Le procédé HVPE pour la croissance de nanofils semiconducteurs III-V

Kaddour Lekhal

▶ **To cite this version:**

Kaddour Lekhal. Le procédé HVPE pour la croissance de nanofils semiconducteurs III-V. Autre [cond-mat.other]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22339 . tel-00844400

HAL Id: tel-00844400

https://theses.hal.science/tel-00844400

Submitted on 15 Jul 2013

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 : D. U : 2339
EDSF : 742

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II
U.F.R Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée par

Kaddour LEKHAL

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Physique des Matériaux

LE PROCEDE HVPE POUR LA CROISSANCE DE NANOFILS SEMICONDUCTEURS III-V

Soutenue publiquement le 18 Février 2013, devant la commission d'examen :

M. Pierre LEFEBVRE	Président
M. Enrique CALLEJA	Rapporteur
M. Jean-Christophe HARMAND	Rapporteur
Mme. Catherine BOUGEROL	Examinateur
M. Pierre FERRET	Examinateur
Mme. Yamina ANDRE	Encadrant
Mme. Evelyne GIL	Encadrant
Mme. Agnès TRASSOUDAINE	Directeur de thèse

A mes parents Ahmed et Zouaouia, qui sont la graine de mon existence, pour leur soutien et leur sacrifice, à mon petit frère Abdelkarim et ma très chère sœur Aicha.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand. Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse Agnès Trassoudaine pour sa compréhension et sa patience en ce qui concerne à la fois mon développement professionnel et personnel. La confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'a toujours stimulé pour mener à bien ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Pierre Lefebvre de l'Institut Charles Coulomb pour avoir présidé mon jury.

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Enrique Calleja de l'Université Polytechnique de Madrid ainsi que Jean-Christophe Harmand du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à Catherine Bougerol de CEA-Grenoble et à Pierre Ferret de CEA/LETI Grenoble d'avoir bien voulu assister à ma soutenance en qualité d'examinateur.

Je tiens à remercier vivement Evelyne Gil. Evelyne a toujours répondu présente a mes divers sollicitations et s'est montré enthousiaste vis-à-vis de mes travaux, ce que j'ai beaucoup apprécié. Je tiens aussi à souligner les qualités humaines d'Evelyne qui font que j'ai eu beaucoup de plaisir à la côtoyer pendant ces trois années.

Mille mercis à Yamina André avec qui j'ai eu un plaisir immense à travailler. Elle a su parfaitement encadrer ma thèse sur les deux matériaux GaN et GaAs, me guider et me conseiller lorsque je rencontrais des difficultés. Les années passées à ses côtés ont été très enrichissantes sur le plan scientifique comme sur le plan humain.

Je tiens également à souligner que j'ai beaucoup apprécié les efforts de mes encadreurs pour que je puisse me rendre dans divers conférences afin d'y présenter mes résultats.

Je souhaite aussi remercier vivement Dominique Castelluci, ingénieur de recherche de l'équipe de croissance par HVPE. L'étude des propriétés des nanostructures est une chose. Mais la croissance par HVPE en est une autre. Sur ce point, Dominique m'a quasiment tout appris sur le procédé HVPE. Merci Domi pour ta patience et ta disponibilité.

La partie modélisation par la DFT de ce manuscrit a vu le jour et a progressé de manière considérable lors de ma collaboration avec Philip Hoggan. I'm very grateful to Philip for all the discussions we had and for his constant interest on my works.

Je remercier beaucoup Christine Varenne et Guillaume Monier pour m'avoir formé à l'utilisation des bâtis CVD et HUV pour le dépôt des catalyseurs et tout simplement pour leur aide et leur sympathie.

Je remercie beaucoup Geoffrey Avit avec qui j'ai partagé pendant deux ans le même bureau. Les discussions autour d'un café sur la croissance des nanofils (parfois philosophiques !) ont été toujours un plaisir. Courage ! c'est bientôt ton tour.

Je reviens à la thèse, les nanostructures élaborées dans ce travail, il fallu les caractériser. Je remercie François Reveret et Joël Leymarie pour leur disponibilité et leur investissement pour les caractérisations optiques des nanofils de GaN. Ma profonde reconnaissance va aussi à Catherine Bougerol et Christine Leroux pour les différentes caractérisations TEM.

Enseigner à l'Institut Universitaire de Technologie aux côtés de Agnès Trassoudaine a été un grand privilège. Les discussions, avec Vincent Raspal, en salle de travaux pratiques ont toujours été un plaisir.

Je remercie de tout mon cœur Khalti Roland et Hélène ma grande sœur pour leur gentillesse et pour leur bonne humeur. Je ne sais pas comment vous remercier pour tout ce que je vous dois. Vous allez me manquer.

Je remercier également tous les personne de l'Institut Pascal aux côtés desquelles j'ai évolué durant ces trois années : François Médard, Christine, Christelle, Amadou, Anne-Marie, David, Emilien, Laurent, Aymen, Caroline, Rabih… Je n'oublie pas : Mourad, Lahcen, Abdelillah, Abdelhak, Réda, Ilyes, Mohammed, Samir, Ouassila, Apo, Sandrine, Annie, Gérald, Noureddine, Aicha Laouy (lol) et mon cher oncle Hmida… mes amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

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

Sommaire

Introduction **13**

Chapitre 1 ..... **17**

Les nanofils semiconducteurs : généralités, méthodes et mécanismes de croissance, applications **17**

