_v = 1,16 eV, d = - 4,8 eV sont les potentiels de déformation du GaAs [Vurgaftman, 2001]. En raison du confinement quantique et de la contrainte en compression de la boîte GaAs dans GaAsP, nous faisons la supposition que le 1er niveau dans la bande de valence est constitué de trous lourds. En ce qui concerne la déformation transverse, nous supposons que $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon_{//}$ avec $\nu \approx 0{,}26$ le coefficient de Poisson du Sb_2S_3 cristallin [Koc, 2012]. L'impact de la déformation sur l'énergie d'émission des boîtes est donc égale à :

$$\Delta E_{PL} \approx -11\varepsilon_{//}\ (eV) \tag{5.3}$$

Pour le décalage mesuré de ± 20 meV sur nos données expérimentales, on en déduit une déformation dans le plan de ± 0,2%. L'hypothèse du décalage d'émission des nanofils avec les contraintes mécaniques du PCM lors du changement de phase semble plausible. Des études supplémentaires, en perspectives, permettraient de confirmer l'hypothèse, telle que le suivi et la mesure *in situ* par DRX de la déformation du Sb_2S_3 dans le plan contraignant les nanofils lors de l'étape de cristallisation. Pour accorder finement l'émission des boîtes, des études sur les états de cristallisation intermédiaires du Sb_2S_3 doivent être réalisées au même titre que les résultats déjà observés dans le laboratoire sur le GST [Cueff, 2021].

5.5 - Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, partant de l'optimisation et le contrôle du dépôt de Sb_2S_3 élaboré à l'INL, nous avons pu encapsuler complétement nos nanofils III-V sur Si. Des études comparatives lors de la cristallisation du Sb_2S_3 avec la présence de nanofils ou non ont été réalisées montrant des effets de la présence de nanofils sur cette étape. La cristallisation est plus longue avec les nanofils qui modifient l'environnement, ralentissant la propagation de la cristallisation du Sb_2S_3. Cette hypothèse devrait être étudiée par la suite. De plus, la forme et les dimensions des cristallites sont impactées par la présence des nanofils : la surface moyenne des cristallites est deux fois plus grande.

Les différentes caractérisations TEM ont permis d'observer le comportement de ces échantillons en profondeur. La bonne encapsulation (surface des nanofils entièrement au contact du Sb_2S_3) et la cristallisation du MCP jusqu'à la surface du substrat a pu être confirmée avec des images de résolution atomique avec la superposition du modèle atomique du Sb_2S_3. La composition chimique des cristaux d'oxydes en surface, des nanofils et du Sb_2S_3 ont pu être étudiés avec les données TEM couplées au mode EDX. Une lame FIB plus fine et/ou une coquille des nanofils plus épaisse aurait permis d'obtenir des images des nanofils avec la résolution atomique et l'observation des boîtes quantiques.

Un résultat préliminaire du décalage de l'émission des nanofils de ± 20 meV induit par le changement d'état du Sb_2S_3 a pu être mesuré. L'hypothèse du décalage d'émission des nanofils avec les contraintes mécaniques du PCM sera à confirmer avec des études supplémentaires. Par la suite, il pourrait être intéressant d'étudier les états de cristallisations intermédiaires du Sb_2S_3 permettant de montrer le contrôle de la modulation finement par ces états en plus d'une cristallisation sans oxydation et sans altérer les propriétés optiques (guidage) des nanofils. En parallèle, le montage PL devrait être amélioré pour la modulation de l'émission des nanofils avec la cristallisation du Sb_2S_3 avec un laser *in situ*.

5.6 - Références

[Abdollahramezani, 2020] S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad, A. Krasnok, Y. Kiarashinejad, M. Zandehshahvar, A. Alù, and A. Adibi ; Tunable Nanophotonics Enabled by Chalcogenide Phase-Change Materials ; Nanophotonics, 9 (5), 1189 (2020)

[Almaki, 2020] R. Almalki, E. M. Mkawi, and Y. Al-Hadeethi ; Fabricating antimony sulfide Sb2S3 microbars using solvothermal synthesis: effect of the solvents used on the optical, structural, and morphological properties ; Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 9203 (2020)

[Arun, 1996] P. Arun, and A. G. Vedeshwara ; Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb2S3 films and their potential for photothermal optical recording ; Journal of Applied Physics, 79 (8), 4029 (1996)

[Arun, 1997] P. Arun, and A. G. Vedeshwar ; Effect of Heat Treatment on the Optical Properties of Amorphous Sb2S3 Film: The Possibility of Optical Storage ; Journal of Non-Crystalline Solids, 220 (1), 63 (1997)

[Atkin, 2015] P. Atkin, and M. M. Farid ; Improving the efficiency of photovoltaic cells using PCM infused graphite and aluminium fins ; Solar Energy, 114, 217 (2015)

[Aousgi, 2013] F. Aousgi, and M. Kanzari ; Structural and optical properties of amorphous Sb2S3 thin films deposited by vacuum thermal evaporation method ; Current Applied Physics, 13(1), 262 (2013)

[Baetens, 2010] R. Baetens, B.P. Jelle, and A. Gustavsen ; Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review ; Energy and buildings, 42, 1361 (2010)

[Bayliss, 1972] P. Bayliss, W. Nowacki ; Refinement of the crystal structure of stibnite, Sb2S3 ; Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 135, 308 (1972)

[Bhusal, 2014] L. Bhusal, A. Alemu, and A. Freundlich ; Band alignments and quantum confinement in (111) GaAsN/InAs strain-balanced nanostructures ; Nanotechnology, 15, 4, S245 (2014)

[Cai, 2020] Z. Cai, and S. Chen ; Extrinsic dopants in quasi-one-dimensional photovoltaic semiconductor Sb2S3: A first-principles study ; Journal of Applied Physics, 127(18), 183101 (2020)

[Carrillo, 2019] S. G.-C. Carrillo, L. Trimby, Y.-Y. Au, V. K. Nagareddy, G. Rodriguez-Hernandez, P. Hosseini, C. Ríos, H. Bhaskaran, and C. D. A. Wright ; Nonvolatile Phase-Change Metamaterial Color Display. Advanced Optical Materials, 7 (18), 1801782 (2019)