1.1. Les différentes techniques d'epitaxie **19**

1.2. Historique de la croissance de nanofils **20**

1.3. Les principaux acteurs mondiaux **22**

1.4. Propriétés et procédés de synthèse des nanofils **25**

1.5. Les modes d'élaboration des nanofils **27**

1.5.1 Croissance assistée par catalyseur 27

1.5.2. Croissance sans catalyseur 30

1.6. La HVPE dans le monde **32**

1.7. Le procédé de l'Institut Pascal **34**

1.7.1. Les enceintes de réaction 35

1.7.2. Description de la thermodynamique et de la cinétique de la croissance par HVPE 36

1.8. Techniques de caractérisation **43**

1.8.1. La microscopie électronique à balayage 44

1.8.2. La microscopie à force atomique AFM 45

1.8.3. La diffraction des rayons X (DRX) 46

1.8.4. Microscopie électronique en transmission 47

1.8.5. Spectroscopie de photoluminescence 48

1.9. Quelques applications des nanofils **50**

1.10. Conclusion **59**

Bibliographie **60**

Chapitre 2 ..... **65**

Croissance de nanofils de GaN **65**

2.1. Introduction 67

2.2. Etat de l'art 68

2.2.1. Croissance sans catalyseur 68

2.2.1.1. Procédé MBE 68
2.2.1.2. Procédé MOVPE 73
2.2.1.3. Procédé HVPE 75
2.2.2. Croissance avec catalyseur 79

2.2.2.1 Procédé MBE 79
2.2.2.2. Procédé MOVPE 80
2.2.2.3. Procédé HVPE 82
2.2.3. Croissance sélective 85

2.2.3.1. Procédé MBE 85
2.2.3.2. Procédé MOVPE 87
2.2.4. Différence entre les procédés CVD et HVPE 89

2.2.5. Bilan 91

2.3. Résultats expérimentaux de la croissance de fils GaN par HVPE sans catalyseur 92

2.3.1. La croissance de fils de GaN sans étape de préparation des substrats 92

2.3.2. Influence de la température et du rapport V/III 94

2.3.3. Etude structurale des fils de GaN 98

2.3.4. Discussion 101

2.3.5 Croissance des fils GaN sur AlN/Si (111) : étude préliminaire 105

2.3.6. Bilan 107

2.4. Résultats expérimentaux : Croissance des fils GaN assistée par catalyseur 108

2.4.1. Croissance assistée par catalyseur Ni (nickel) 109

2.4.1.1. Contrôle de l'état de surface avant croissance 109
2.4.1.2. Croissance des nanofils 110
2.4.1.3. Etude structurale des nanofils par TEM (Transmission Electron Microscopy) 114
2.4.1.4. Mécanisme de croissance 115
2.4.2. Croissance assisté par catalyseur Au-Ni (or-nickel) 120

2.4.2.1. Influence de la nitruration avant croissance 121
2.4.2.2. Influence de la température et du rapport V/III 125
2.4.2.3. Etude structurale des nanofils par TEM 127
2.4.2.4. Etude optique par microphotoluminescence 130
2.4.2.5. Mécanisme de croissance 132

2.5. Conclusion 135

Bibliographie 137

Chapitre 3 143

Croissance de nanofils de GaAs 143

3.1. Introduction 145

3.2. Structure cristalline des nanofils de GaAs 146

3.3. Etat de l'art 147

3.3.1. Croissance avec catalyseur 147

3.3.1.1. Procédé MOVPE 147
3.3.1.2. Procédé MBE 152
3.3.2. Croissance sélective 154

3.3.2.1. Procédé MOVPE 154
3.3.2.2. Procédé MBE 156
3.3.3. Structure et formation des fautes d'empilement dans les nanofils de GaAs 157

3.4. Croissance de nanofils de GaAs par VLS-HVPE 161

3.4.1. Autostructuration de la surface Au/Ga du substrat avant croissance 161

3.4.2. Croissance de nanofils de GaAs de diamètre supérieur à 50 nm 162

3.4.2.1. Etude expérimentale de la croissance HVPE 162
3.4.2.2. Analyse structurale des nanofils par TEM, HRTEM et EDX 173
3.4.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman 175
3.4.2.4. Caractérisation électrique 176
3.4.2.5. Bilan 177
3.4.3. Croissance de nanofils de GaAs de diamètre inférieur à 40 nm 179

3.5. Discussion : mécanisme de croissance et modélisation 184

3.6. Bilan général 191

Bibliographie 192

Conclusion et perspectives 197

Annexe A 203

Annexe B 207

Annexe C 211

Lexique

MBE	Molecular Beam Epitaxy
PVD	Physical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy
MOVPE	Metalorganic Vapor Phase Epitaxy
MEB	microscopie électronique à balayage
AFM	Atomic Force Microscopy
DRX	diffraction des rayons X
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
RHEED	reflection high-energy electron diffraction
µPL	microphotoluminescence
QMS	quadrupole mass spectrometry
VLS	Vapeur-Liquide-Solide
VSS	Vapeur-Solide-Solide
Ga	Gallium
Au	Or
Ni	Nickel
SAG	Selective Area Growth
CBE	Chemical Beam Epitaxy
ELO	Epitaxial Lateral Overgrowth
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
LED	Light Emitting Diode
NH_3	Ammoniac
AsH_3	Arsine
GaCl	Chlorure de gallium
CBED	Convergent Beam Electron Diffraction
EELS	Electron energy loss spectroscopy
KPFM	Kelvin probe force microscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
cfc	Cubique à faces centrées
2D	Couche plane
FWHM	Full Width at half Maximu

Introduction

La croissance de semiconducteurs III-V à l'échelle micrométrique, sub-micrométrique et maintenant nanométrique constitue une des premières étapes de réalisation des composants de l'électronique et de l'optoélectronique. La synthèse de matériaux semiconducteurs à l'échelle du nanomètre pose de réels problèmes technologiques, tels que le contrôle des morphologies et des facteurs de forme, et de la qualité cristalline.

La croissance des semiconducteurs est réalisée par épitaxie de couches de composition, de dopage et d'épaisseur différents. Il existe essentiellement trois méthodes permettant le dépôt de ces couches : l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy), l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (MOVPE : Metal Organic Vapour Phase Epitaxy), et l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE : Hydride Vapour Phase Epitaxy).

L'exigence du marché, imposée par la miniaturisation et l'amélioration des performances des composants semiconducteurs, a fortement motivé le développement d'un axe de recherche nouveau dédié à la croissance de nanofils semiconducteurs. L'intérêt pour ces systèmes unidimensionnels a fortement progressé depuis le début des années 2000.

Les nanofils sont des nanostructures unidimensionnelles dont le diamètre est compris entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, et dont la longueur est en général de quelques micromètres. Ces nanostructures sont caractérisées par un rapport surface/volume important, la surface spécifique élevée permettant une relaxation élastique efficace des contraintes.

Ces propriétés sont des atouts considérables pour la réalisation de détecteurs de gaz bio-chimiques, de diodes électroluminescentes, de diodes Laser, ou encore de cellules photovoltaïques.

Plusieurs techniques ont été mises en place pour réaliser la croissance de nanofils sans et avec l'utilisation de catalyseurs, telles que la MBE, la MOVPE et la CVD (Chemical Vapour Deposition). Pour ce qui est de la HVPE, la croissance de nanofils semiconducteurs par ce procédé est encore ''méconnue''.

A notre connaissance, l'Institut Pascal est le seul laboratoire en Europe qui développe la croissance de nanofils de GaN par HVPE avec et sans utilisation de catalyseur. Les autres groupes qui ont

démontré la croissance de nanofils de GaN par HVPE sont situés principalement en Asie (Corée du sud et Chine) et aux Etats-Unis (Université d'Harvard et National Institute of Standards and Technology). L'utilisation de la technique HVPE reste marginale pour la synthèse de nanofils de GaN. Dans la littérature, peu d'informations sur les conditions expérimentales de croissance et les propriétés des nanofils GaN réalisés par cette méthode sont explicitées. Les mécanismes de croissance et la polarité des fils et nanofils de GaN par HVPE restent à étudier.