[Castro, 2007] J. R. Castro, P. Dale, M. F. Mahon, K. C. Molloy, and L. M. Peter ; Deposition of Antimony Sulfide Thin Films from Single-Source Antimony Thiolate Precursors ; Chemistry of Materials, 19 (13), 3219 (2007)

[Cavalleri, 2001] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer ; Femtosecond Structural Dynamics in VO2 during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition ; Physical Review Letters, 87 (23), 237401 (2001)

[Cueff, 2021] S. Cueff, A. Taute, A. Bourgade, J. Lumeau, S. Monfray, Q. Song, P. Genevet, B. Devif, X. Letartre, and L. Berguiga ; Reconfigurable Flat Optics with Programmable Reflection Amplitude Using Lithography-Free Phase-Change Material Ultra-Thin Films ; Advanced Optical Materials, 9, 2, 2001291(2021)

[Dalacu, 2012] D. Dalacu, K. Mnaymneh, J. Lapointe, X. Wu, P.J. Poole, G. Bulgarini, V. Zwiller, M.E. Reimer ; Ultraclean emission from InAsP quantum dots in defect-free wurtzite InP nanowires ; Nano Letters 12 (11), 5919 (2012)

[DeAngelis, 2016] A. D. DeAngelis, K. C. Kemp, N. Gaillard, and K. S. Kim ; Antimony(III) Sulfide Thin Films as a Photoanode Material in Photocatalytic Water Splitting ; ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (13), 8445 (2016)

[Delaney, 2020] M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, D. W. Hewak, and O. L. Muskens ; A New Family of Ultralow Loss Reversible Phase-Change Materials for Photonic Integrated Circuits: Sb2S3 and Sb2Se3 ; Advanced Functional Materials, 30, 36, 2002447 (2020)

[Dong, 2019] W. Dong, H. Liu, J. K. Behera, L. Lu, R. J. H. Ng, K. V. Sreekanth, X. Zhou, J. K. W. Yang, and R. E. Simpson ; Wide Bandgap Phase Change Material Tuned Visible Photonics Advanced Functional Materials, 29, 6, 1806181 (2019)

[Ferrand, 2014] D. Ferrand, and J. Cibert ; Strain in crystalline core-shell nanowires ; The European Physical Journal Applied Physics, 67, 30403 (2014)

[Gemo, 2021] E. Gemo, J. Faneca, S. G.-C. Carrillo, A. Baldycheva, W. H. P. Pernice, H. Bhaskaran, and C. D. A. Wright ; Plasmonically Enhanced Route to Faster and More Energy-Efficient PhaseChange Integrated Photonic Memory and Computing Devices ; Journal of Applied Physics, 129 (11), 110902 (2021)

[Heinrich, 2010] J. Heinrich, A. Huggenberger, T. Heindel, S. Reitzenstein, S. Höfling, L. Worschech, A. Forchel ; Single photon emission from positioned GaAs/AlGaAs photonic nanowires ; Applied Physics Letters, 96 (21), 211117 (2010)

[Hosseini, 2014] P. Hosseini, C. D. Wright, and H. Bhaskaran ; An Optoelectronic Framework Enabled by Low Dimensional Phase-Change Films ; Nature, 511 (7508), 206 (2014)

[Humam, 2014] N. S. B. Humam, Y. Sato, M. Takahashi, S. Kanazawa, N. Tsumori, P. Regreny, M. Gendry, and T. Saiki ; Redshifted and blueshifted photoluminescence emission of InAs/InP quantum dots upon amorphization of phase change material ; Optics Express, 22, 12, 14830 (2014)

[Ji, 2015] X. Ji, L. Wu, W. Zhou, M. Zhu, F. Rao, Z. Song, L. Cao, and S. Feng ; High Thermal Stability Sb3Te-TiN2 Material for Phase Change Memory Application ; Applied Physics Letters, 106 (2), 23118 (2015)

[Kelley, 1989] C. K. Kelley ; Thermal Analysis Study of Antimony Sulfides ; Wright Research and Development Center Wright Patterson Afb Oh (1989)

[Koc, 2012] H. Koc, A. M. Mamedov, E. Deligoz, and H. Ozisik ; First Principles Prediction of the Elastic, Electronic, and Optical Properties of Sb2S3 and Sb2Se3 Compounds ; Solid State Sciences, 14 (8), 1211 (2012)

[Kyono, 2002] A. Kyono, M. Kimata, M. Matsuhisa, Y. Miyashita, K. Okamoto ; Low-temperature crystal structures of stibnite implying orbital overlap of Sb 5s2 inert pair electrons ; Physics and Chemistry of Minerals, 29 (4),254 (2002)

[Kyono, 2004] A. Kyono, and M. Kimata ; Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series (Sb,Bi)2S3 ; American Mineralogist, 89 (7): 932 (2004)

[Lee, 2005] B.-S. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop, D.-H. Kang, B. Cheong, and K.-B. Kim ; Investigation of the Optical and Electronic Properties of Ge2Sb2Te5 Phase Change Material in Its Amorphous, Cubic, and Hexagonal Phases ; Journal of Applied Physics, 97 (9), 93509 (2005)

[Liao, 2017] F. Liao, Z. Yan, W Liang, G Yao, Z. Huang, M. Gao, T. Pan, Y. Zhang, X. Feng, Y. Lin ; Tuning the metal-insulator transition of vanadium dioxide thin films using a stretchable structure ; Journal of Alloys and Compounds, 705, 468 (2017)

[Liu, 2020] H. Liu, W. Dong, H. Wang, L. Lu, Q. Ruan, Y. S. Tan, R. E. Simpson, and J. K. W. Yang ; Rewritable Color Nanoprints in Antimony Trisulfide Films ; Science Advances, 6 (51), 7171 (2020)

[Massalski, 1990] T. Massalski and P. Subramanian ; Hf (Hafnium) Binary Alloy Phase Diagrams ; ASM international Cleveland (1990)

[Michel, 2020] A.-K. U. Michel, M. Sousa, M. Yarema, O. Yarema, V. Ovuka, N. Lassaline, V. Wood, and D. J. Norris ; Optical Properties of Amorphous and Crystalline GeTe Nanoparticle Thin Films: A Phase-Change Material for Tunable Photonics ; ACS Applied Nano Materials, 3 (5), 4314 (2020)

[Mills, 1974] K. C. Mills ; Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides (1974)

[Nasr, 2011] T. B. Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, H. B. Abdallah, and R. Bennaceur ; Electronic Structure and Optical Properties of Sb2S3 Crystal ; Physica B: Condensed Matter, 406 (2), 287 (2011)

[Noé, 2016] P. Noé, C. Sabbione, N. Bernier, N. Castellani, F. Fillot, and F. Hippert ; Impact of Interfaces on Scenario of Crystallization of Phase Change Materials ; Acta Materialia, 110, 142 (2016)

[Noé, 2018] P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, and J. Y. Raty ; Phase-Change Materials for Non-Volatile Memory Devices: From Technological Challenges to Materials Science Issues ; Semiconductor Science and Technology, Institute of Physics, 32 (2018)

[Parize, 2017] R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, and V. Consonni ; In Situ Analysis of the Crystallization Process of Sb2S3 Thin Films by Raman Scattering and XRay Diffraction ; Materials & Design, 121, 1 (2017)

[Raoux, 2008] S. Raoux, J. L. Jordan-Sweet, and A. J. Kellock ; Crystallization Properties of Ultrathin Phase Change Films ; Journal of Applied Physics, 103 (11), 114310 (2008)

[Saito, 2020] Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, K. V. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga, S. Hatayama, Y. Sutou, M. Hase, and J. Robertson ; High-Quality Sputter-Grown Layered Chalcogenide Films for Phase Change Memory Applications and Beyond ; Journal of Physics D : Applied Physics, 53 (28), 284002 (2020)

[Sanada, 2007] H. Sanada, H. Gotoh, K. Tateno, H. Nakano ; Exciton and biexciton emissions from single GaAs quantum dots in (Al,Ga)As nanowires ; Japanese Journal of Applied Physics, 46, 4S, 2578 (2007)

[Shah, 2021] U. A. Shah, S. Chen, G. Mohamed, G. Khalaf, Z. Jin, and H. Song ; Wide Bandgap Sb2S3 Solar Cells ; Advanced Functional Materials, 31, 27 (2021)

[Sreekanth, 2019] K. V. Sreekanth, Q. Ouyang, S. Sreejith, S. Zeng, W. Lishu, E. Ilker, W. Dong, M. ElKabbash, Y. Ting, and C. T. Lim ; Phase-Change-Material-Based Low-Loss Visible-Frequency Hyperbolic Metamaterials for Ultrasensitive Label-Free Biosensing ; Advanced Optical Materials, 7 (12), 1900081 (2019)

[Srinivasan, 2020] B. Srinivasan, D. Berthebaud, and T. Mori ; Is LiI a Potential Dopant Candidate to Enhance the Thermoelectric Performance in Sb-Free GeTe Systems? A Prelusive Study ; Energies, 13 (3), 643 (2020)

[Steinmann, 2015] V. Steinmann, R. Brandt, and T. Buonassisi ; Non-cubic solar cell materials ; Nature Photonics, 9, 355 (2015)

[Tang, 2020] R. Tang, X. Chen, Y. Luo, Z. Chen, Y. Liu, Y. Li, Z. Su, X. Zhang, P. Fan, P. G. Liang ; Controlled Sputtering Pressure on High-Quality Sb2Se3 Thin Film for Substrate Configurated Solar Cells ; Nanomaterials, 10 (3), 574 (2020)

[Tigau, 2008] N. Tigau ; Structural Characterization and Optical Properties of Annealed Sb2S3 Thin Films; Romanian Journal of Physics, 53, 1, 209 (2008)

[Vurgaftman, 2001] I. Vurgaftman, and J. R. Meyer ; Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys ; Journal of Applied Physics, 89, 5815 (2001)

[Weast, 1985] R. C. Weast ; CRC Handbook of Chemistry and Physics ; 66th ed., Cleveland, OH, CRC Press, B-74 (1985)

[Weidenhof, 2000] V. Weidenhof, N. Pirch, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig ; Minimum time for laser induced amorphization of Ge2Sb2Te5 films ; Journal of Applied Physics, 88 (2), 657 (2000)

[Wong, 2010] H. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, and K. E. Goodson ; Phase Change Memory ; Proceedings of the IEEE, 98, 12, 2201 (2010)

[Wu, 2016] J. Wu, A. Ramsay, A. Sanchez, Y. Zhang, D. Kim, F. Brossard, X. Hu, M. Benamara, M. E. Ware, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, M. Aagesen ; Z. Wang, and H. Liu ; Defect-Free Self-Catalyzed GaAs/GaAsP Nanowire Quantum Dots Grown on Silicon Substrate ; Nano Letters, 16, 504 (2016)

[Wu, 2021] W. Wu, Y. Sun, X. Zhu, B. Shen, J. Zhai, and Z. Yue ; Physical properties and structure characteristics of titanium-modified antimony-selenium phase change thin film ; Applied Physics Letters, 118, 081903 (2021)

[Wuttig, 2007] M. Wuttig, and N. Yamada ; Phase-Change Materials for Rewriteable Data Storage ; Nature Materials, 6 (11), 824 (2007)

[Wuttig, 2012] M. Wuttig, and S. Raoux ; The Science and Technology of Phase Change Materials ; Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie, 638 (15), 2455 (2012)

[Wuttig, 2017] M. Wuttig, H. Bhaskaran, and T. Taubner ; Phase-Change Materials for Non-Volatile Photonic Applications ; Nature Photonics, 11 (8), 465 (2017)

[Yamada, 1991] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao ; Rapid-phase transitions of GeTe-Sb2Te3 pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory ; Journal of Applied Physics, 69 (5), 2849 (1991)