Contrairement au GaN, la croissance de nanofils de GaAs par HVPE n'avait jamais été démontrée avant nos travaux, et l'Institut Pascal est actuellement le seul groupe dans le monde qui développe la croissance de nanofils de GaAs par la méthode aux hydrures. Les épitaxieurs de nanofils semiconducteurs III-V par MBE et MOVPE sont confrontés à un problème majeur : le contrôle de la structure cristalline. L'existence de défauts structuraux affecte considérablement les propriétés optiques et électroniques des nanofils et le contrôle de la structure et de la qualité cristallographique est donc actuellement l'un des défis majeurs de la synthèse des nanofils semiconducteurs III-V.

L'objectif général de cette thèse est de démontrer la faisabilité de la croissance de nanofils GaN et GaAs par HVPE, et d'étudier l'effet des conditions expérimentales sur les propriétés structurales et optiques des nanofils obtenus.

Ce manuscrit présente en conséquence une étude approfondie de la synthèse de nanofils de GaN et GaAs par HVPE et comporte trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques de croissance ainsi qu'à un bref historique sur la croissance de nanofils. Dans le contexte actuel des Nanosciences, il nous est apparu important de positionner l'Institut Pascal, seul laboratoire en Europe à investiguer la HVPE pour la croissance de nanofils de GaN et le seul au monde pour la croissance de nanofils de GaAs. Au cours de ce même chapitre, je présente les différents acteurs de la HVPE dans le monde avec une attention particulière portée aux groupes qui développent ce procédé pour la croissance de nanofils. Les différents moyens expérimentaux de caractérisation utilisés pour mener à bien ce travail sont également présentés. Enfin, la démonstration de l'utilité des nanofils dans le domaine des capteurs (de gaz ou biologiques) ou en optoélectronique est présentée via des exemples d'applications pour lesquels les nanofils synthétisés au cours de ma thèse constituent des candidats à fort potentiel.

Le second chapitre est dédié à la croissance de nanofils de GaN. Une partie conséquente du travail a été une étude bibliographique consacrée à l'exploitation des conditions expérimentales issues de données de la littérature qui permettent la croissance filaire de GaN en présence ou non de catalyseur. Une étude expérimentale détaillée est présentée en fonction de la nature des substrats (silicium ou saphir), de la préparation de la surface des substrats pré-croissance en présence ou non de catalyseur, de la température et enfin du rapport III/V. Tout d'abord, nous cherchons à

développer un protocole qui permet la croissance de fils de GaN directement sur substrat silicium et saphir plan-c sans utilisation d'une couche tampon (AlN ou SiN_x), ce qui est difficile à obtenir avec les autres techniques de croissance. Ensuite, nous étudions la croissance catalytique de nanofils de GaN. Le chapitre comprend également une analyse approfondie des nanofils par la microscopie électronique en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) et l'analyse dispersive en énergie (EDX : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), ce qui a permis de déterminer les mécanismes responsables de la croissance des nanofils. Leurs propriétés optiques ont été examinées par des mesures de microphotoluminescence, sur un nanofil unique et sur un ensemble de fils.

Le dernier chapitre présente les travaux portant sur la croissance de nanofils de GaAs par HVPE en utilisant l'or comme catalyseur. Nous présentons un bref état de l'art afin de pouvoir comparer les caractéristiques morphologiques (forme et structure cristallographique) des nanofils synthétisés par MBE et MOVPE avec celles des nanofils obtenus par VLS-HVPE. Puis, nous présentons les résultats expérimentaux de la croissance de nanofils de GaAs par VLS-HVPE et leurs caractérisations. Nous terminons par une discussion sur les mécanismes de croissance mis en jeu en environnement VLS-HVPE pour le matériau GaAs.

Enfin, je conclus sur ce travail et je présente quelques perspectives.

Chapitre 1

Les nanofils semiconducteurs : généralités, méthodes et mécanismes de croissance, applications

1.1. Les différentes techniques d'epitaxie

Alors que la cristallogénèse a été étudiée depuis le début du XXème siècle, le terme ''épitaxie'' pour décrire le processus conduisant au dépôt d'un cristal sur un substrat de même structure, n'a été introduit qu'en 1928 par Royer et al. [Royer28]. Ethymologiquement, épitaxie vient du Grec : épi (ε π ι) : sur, et taxi (τ α ξ η) : l'ordre. Cette technique consiste à utiliser la surface d'un cristal, par définition parfaitement ordonnée, comme support appelé substrat. Exposé et en interaction avec une phase mère liquide ou gazeuse, ce dernier servira de germe cristallin à une croissance ordonnée progressive, couche atomique après couche atomique, d'un monocristal de même orientation que le substrat initial. Cette couche peut être dopée ou non pendant le procédé d'épitaxie. C'est donc un passage d'une phase A mère vers une phase A solide. Selon la nature de la phase mère, on peut classer les techniques de croissance des semiconducteurs III-V et nitrures (III-N) en deux grandes catégories :

1. Les techniques de dépôt par voie physique tels que la MBE (Molecular Beam Epitaxy) et la PVD (Physical Vapor Deposition), basées sur la condensation d'un jet d'atomes ou de molécules sur un substrat;
2. Les dépôts par voie chimique tels que la MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), CVD (Chemical Vapor Deposition) et la HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy), qui impliquent un processus de réaction chimique pour la formation du dépôt.

Les méthodes d'élaboration les plus couramment employées pour la croissance de GaN et de GaAs sont le dépôt par jets moléculaires (MBE) et le dépôt en phase vapeur par précurseurs organométalliques (MOVPE). En MBE, la vitesse de croissance est lente (~ 1µm/h), due à la faible pression résiduelle. L'avantage de cette croissance lente est de pouvoir contrôler à la monocouche près les épaisseurs des différentes couches lors de la réalisation d'hétérostructures, ainsi que d'obtenir des interfaces abruptes lors d'un changement de composition de matériau. Un autre avantage est la possibilité de réaliser des analyses en temps réel pendant la croissance. Cependant, la croissance sous ultravide est contraignante et les recours à des systèmes de pompage rendent l'exploitation d'un bâti MBE plus délicate.

En MOVPE, la vitesse de croissance est légèrement supérieure à la MBE (1 - 6 µm/h). Il est alors aisé également de faire croître des couches minces avec des interfaces abruptes. A l'heure actuelle, la MOVPE est la méthode de choix pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques commerciaux. La croissance de GaN et de GaAs par MOVPE provient de la réaction d'un gaz organométallique (TriMéthylGallium TMGa) avec respectivement de l'ammoniac NH_3 ou de l'arsine AsH_3. Bien que la MOVPE soit la méthode la plus utilisée pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques, les

faibles vitesses de croissance ne permettent pas la croissance de quasi-substrats de GaN pour l'homoépitaxie. La HVPE est la technique la plus adéquate pour l'obtention de substrats GaN.
L'utilisation de précurseurs de croissance gazeux chlorés confère à la technique HVPE sa propriété physique principale : le procédé HVPE est proche équilibre. La fréquence de décomposition des précurseurs gazeux (i.e. la déchloruration) est rapide. Il n'y a donc pas de retard cinétique aux réactions de dépôt ; une augmentation (ou diminution) de la sursaturation de la phase vapeur entraîne quasi instantanément un déplacement de la réaction vers la formation du solide (ou vers sa sublimation). C'est ainsi que le procédé HVPE est considéré comme proche équilibre. Une grande plage de variation des vitesses de croissance peut alors être obtenue pour les composés III-V en jouant sur la température et la composition de la phase vapeur : de 1 à 100 µm/h. Cette vitesse « élevée » ainsi que la difficulté d'effectuer des variations rapides de composition en éléments III dans la phase gazeuse, l'espèce III-Cl étant produite à haute température dans une zone amont dans l'enceinte de réaction qui par suite doit être maintenue à haute température (réacteur à mur chaud), ont joué en défaveur de la technique HVPE lorsque les besoins en hétérostructures de basse dimensionnalité sont apparus. Une autre limitation s'est imposée pour le dépôt des couches comportant de l'aluminium. Les réactions impliquant des chlorures d'aluminium sont endothermiques, et les essais effectués dans les années 60 ont conduit systématiquement à des dépôts parasites sur les parois chaudes des réacteurs déplétant presque totalement la phase gazeuse en amont des substrats. La MOVPE développée à la fin des années 60 s'est alors imposée.

1.2. Historique de la croissance de nanofils

La découverte des nanofils s'est faite en 1964 par Wagner et Ellis [Wagner64] de façon non intentionnelle en croissance catalytique appelée VLS (Vapeur-Liquide-Solide) par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) de silicium (Si) sur un substrat Si(111). Dans leur expérience une particule d'or (Au) est déposée sur un substrat Si(111). L'ensemble est porté à haute température pour former l'alliage Au-Si liquide. Cet alliage est soumis alors à un flux gazeux de $SiCl_4$ qui se décompose à son contact pour libérer des atomes de Si. L'incorporation de Si est favorisée par la présence de l'alliage liquide ce qui permet la croissance de whiskers dans la même direction que le substrat Si (direction $\langle 111 \rangle$) (Fig.1.1). Wagner et Ellis ont expliqué ce phénomène par le fait que la goutte est un site préférentiel pour le dépôt des gaz, ce qui provoque une sursaturation élevée en Si dans l'alliage liquide. Un gradient de concentration est établi et donne lieu à une précipitation du Si vers l'interface liquide-solide où il cristallise pour initier la croissance d'un whisker.

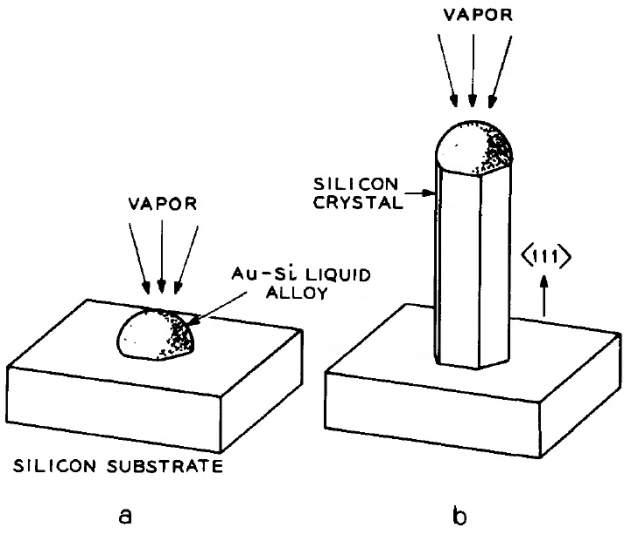


FIGURE 1.1 - Schéma descriptif de la croissance de nanofils de silicium avec catalyseur [Wagner64].

Le mécanisme de croissance des whiskers de Si assisté par Au a été ensuite étudié par Givargizov [Givargizov73 ; Givargizov75]. Une approche thermodynamique lui permet de montrer que la présence de la phase liquide induit une diminution des deux énergies d'activation à l'interface vapeur-liquide (réaction chimique de décomposition) et liquide-solide (nucléation).

Depuis la date de publication des travaux de Wanger et Ellis en 1964, il a fallu attendre plus d'une vingtaine d'années pour voir le retour de la croissance assistée par catalyseur. En 1991, Hiruma et al. [Hiruma91] montrent pour la première fois la croissance de nanowhiskers de GaAs de diamètre inférieur à 100 nm sur substrat GaAs masqué par SiO_2 grâce à la technique MOVPE. En parallèle, Yazawa et al. [Yazawa91 ; Yazawa92] de la société ''Hitachi'' publient aussi la croissance de nanowhiskers d'InAs de diamètre inférieur à 100 nm sur substrats GaAs masqués par SiO_2 en utilisant du triméthyle indium $In(CH_3)_3$ pour l'élément III au lieu de triméthyle gallium $Ga(CH_3)_3$. En 1997, Westwater et al. [Westwater97] montrent la croissance de nanofils de Si de diamètre inférieur à 100 nm par la technique CVD (Chemical Vapor Deposition).

Depuis le début des années 2000, la croissance de nanofils (de tout type, semiconducteurs et autres) et l'étude de leurs propriétés font l'objet d'un nombre de publications progressant exponentiellement comme le démontre la figure 1.2 publiée dans un article Nanoletters par Yang et al. [Yang10].

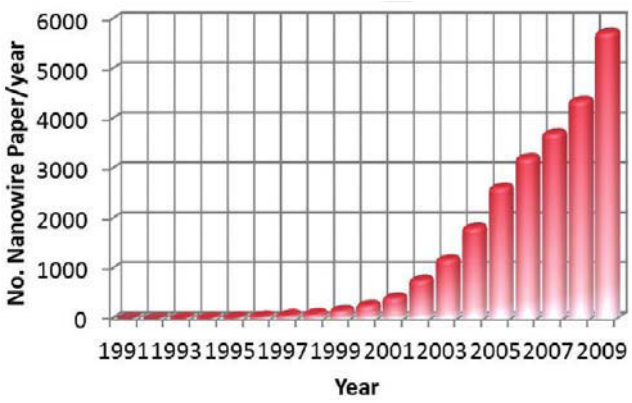


FIGURE 1.2 - Nombre de publications sur la croissance ou applications de nanofils entre 1992 et 2009. Source ISI Web of Knowledge : mot clé ''nanowires'' [Yang10].

1.3. Les principaux acteurs mondiaux

Le nombre de groupes qui développent la croissance de nanofils de GaN et GaAs est très important, c'est pourquoi nous avons fait le choix de ne présenter que les acteurs majeurs. Ces groupes ont fortement participé au développement des méthodes de croissance des nanofils, à l'optimisation des conditions de croissance, à la compréhension des mécanismes de croissance, à l'amélioration de la qualité cristalline des fils et à la validation du potentiel de leurs applications dans divers domaines de la science (électronique, biologie, médecine…). De plus, j'ai régulièrement fait référence à leurs travaux au cours de ce manuscrit.