[Yang, 2015] R. X. Yang, K. T. Butler, and A. Walsh ; Assessment of Hybrid Organic–Inorganic Antimony Sulfides for Earth-Abundant Photovoltaic Applications ; Journal of Physical Chemistry Letters, 6, 24, 5009 (2015)

[Yang, 2022] M. Yang, Z. Fan, J. Du, R. Li, D. Liu, B. Zhang, K. Feng, C. Feng, and Y. Li ; Tailoring Crystallographic Orientation of Sb2S3 Thin Film for Efficient Photoelectrochemical Water Reduction ; ACS Catalysis, 12, 14, 8175 (2022)

[Yesugade, 1995] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande, and C. H. Bhosale ; Structural and Optical Properties of Electrodeposited Bi2S3, Sb2S3 and As2S3 Thin Films ; Thin Solid Films, 263 (2), 145 (1995)

[Yuan, 2016] S. Yuan, H. Deng, D. Dong, X. Yang, K. Qiao, C. Hu, H. Song, H. Song, Z. He, and J. Tang ; Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth ; Solar Energy Materials and Solar Cells, 157, 887 (2016)

[Zaumseil, 2015] P. Zaumseil ; High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections ; Journal of applied crystallography, 48, 2, 528 (2015)

[Zhang, 2019] Y. Zhang, J. B. Chou, J. Li, H. Li, Q. Du, A. Yadav, S. Zhou, M. Y. Shalaginov, Z. Fang, H. Zhong, C. Roberts, P. Robinson, B. Bohlin, C. Ríos, H. Lin, M. Kang, T. Gu, J. Warner, V. Liberman, K. Richardson, and J. Hu ; Broadband Transparent Optical Phase Change Materials for High-Performance Nonvolatile Photonics ; Nature Communications, 10 (1), 4279 (2019)

[Zhou, 2016] X. Zhou, J. Kalikka, X. Ji, L. Wu, Z. Song, and R. E. Simpson ; Phase-Change Memory Materials by Design: A Strain Engineering Approach ; Advanced Materials, 28, 15, 3007 (2016)

[Zhu, 2018] J. Zhu, X. Yan, and J. Cheng ; Synthesis of Water-Soluble Antimony Sulfide Quantum Dots and Their Photoelectric Properties ; Nanoscale Research Letters, 13 (1), 19 (2018)

Conclusion & perspectives générales

Ce travail de thèse a porté sur la modulation et l'accordabilité des propriétés optiques d'émissions de nanofils semi-conducteurs III-V encapsulés dans différents matériaux. Après avoir présenté le contexte et l'originalité du projet, cette thèse a proposé deux stratégies innovantes pour atteindre ces objectifs :

- L'utilisation d'un copolymère ferroélectrique, le P(VDF-TrFE) pour la réalisation d'un dispositif hybride de nanofils encapsulés. La modulation est réalisée par effet de champ électrique (effet Stark) et/ou par effet de contraintes piézoélectriques. Ces effets pouvant être maintenus par la polarisation du copolymère ferroélectrique.
- L'utilisation d'un matériau à changement de phase, le Sb_2S_3 pour l'accordabilité par contraintes mécaniques lors de la transition de phase de l'état amorphe à l'état cristallisé par traitement thermique ou impulsion laser.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté les avantages de l'utilisation de la géométrie nanofils pour les semi-conducteurs III-V et leurs propriétés optiques. Dans la littérature, il a été démontré que ces nanofils III-V peuvent être utilisés comme nano-antenne pour des émissions de photons guidés et qu'en fonction de la composition chimique de ces derniers, ils peuvent être utilisés comme sources de photons uniques. Pour des dispositifs d'émetteurs quantiques, l'indiscernabilité des photons émis par différentes sources est une caractéristique essentielle. L'accordabilité de l'émission des nanofils III-V est donc un problème clé. Pour répondre à cet objectif, deux stratégies basées et comparées à l'état de l'art ont été présentées de manière détaillée, reposant sur l'élaboration de deux dispositifs dont les caractéristiques, le type de matériau et l'architecture ont été déterminés minutieusement.

Le second chapitre a présenté l'ensemble des techniques d'élaborations nécessaires à la fabrication de ces dispositifs, de la croissance des nanofils par MBE sur Si, leur encapsulation et dépôt d'électrodes pour les contacts électriques. Les techniques de caractérisation de ces dispositifs mais aussi pour chaque étape de fabrications ont été présentées.

Dans un troisième chapitre, nous avons présenté le mécanisme de croissance VLS des nanofils à base de GaAs auto-catalysés sur substrat Si. Nous avons étudié les paramètres affectant la structure cristalline, la morphologie et la densité des nanofils. En particulier, nous avons étudié la température du substrat et le flux d'arsenic durant la croissance ainsi que la température du substrat et la quantité de Ga déposée durant le pré-dépôt. Nous avons montré que l'homogénéité des échantillons peut être améliorée avec des paliers de stabilisation et en prenant soin de fermer le cache général et d'allumer le faisceau RHEED uniquement durant certaines étapes. L'ensemble des études a permis l'optimisation de la croissance des nanofils de GaAs mais aussi d'hétérostructures nanofils de type cœur/coquille

GaAs/AlGaAs/GaAs avec un cœur GaAs émettant à 1,44 eV et de nanofils GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP avec des boîtes de GaAs émettant à 1,56 eV. Nous avons montré que ces résultats sont reproductibles et que les porteurs sont confinés dans les boîtes quantiques, conditions indispensables pour leur intégration dans un dispositif d'accordabilité et de modulation de leur longueur d'onde d'émission. Ainsi, tous les paramètres de croissance ont été optimisés pour permettre la croissance homogène et contrôlée de nanofils à base de GaAs avec une morphologie et densité adaptées pour leur encapsulation.