<u>En France :</u>

- le groupe ELPHYS du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN, CNRS UPR 20) à Paris, développe la synthèse de nanofils semiconducteurs III-V classiques et nitrures par MBE avec ou sans utilisation de catalyseur métallique. Ses recherches sur les mécanismes de croissance des nanofils III-V ont abouti en particulier à proposer un modèle théorique de croissance devenu une référence mondiale [Glas07]. Les bases de ce modèle seront présentées dans le chapitre 3.

- le groupe de Nanophysique et semiconducteurs du ''CEA-CNRS/INAC'' à Grenoble, développe la croissance de nanofils de GaN et de InGaN par MBE et MOVPE pour réaliser des diodes électroluminescentes (LEDs). Les nouveaux résultats ont motivé la création d'une Start-up. Son objectif est de développer une technologie LEDs à base de nanofils GaN/InGaN par MOVPE à des coûts de fabrication réduits et possédant des performances élevées pour concurrencer les LEDs conventionnelles disponibles actuellement sur le marché.
- le groupe NanoCRHEAction du Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA, CNRS UPR 10) à Valbonne est spécialisé dans l'épitaxie et la caractérisation de semiconducteurs tels que les nitrures et les oxydes par MBE et MOVPE. Ce fut l'un des premiers groupes à avoir identifié la croissance filaire de GaN par MBE sur des substrats saphir nitrurés [Grandjean97].
- le groupe EPIPHY de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, CNRS UPR 8520) à Lille, est spécialisé dans la synthèse de nanofils à base de matériaux à très haute mobilité d'électrons (InAs, InSb et InAsSb) ou de trous (GaSb et GaAsSb). Ils ont également étudié la croissance sélective de nanofils de GaAs directement sur substrat silicium.

<u>En Europe :</u>

- le groupe Semiconductor Devices du Institute for Systems based on Optoelectronics and Microtechnology en Espagne a été le premier à avoir démontré la croissance de nanofils de GaN. Ce groupe a développé un savoir-faire dans la synthèse de nanofils nitrurés qui a contribué de manière importante au développement de la croissance de nanofils de GaN et d'hétérostructures à base de nitrures sur substrat silicium.
- le Nano Lab de Lund University en Suède, est actuellement leader dans le domaine de la croissance et de la caractérisation des nanofils semiconducteurs III-V hors nitrures, principalement par le procédé MOVPE et les investigations par microscopie électronique en transmission (TEM). Les points forts du groupe sont la réalisation d'études systématiques complètes en fonction des conditions expérimentales et l'étude de leur influence sur la morphologie et les propriétés des nanofils. Actuellement, le groupe développe la croissance des nanofils semiconducteurs III-V ternaires pour la nanoélectronique.
- le laboratoire des matériaux semiconducteurs de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse, est spécialisé dans la croissance auto-entretenue de nanofils de GaAs par MBE pour des applications dans le domaine de l'énergie. Le groupe est connu pour ses études

approfondies effectuées sur les nanofils de GaAs par la spectroscopie Raman afin de comprendre les mécanismes du dopage et leurs propriétés électroniques.

- le groupe Epitaxy du Paul-Drude Institut en Allemagne, s'intéresse à la croissance de nanofils semiconducteurs III-V et nitrures par MBE. Le groupe est reconnu pour avoir significativement contribué à la compréhension des premiers stades de croissance des nanofils avec et sans catalyseur en utilisant des analyses in-situ basées sur la diffraction des électrons de haute énergie (RHEED) et la spectrométrie de masse quadripolaire (QMS).
- l'Institute of Semiconductor Technology du Braunschweig University of Technology en Allemagne, développe la croissance sélective de fils GaN par MOVPE pour la réalisation de dispositifs électroluminescents de type LEDs.

<u>Au niveau international :</u>

- le groupe de Lieber de Harvard University aux Etats-Unis, explore l'interface entre la nanoscience et la biologie, et la nanoélectronique et la nanophotonique. Depuis 2000, il s'est concentré sur la croissance des nanofils semiconducteurs IV (Si/Ge), III-V et GaN par ablation laser, CVD et MOVPE. Ils sont leaders dans la réalisation des dispositifs à base de nanofils pour des applications en médecine et biologie, ils ont publié des travaux marquants sur la détection du cancer dans le corps ou des virus à l'aide de dispositifs nanofils.
- the Department of Chemistry de Berkeley University aux Etats-Unis, a été pionnier dans la croissance de nanofils de GaN par MOVPE. Ce groupe étudie maintenant les problématiques liées à l'énergie.
- the Sandia National Laboratories aux Etats-Unis, s'intéresse à la croissance catalytique des nanofils GaN par MOVPE. Il est le seul dans le monde à montrer la croissance par VLS MOVPE de nanofils de GaN organisés et orientés perpendiculairement à la surface du substrat par VLS-MOVPE.
- the Semiconductor Optoelectronics and Nanotechnology group d'Australian National University en Australie, est spécialisé dans la croissance des nanofils semiconducteurs III-V par VLS-MOVPE. Ses recherches se focalisent sur le contrôle de la morphologie et la structure des nanofils III-V afin d'élaborer des cartographies de conditions de croissance détaillées.
- le groupe Quantum-functional Semiconductor Research Center, de l'Université Dongguk en Corée du sud est leader dans la croissance de fils GaN par HVPE. Ce groupe a aussi été le premier a démontré la croissance de fils InGaN par HVPE.

Cette description constitue une liste non exhaustive, car certains groupes développent en parallèle la croissance des nanofils à base d'autres matériaux semiconducteurs tels que les IV, II-VI…

Cet intérêt général pour les nanofils est lié aux propriétés électroniques et optiques à fort potentiel des nanofils.

1.4. Propriétés et procédés de synthèse des nanofils

Les nanofils sont des structures unidimensionnelles ‘’1D’’ dont le diamètre varie de quelques dizaines à plusieurs nanomètres, et dont la longueur varie de quelques micromètres pour les semiconducteurs (III-V) à quelques millimètres pour le silicium (Si). La géométrie 1D présente des différences et plusieurs atouts par rapport aux couches planaires ‘’2D’’.

Du fait de leur géométrie, les nanofils possèdent un nombre important d’atomes de surface par rapport aux atomes de volume ce qui donne une importance majeure aux phénomènes de surface et engendre des propriétés physico-chimiques nouvelles. Leur rapport surface/volume ou surface spécifique élevée en fait des candidats idéaux en tant que capteurs ou détecteurs pour des applications en environnement, biologie ou médecine.

Les phénomènes de confinement quantique qui apparaissent lors de la diminution de la taille des nanofils font l’objet de recherches importantes. Certains auteurs leur attribuent l’augmentation du gap du matériau semiconducteur lorsque leur diamètre diminue. Par exemple, Akiyama et al. [Akiyama08] ont montré que la largeur du gap des nanofils GaN peut atteindre jusqu’à 4.7 eV pour un diamètre de 1,3 nm.

Il est aujourd’hui admis qu’en raison de leur faible diamètre, les contraintes liées aux désaccords de maille entre le matériau et le substrat se relaxent sur la surface libre des nanofils. Ces nanofils sont exempts de défauts même lorsque les matériaux constituant les nanofils présentent un fort désaccord de paramètre de maille [Glas06]. La relaxation des contraintes sur la surface du nanofil permet la croissance d’hétérostructures axiales présentant une qualité cristalline de puits quantiques meilleure que dans le cas des couches 2D. Glas [Glas06] a montré qu’en dessous d’un diamètre critique de 25 nm, quels que soient la hauteur du puits quantique et le désaccord de maille, aucune dislocation interfaciale ne sera introduite (Fig.1.3 (a)). Dans le cas des hétérostructures radiales ‘’cœur/coquille’’, l’épaisseur de la coquille et le rayon du nanofil du cœur jouent un rôle important. Pour avoir des hétérostructures radiales sans défaut, Il faut que la surface du puits quantique soit grande par rapport au volume du nanofil (rayon très faible). Raychaudhuri et Yu [Raychaudhuri06] ont montré qu’il existe un rayon critique en-dessous duquel la formation des dislocations n’est pas possible et les hétérostructures sont exemptes de défauts (Fig.1.3 (b)).

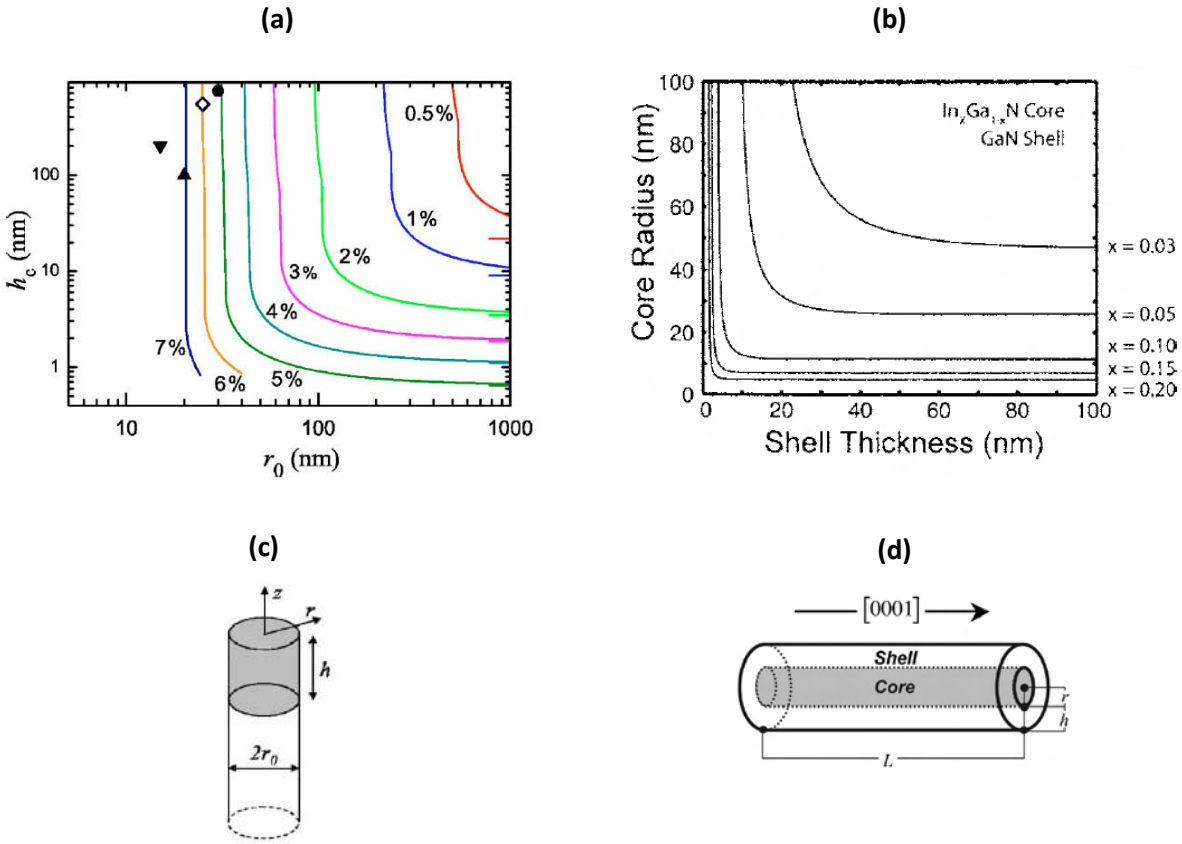


FIGURE 1.3 - (a) Variations de l'épaisseur critique h_c en fonction du rayon r_0 du nanofil, au-delà de cette valeur h_c apparaissent des dislocations à l'interface [Glas06]. (b) Dimensions critiques d'une hétérostructures radiale pour un nanofil cœur GaN et coquille $In_xGa_{1-x}N$ pour différentes compositions en indium [Raychaudhuri06]. Représentations schématiques (c) d'une hétérostructure axiale et (d) d'une hétérostructure radiale.

Ces avantages uniques ont motivé l'intérêt de la communauté scientifique pour le développement des techniques de croissance et la recherche de nouvelles voies de synthèse de nanofils pour l'industrie, afin de démontrer qu'ils peuvent être utilisés comme blocs de construction dans les technologies futures. Deux voies ont été utilisées pour la synthèse des nanofils. La première dite VLS, consiste à utiliser un métal approprié pour induire la croissance des nanofils. Cependant, l'utilisation du métal pour la croissance des nanofils pose un grand problème pour l'industrie de la microélectronique. Dans le cas du silicium, il a été observé que les atomes d'or s'incorporent dans le nanofil, ce qui dégrade la qualité du matériau [Allen08]. Aujourd'hui cette méthode est sujet à débat pour la croissance des nanofils semiconducteurs III-V [Shtrikman12]. Pour contourner ce problème de nouvelles voies sans utilisation de catalyseur ont été développées. Par exemple, la croissance entretenue (self-catalyst), la croissance sélective (SAG : Selective Area Growth), ou la fabrication des nanofils par gravure.

La méthode de la gravure, dite approche ''top-down'', est moins utilisée pour la réalisation de nanofils car elle génère des défauts au niveau des surfaces du nanofil et il est difficile de fabriquer des nanofils avec un grand rapport de forme (rapport longueur/diamètre).
Dans la suite, nous présentons le principe des modes de croissance avec et sans catalyseur et nous décrivons les mécanismes de croissance des nanofils nécessitant ou non la présence d'un catalyseur.