Le quatrième chapitre s'est focalisé sur la réalisation et la caractérisation du dispositif hybride combinant nanofils semi-conducteurs III-V et polymère ferroélectrique. Nous avons présenté l'état de l'art des caractéristiques du P(VDF-TrFE) faisant de ce dernier, un matériau de qualité pour le dispositif de modulation d'émission des nanofils. Des études sur le dépôt du copolymère par *spin-coating* avec la mesure de son épaisseur et de ses indices optiques ont été réalisées. Nous avons mis en évidence l'efficacité d'un recuit à 135°C pendant 1h pour l'obtention de la phase β ferroélectrique à partir des mesures couplées DRX, d'images de topographie AFM, de phase PFM et de cycle d'hystérésis, confirmant ainsi ses propriétés ferroélectriques. La stabilité de la phase ferroélectrique avec un cycle cryogénique à 12K et la transparence du P(VDF-TrFE) aux longueurs d'ondes d'émissions des nanofils ont aussi été observées. Le recuit de la structure hybride a permis l'observation d'un décalage de + 8 meV de l'émission des nanofils cœur /coquille GaAs/AlGaAs/GaAs à température ambiante. La dernière étape de la réalisation du dispositif correspondant au dépôt d'électrodes d'ITO a montré que l'intensité d'émission des nanofils à travers l'ITO a diminué pouvant être associé à la transparence de l'ITO, à l'absorption de l'émission des nanofils et/ou l'absorption du laser d'excitation par l'électrode. La caractérisation par PL du dispositif sous tension électrique à température ambiante s'est déroulée en plusieurs étapes sur deux échantillons. Pour des tensions positives de 0 V à 90 V, nous avons mesuré un décalage de l'émission des nanofils maximal de – 10 meV à 70 V. Un décalage de + 10 meV a été mesuré lors de la redescente en tensions appliquée de 90 V à 0 V. Après cette première étude, un décalage de – 1 meV est observé, sans appliquer de tensions, par comparaison avec l'émission des nanofils du dispositif avant l'étude. Lors de la seconde application de tensions, une observation remarquable a été faite sur les valeurs le décalage mesurées étant identiques à celles obtenues lors de la descente en tensions de la première étude. Cela a été observé jusqu'à 80 V, au-delà, le dispositif a commencé à se détériorer jusqu'au claquage à 130 V. Sur un autre dispositif identique au premier, en appliquant des tensions négatives puis positives, le décalage vers le rouge a été observé dans les deux cas. Cela nous a permis d'en déduire que l'origine du décalage n'était pas expliqué par les déformations mécaniques liées à l'effet piézoélectrique du copolymère. Les valeurs des décalages d'émissions mesurées pour ce second dispositif sont identiques au premier dispositif pour les tensions positives jusqu'à 90 V. À partir de l'analyse de ces résultats, nous avons étudié deux possibilités pour déterminer l'origine de ces décalages. Le premier correspondant à un phénomène d'origine thermique : un décalage de 10 meV du GaAs peut s'expliquer par une augmentation de la température de 20°C à 30°C. Cette plage de température est tout à fait raisonnable et il pourrait être pertinent de réaliser des études similaires dans un cryostat à 12K. Dans une seconde hypothèse, on peut expliquer le décalage de 10 meV par la présence d'un champ électrique à l'intérieur de la membrane de 100 à 150 kV/cm. Le champ était donc trop faible pour pouvoir polariser le P(VDF-TrFE). Ainsi, les études en perspectives concerneront l'amélioration de la qualité des matériaux, du dispositif et de son architecture. Pour cela, il serait pertinent de réaliser des mesures PFM et de cycles d'hystérésis d'une membrane de P(VDF-

TrFE) avec des nanofils encapsulés pour déterminer la valeur du champ coercitif (si ce dernier est modifié), un suivi *in situ* par DRX de la cristallisation en phase β du P(VDF-TrFE) avec des nanofils encapsulés permettrait d'analyser de transfert de contraintes mécaniques sur le paramètre de maille des nanofils, réduire la taille des électrodes d'ITO pour améliorer la résistance et la durabilité du dispositif et utiliser des boîtes quantiques dans les nanofils comme source d'émission de photons permettant d'améliorer l'efficacité du dispositif. Ces études permettront la réalisation de nouveaux dispositifs pour comprendre les phénomènes, connaitre leurs contributions et améliorer l'intensité du décalage d'émission des nanofils.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons élaboré la deuxième stratégie pour l'accordabilité de l'émission des nanofils III-V en reposant sur l'utilisation d'un matériau à changement de phase. Partant de l'état de l'art des MCP, nous avons pu mettre en évidence la pertinence de l'utilisation du Sb_2S_3 pour ce dispositif (transitions de phases réalisées avec un laser, pas d'absorption du Sb_2S_3 aux longueurs d'ondes d'émission du nanofils, faible variation de l'indice optique lors du changement de phase, module d'Young élevé (120 GPa), modification de son volume d'environ 10% lors de la cristallisation). Les nanofils GaAsP/GaAs(BQ)/GaInP à boîte quantique de GaAs ont été encapsulé dans une couche de Sb_2S_3 par le dépôt d'une couche de 650 nm d'épaisseur permettant l'encapsulation de nanofils de 600 nm de longueur. Des études comparatives de la surface des échantillons lors de la cristallisation du Sb_2S_3 avec la présence de nanofils ou non ont été réalisées. Ces études ont permis de mettre en évidence les effets de la présence de nanofils sur cette étape avec une cristallisation plus longue ainsi qu'une différence de morphologie et dimensions des cristallites avec une surface moyenne deux fois plus grandes. Ces observations nécessitent des études complémentaires pour comprendre ces comportements. Ainsi, on a pu déduire que les nanofils modifient l'environnement de la cristallisation du Sb_2S_3 en ralentissant la propagation de la cristallisation du Sb_2S_3. Pour étudier l'encapsulation des nanofils à l'intérieur du dispositif, en profondeur de la couche cristallisée de Sb_2S_3, une lame FIB a été réalisée pour laquelle différentes caractérisations TEM couplées au mode d'analyse EDX ont été effectuées. Ainsi, nous avons pu observer que les nanofils étaient complètement encapsulés dans l'épaisseur de la couche de Sb_2S_3 et que ce dernier était cristallisé jusqu'à la surface du substrat. Cela a été confirmé avec des images de résolution atomique avec la superposition du modèle atomique du Sb_2S_3. La nature des cristaux en surface formés lors de la cristallisation ont pu être identifiés avec le mode d'analyse EDX. Ainsi, ces cristaux correspondent à l'oxydation du Sb_2S_3 avec l'évaporation du S formant du Sb_2O_3 en surface. Une analyse similaire a été réalisée sur les nanofils montrant la présence d'As à la surface de ces derniers dont l'explication est encore à déterminer. La caractérisation PL du dispositif à 12 K nous a permis de mettre en évidence un décalage par rapport à l'émission des nanofils de ± 20 meV en fonction de l'état du Sb_2S_3 amorphe ou cristallisé. L'analyse des mesures obtenues a permis de conclure sur une déformation théorique dans le plan de ± 0,2% du dispositif au niveau de la position des boîtes quantiques. Cette déformation pourrait être mesurée expérimentalement avec un suivi *in situ* par DRX du paramètre de maille des nanofils durant la cristallisation de la couche de Sb_2S_3. En perspectives de ces études et résultats, des travaux sur les états de cristallisations intermédiaires du Sb_2S_3 permettraient à termes de d'accorder finement l'émission des nanofils. De plus, le montage PL est en cours d'amélioration et devrait permettre prochainement, durant l'acquisition des mesures de l'émission des nanofils, de cristalliser le Sb_2S_3 avec un laser *in situ*.

En plus des perspectives propres à chaque chapitre et études, ce travail de thèse ouvre de nombreuses perceptives collaboratives sur les différentes stratégies et l'objectif de l'accordabilité. Ainsi, concernant le dispositif à nanofils encapsulés dans une membrane de P(VDF-TrFE), une collaboration avec Jean-Fabrien CAPSAL du LGEF (Laboratoire Génie Electrique et Ferroélectricité) permettra d'apporter une expertise sur la fabrication, le dépôt et les caractérisations ferroélectriques du P(VDF-TrFE). Pour aller plus loin, le projet pourrait aboutir sur l'utilisation d'un terpolymère : le P(VDF-TrFE-CTFE) qui présenterai de nombreux avantages par rapport au P(VDF-TrFE) sur de nombreux aspects et serait plus adapté aux objectifs du dispositif. Enfin, concernant le second dispositif à nanofils encapsulés dans du Sb_2S_3, un projet ANR a été soumis par Nicolas CHAUVIN avec la participation de José PENUELAS, Sébastien CUEFF et d'autres acteurs de l'INL en collaboration avec l'ILM (Institut Lumière Matière), l'Institut Néel et le laboratoire PHELIQS (Laboratoire de photonique, électronique et ingénierie quantiques) pour poursuivre ces premiers résultats.

Annexe I :
Effet du RHEED sur substrat Si

Un échantillon identique à celui présenté dans le **Chapitre 3**, **Figure 3.10** a été réalisé sans faisceau d'électron RHEED durant les étapes de croissance des nanofils. Une photo de chaque échantillon (avec et sans RHEED) est présentée dans la **Figure I.1**.

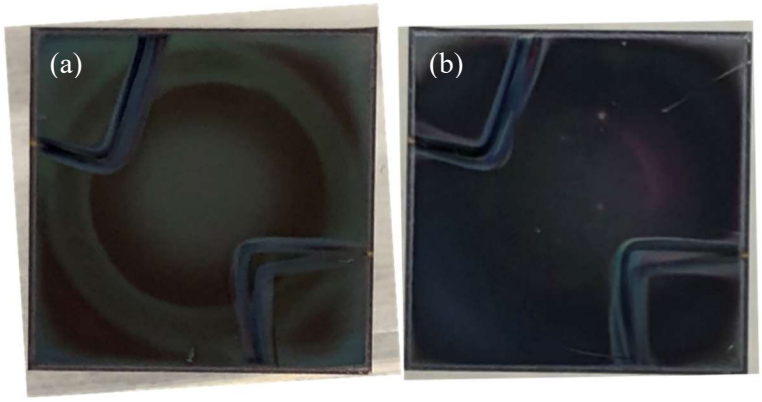


Figure I.1 *: Photos d'échantillons avec RHEED (a) et sans RHEED (b) durant l'ensemble des étapes de croissance de nanofils III-V.*

On peut observer que le faisceau d'électrons (**Figure I.1 (a)**) induit une inhomogénéité de la couleur de l'échantillon et donc de la densité de nanofils (**Chapitre 3**, **Partie 3.3.2**). Puisque l'échantillon est en rotation, la zone de contact entre le faisceau RHEED et l'échantillon décrit un anneau dont la largeur (0,2 cm) est la distance d'interaction. L'échantillon sans RHEED (**Figure I.1 (b)**) n'a pas cet anneau, mais un dégradé de couleur est toujours observable, ce qui est la signature d'un échantillon inhomogène en densité.

Afin de savoir à quelle étape de croissance le RHEED interfère avec la densité de croissance des nanofils, nous allons étudier chaque étape indépendamment. Pour cela, la première étude repose sur l'analyse de l'interaction RHEED-substrat sans dépôt de matière. Le substrat utilisé est identique à ceux utilisés pour la croissance de nanofils. Il est proposé de faire varier la température du substrat (température ambiante, température de pré-dépôt, température de croissance et température ambiante) avec des rampes de montée et descente d'une croissance classique. Un graphique présentant les étapes du protocole ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure I.2**.