1.5. Les modes d'élaboration des nanofils

1.5.1 Croissance assistée par catalyseur

Bien que la synthèse des nanofils assistée par catalyseur et l'étude de leurs propriétés physiques soit aujourd'hui très développée, les mécanismes entrant en jeu pendant la croissance sont encore sujet à de nombreux débats. Nous allons présenter une brève description du mécanisme classique VLS et montrer les limites rencontrées dans l'interprétation de certains résultats expérimentaux.
Comme présenté en figure 1.1, un métal catalyseur approprié est utilisé pour former un alliage avec les atomes métalliques de la surface du substrat et avec le gaz envoyé dans le réacteur. Durant la croissance, cet alliage est soit à l'état liquide, soit solide. L'apport de matière première vient de la phase vapeur qui se décompose sur la surface de l'alliage. Les espèces volatiles produits de la décomposition se désorbent et l'espèce à faire croître s'incorpore dans l'alliage jusqu'à le saturer. L'apport continue de la matière induit une sursaturation de l'alliage. Cette sursaturation représente la concentration en élément III dans la goutte catalytique qu'il ne faut pas confondre avec la sursaturation de la phase vapeur définie par l'équation 1.3 du paragraphe 1.7.2. Si la sursaturation est suffisante, la nucléation se produit à l'interface entre l'alliage et la surface du substrat. Dans le cas de la croissance de nanofils avec l'or, les atomes d'or peuvent s'incorporer dans le nanofil et peuvent créer des niveaux électroniques profonds qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge, ce qui dégrade les qualités du matériau. La description du mécanisme VLS est incomplète et ne prend en compte que l'incorporation directe des atomes de la phase vapeur dans l'alliage. Ce modèle proposé par Wagner et Ellis [Wagner64] n'explique pas certain résultats expérimentaux, comme le fuselage des nanofils.
En plus du mécanisme classique proposé par Wagner et Ellis en 1964, trois autres mécanismes permettant d'expliquer la croissance VLS filamentaires ont été identifiés [Chen01 ; Bhunia04 ; Plante06]. Les figures 1.4 (a) et (b) illustrent l'adsorption directe des éléments de croissance sur la goutte. Le premier mécanisme consiste en une diffusion à travers la goutte (Fig.1.4 (a)). Dans le deuxième mécanisme, les ad-espèces diffusent sur la surface de la goutte avant, soit une désorption, soit une incorporation au niveau de l'interface (Fig.1.4 (b)). Le dernier mécanisme d'apport de

matière pour la croissance catalytique est le résultat de l'adsorption des espèces depuis la phase vapeur sur la surface du substrat, d'une diffusion par la suite jusqu'à la base du fil, ensuite le long des flancs du fil jusqu'à l'incorporation au niveau de l'interface de croissance (Fig.1.4 (c)).

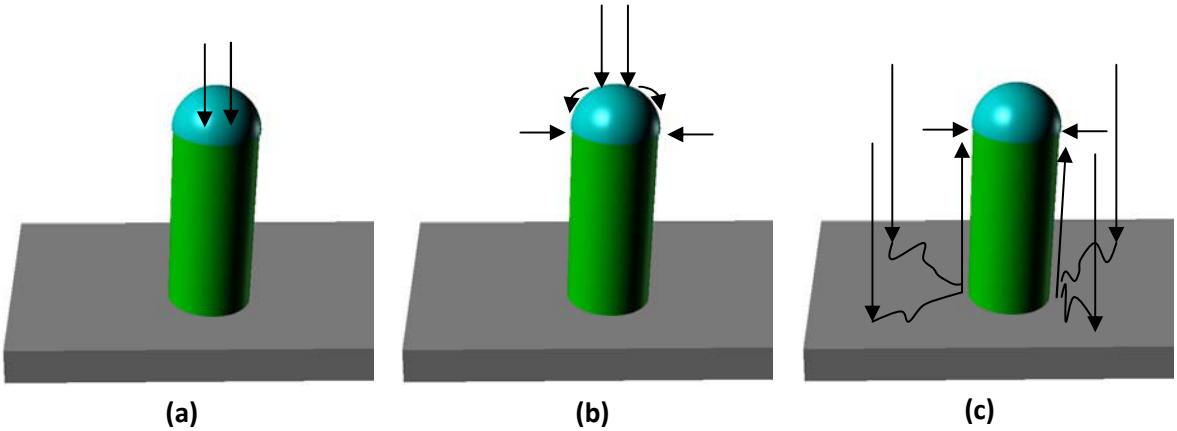


FIGURE 1.4 - Mécanismes de croissance VLS. Apport de matière première depuis la phase vapeur et incorporation au niveau de l'interface liquide solide : (a) à travers la particule catalytique, (b) par adsorption sur la particule et diffusion sur sa surface, (c) adsorption sur la surface du substrat, diffusion dans un premier temps sur la surface 2D jusqu'à la base du fil, et dans un deuxième temps le long du fil.

En général, la croissance catalytique des nanofils par MBE et MOVPE est essentiellement gouvernée par le mécanisme de diffusion (Fig. 1.4 (c)). Harmand et al. [Harmand07] ont montré que la morphologie des nanofils de GaAs dépend fortement de la température de croissance. A 400 °C, les nanofils sont fuselés, avec un diamètre large au niveau de la base du nanofil et qui se réduit au fur et à mesure que l'on s'approche du catalyseur situé au sommet du nanofil (Fig.1.5 (a)). Ceci est une conséquence directe de la faible longueur de diffusion des ad-espèces en surface. Lorsque la température augmente à 580 °C la longueur de diffusion des ad-espèces augmente, et les nanofils deviennent longs et fins avec un diamètre à la base équivalent au sommet. Cependant, lorsque la longueur des nanofils atteint 3 µm, les nanofils prennent la forme d'une aiguille (Fig1.5 (b)). En effet, cette longueur des nanofils correspond à la longueur de diffusion limite des ad-espèces. Une augmentation supplémentaire de la température (>600 °C) augmente la probabilité de désorption des ad-espèces, engendrant une diminution de leur temps de séjour en surface avant désorption. En conséquence, la densité des nanofils obtenus à cette température est très faible liée à la forte désorption (Fig1.5 (c)).

Ce phénomène a également été décrit par Inoue et al. [Inoue07] pour le GaN. Ils ont montré que les ad-espèce qui participent à la croissance catalytique des nanofils de GaN par MOVPE proviennent principalement de la surface du substrat par diffusion et la morphologie des nanofils GaN, change avec la température de croissance.