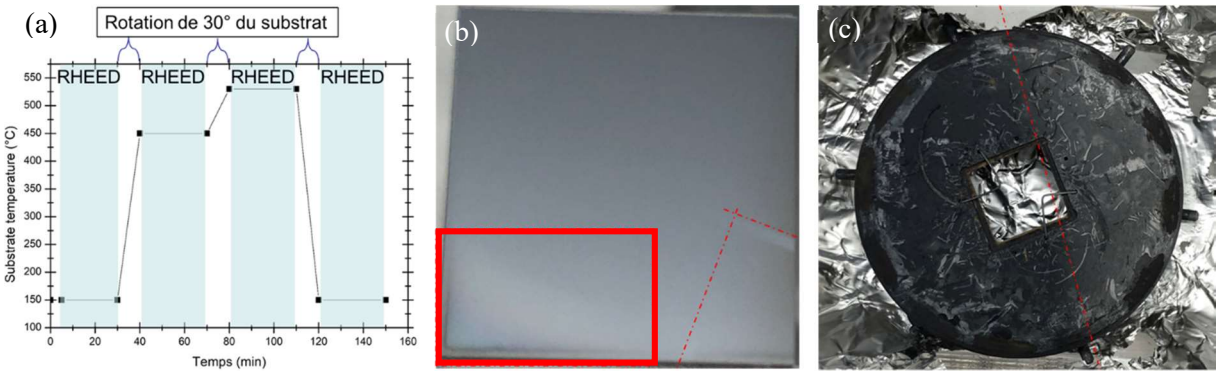


Figure I.2 *: Graphique de la variation de la température du substrat au cours du temps avec RHEED (rectangle bleus) et rotation de 30° du substrat entre deux températures différentes (a). Photo de l'échantillon (b) et photo du* molyblock *(c) après l'étude.*

Le graphique de la **Figure I.2 (a)** correspond à la variation de la température du substrat en fonction du temps. Pour chaque palier de température, le RHEED est allumé (rectangles bleus) pendant 30 min, sans rotation de l'échantillon. Entre chaque étape, l'échantillon est tourné de 30° afin d'observer si l'interaction RHEED-substrat dépend de la température. Sur la photo de l'échantillon après l'expérience (**Figure I.2 (b)**), on peut observer la présence d'un « dépôt » sur le bord inférieur gauche (rectangle rouge), ainsi que la présence de deux trainées rectilignes sur l'échantillon faisant un angle de 90° entre elles (droites en pointillées rouges). Puisque l'échantillon a été tourné de 30° entre chaque étape, 90° correspond à la différence d'angle entre la première et dernière étape. La position de ces trainées signifie qu'elles ont été faites par le RHEED aux températures les plus basses. De plus, sur la **Figure I.2 (c)**, la couleur du molyblock n'est pas homogène, ce qui signifie qu'il y a eu un dépôt de matière localisé sur une partie du molyblock (séparé par un trait en pointillé rouge sur la photo).

La présence d'un dépôt sur l'échantillon et le molyblock était inattendue, par la suite, nous avons pu détecter la présence d'une fuite de la cellule de Ga. En effet, le cache de la cellule ne couvrait pas totalement le creuset laissant ainsi, à haute température de cellule, un flux incliné de Ga se déposer sur le bord de l'échantillon. Ceci explique l'inhomogénéité de la densité de nanofils en surface des échantillons car un dépôt de Ga était constant même en faible quantité avec une pression de flux mesurée à 10^{-9} Torr. La rotation durant la procédure réalisait ce dépôt sur les bords de l'échantillon. Ainsi, durant le pré-dépôt la quantité de Ga déposée était supérieure à celle souhaitée, la densité de nanofils était donc plus élevée sur les bords de l'échantillon.

Les traces observées de l'interaction RHEED-substrat sont plus difficiles à interpréter. Cependant, l'apport d'énergie du faisceau d'électrons interagissant avec le Ga déposé et l'oxyde natif peuvent en être l'origine. Pour continuer l'analyse, il pourrait être intéressant d'étudier la qualité des substrat de Si(111)p_{++} du fournisseur ainsi que leur contamination éventuelle, notamment en éléments carbonés.

En attendant l'ouverture du réacteur pour corriger la position du cache de la cellule de Ga, il est possible de fermer le cache général quand il n'y a pas de dépôt, protégeant l'échantillon des cellules d'effusions et améliorant ainsi la qualité des croissances homogènes. De plus, par précaution, le RHEED sera allumé uniquement durant l'étape de croissance.

Annexe II :
Traitement des données et démarches permettant la détermination du maximum d'un spectre PL

Après l'acquisition de données PL de l'émission de nanofils (**Chapitre 2**, **Partie 2.3.3.1**), il est nécessaire de proposer une méthode permettant d'analyser des spectres. Pour les nanofils, l'analyse correspond à la détermination du maximum d'émission. Cette donnée est essentielle pour la mesure de l'accordabilité de l'émission des nanofils en fonction des tensions appliquées ou de la phase du MCP.

Pour présenter cette méthode, nous allons travailler sur un exemple d'échantillon à nanofils GaAs/AlGaAs/GaAs sur substrat Si(111)p_{++}. Ces nanofils ont été encapsulés dans une membrane de P(VDF-TrFE), transparente aux énergies d'émissions des nanofils. La caractérisation PL correspond à l'émission d'environ 70 000 nanofils en raison du diamètre du spot laser (200 µm) et de la densité de nanofils (2,2 NFs/µm²). Les données mesurées sont tracées avec le logiciel Origin et sont présentées dans la **Figure II.1 (a)** (courbe rouge).

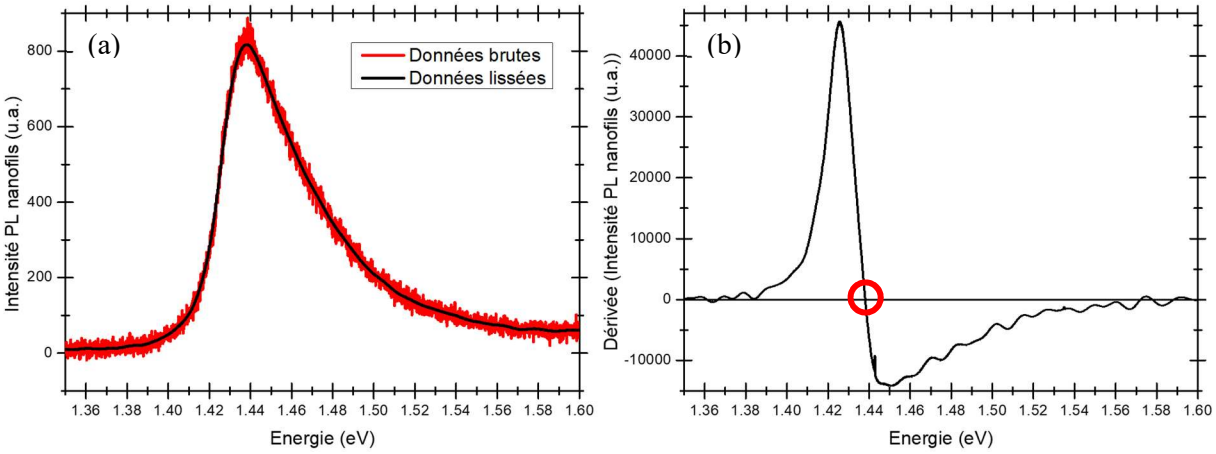


Figure II.1 *: Spectre PL de l'émission de nanofils avec les données brutes (courbe rouge) et données lissées par filtre FFT de 50 pt (courbe noire) (a). Dérivée de la courbe de données lissées et détermination du point où elle s'annule (cercle rouge) (b).*

Ces données sont très bruitées et la mesure du maximum d'émission est très imprécise dans ces conditions. Avec le logiciel de traitement Origin, les données peuvent être lissées de différentes manières. Pour ces données, un filtre FFT est la meilleure option en raison de la haute-fréquence du bruit. Dans cet exemple, il est proposé de lisser des donnés avec le filtre FFT traitant les données par

gammes de 50 points mesurés (**Figure II.1 (a)** (courbe noire)). Si ce nombre de point est trop faible, le signal sera toujours bruité et si ce nombre est trop élevé, des données de la courbe telles que la forme et le maximum d'émission seront modifiés.

Afin de déterminer le maximum, la courbe lissée est dérivée à l'ordre 1 (**Figure II.1 (b)**). Le point d'intersection entre y = 0 et la courbe de la dérivée (cercle rouge) permet de déterminer le maximum d'émission des nanofils. Dans cet exemple, le maximum mesuré est de 1438 ± 0,1 meV.

Cette méthode d'analyse du traitement de données de spectre PL et détermination du maximum d'émission est appliquée sur l'ensemble des données PL pour la mesure du maximum d'émission des nanofils de ce manuscrit.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016 modifié par l'arrêté du 26 août 2022,

Vu la demande des directeurs de thèse

Messieurs J. PENUELAS et N. CHAUVIN

et les rapports de

M. C. CORNET
Professeur - INSA Rennes, FOTON - 20 avenue des Buttes de Coësmes - CS 70839
35708 Rennes Cedex 7

et de

M. J. ZUÑIGA-PEREZ
Directeur de Recherche, CNRS, CRHEA - NTU Visiting Professor - Majulab (CNRS) - NTU
School of Physical & Mathematical Sciences - Nanyang Technological University - SPMS-04-01
21 Nanyang Link - Singapore 637371

Monsieur GLORIES Henri-Gabriel

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 22 mai 2023

Pour le directeur de l'Ecole centrale de Lyon
Le directeur de la Recherche

Christophe CORRE

Résumé

Cette thèse a pour objectif la modulation des propriétés optiques des nanofils (NFs) semi-conducteurs (SCs) III-V. La thèse propose d'étudier la croissance d'émetteurs à géométrie NFs à base de GaAs auto-catalysés sur silicium de structures cœur/coquille et à boîte quantique par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Pour répondre aux objectifs, deux stratégies originales sont proposées visant à encapsuler les NFs dans une membrane d'un matériau polymère ferroélectrique et d'un matériau à changement de phase (MCP). À partir des propriétés de chacun de ces matériaux, l'accordabilité en longueur d'onde de l'émission des nanofils sera réalisée par champ électrique et/ou champ de contraintes par la polarisation du polymère ou la transition de phase sur ces dispositifs. Des travaux sur les différents matériaux et architectures ont été réalisés pour moduler les propriétés optiques et améliorer l'accordabilité en longueur d'onde de ces sources de photons. La majeure partie des travaux effectués et présentés dans ce manuscrit sont de nature expérimentale. Diverses méthodes et technologies de dépôts ainsi que de caractérisations ont été utilisées. Ainsi, le dispositif correspondant à chaque stratégie a permis l'accordabilité de l'émission des NFs. Les travaux présentés ouvrent de nombreuses perspectives d'amélioration et d'études collaboratives.

Mots-clés : Epitaxie par jets moléculaires, Nanofils semi-conducteurs GaAs, Polymère ferroélectrique P(VDF-TrFE), Matériau à changement de phase Sb_2S_3, Boîte quantique, Cœur/Coquille, Accordabilité de l'émission, Photoluminescence.

Abstract

The objectives of this thesis are to modulate the optical properties of III-V semiconductor (SC) nanowires (NWs). The thesis suggests studying the growth of self-catalyzed GaAs-based NW emitters on silicon with core/shell and quantum dot structures using molecular beam epitaxy (MBE). To meet the objectives, two original strategies are proposed to encapsulate the NWs in a membrane made of a ferroelectric polymer material and a phase change material (PCM). Based on the properties of each of these materials, the wavelength tunability of the nanowire emission will be achieved through electric fields and/or strain fields by polarization of the polymer or phase transition in these devices. Work on different materials and architectures has been conducted to modulate the optical properties and improve the tunability of the wavelength of these photon sources. Most of the work performed and presented in this manuscript is experimental. Various methods and technologies for deposition and characterization have been employed. Thus, the devices corresponding to each strategy enabled the tunability of the NWs' emission. The presented work opens up many avenues for improvement and collaborative studies.

Keywords : Molecular beam epitaxy, GaAs semiconductor nanowires, Ferroelectric polymer P(VDF-TrFE), Phase-change material Sb_2S_3, Quantum dot, Core/Shell, Emission tunability, Photoluminescence.