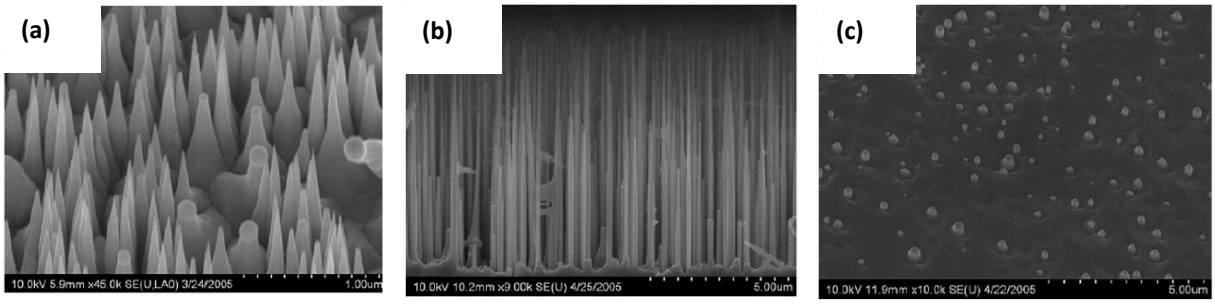


FIGURE 1.5 - Croissance de nanofils de GaAs en fonction de la température en VLS-MBE (a) T=300°C, (b) T=400°C et (c) T=580°C [Harmand07].

Dans la littérature, la modélisation du mécanisme VLS a été largement développée pour expliquer les résultats expérimentaux comme le fuselage des nanofils, la dépendance de la vitesse de croissance avec le diamètre des nanofils et la température de croissance, et la formation du polytypisme (transition de la phase cubique à wurtzite) dans les nanofils. Un modèle qui décrit le fuselage et la formation des défauts dans les nanofils de GaAs en se basant sur des effets thermodynamiques et cinétiques qui rentrent en jeu pendant la croissance, a été développé par Dubvrovskii et al. [Dubvroskii08] (Fig.1.6). Le modèle prend en compte :

- la diffusion des adatomes de la surface du substrat jusqu'à la goutte, avec λ : la longueur de diffusion des adatomes ;
- l'effet Gibbs-Thomson ;
- la nucléation à l'interface entre la goutte et le substrat (puis le nanofil), avec μ_A : potentiel chimique des adatome et μ_L : potentiel chimique de la phase liquide ;
- la formation du polytypisme (Wurtzite/Zinc blende) dans les nanofils.

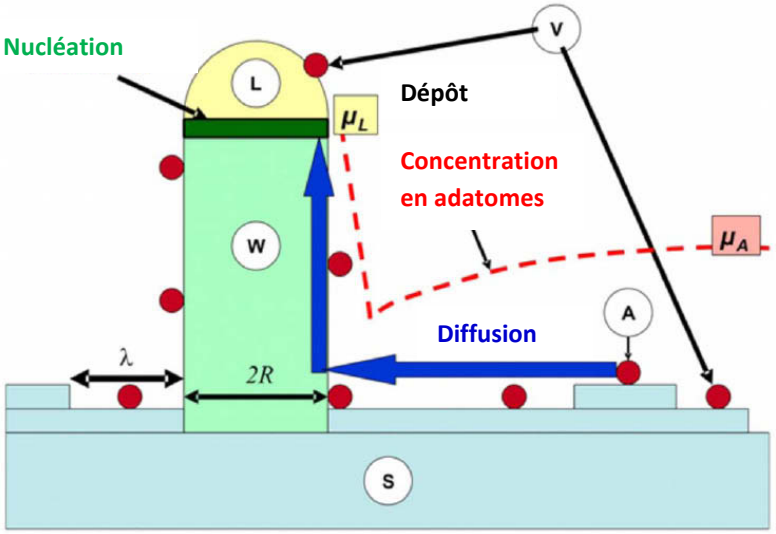


FIGURE 1.6 - Représentation schématique des différents mécanismes pris en compte dans le modèle de croissance VLS de Dubrovskii [Dubrovskii08].

Aujourd'hui pour certains semiconducteurs, il existe encore une confusion entre les mécanismes de croissance VLS et VSS (Vapeur-Solide-Solide). Dans plusieurs études on trouve des contradictions et le mécanisme de croissance des nanofils par catalyseur n'a pas été encore clairement établi, comme cela sera démontré au cours du chapitre 2.

Pour la synthèse de nanofils de GaAs, actuellement une autre voie catalytique est explorée sur substrats masqués SiO_2 ou Si sans utilisation d'or [Foncuberta08 ; Jabeen08 ; Paek09 ; Plissard10]. Au démarrage de la croissance des nanofils, les atomes de gallium s'accumulent dans les ouvertures nanométriques formées sur le substrat. L'accumulation des atomes de gallium conduit à la formation de gouttes liquides nanométriques $Ga_{1-x}As_x$ qui agissent comme un catalyseur pour initier la croissance des nanofils de GaAs, c'est la croissance dite self-catalyst.

1.5.2. Croissance sans catalyseur

La croissance des nanofils sans utilisation de catalyseur a été démontrée soit dans les ouvertures d'un masque diélectrique (SAG : Selective Area Growth) soit directement sur le substrat. La croissance à travers un masque est une méthode permettant de contrôler la taille et la position des nanofils.

Il a été montré que la croissance SAG est essentiellement gouvernée par la diffusion des espèces sur le masque puis sur les facettes du nanofil [Kishino09 ; Gotschke11]. Cela donne lieu à des nucléations parasites sur la surface du masque.

La croissance directe a été mise en évidence pour la première fois par Calleja et al. [Calleja97] pour la synthèse des nanofils GaN sur substrat silicium.

Le mécanisme de croissance de nanofils de GaN sans catalyseur reste à ce jour non expliqué en totalité. Landré et al. [Landré09] ont montré à l'aide des analyses de diffraction in-situ et HRTEM que les germes formés en début de croissance sont complètement relaxés, ce qui est un élément essentiel pour la croissance des nanofils. Consonni et al. [Consonni10] ont proposé un modèle pour analyser la formation de nanofils de GaN. Un germe se forme systématiquement en début du processus de nucléation. Pendant la croissance, ce germe change de forme géométrique. Plusieurs transitions consécutives ont été observées. Ce germe évolue d'une géométrie de calotte sphérique à une pyramide tronquée puis à une nanocolonne par une relaxation élastique des contraintes. Cela induit la formation de quelques dislocations au niveau de l'interface entre les couches de GaN et d'AlN. La diffusion du gallium sur le substrat et sur les facettes du nanofil est aussi essentielle pour la croissance des nanofils.

A partir des résultats obtenus sur la croissance de nanofils de GaN sur $Si(111)$ par MBE sans catalyseur, Debnath et al. [Debnath07] ont proposé un modèle prenant en compte :

- la diffusion des adatomes de la surface du substrat jusqu'au sommet du nanofil ;
- l'incorporation directe des atomes sur la surface du sommet du nanofil ;
- l'adsorption et la désorption des atomes sur les facettes du nanofil et du substrat.

Ces mécanismes entrant en jeu durant la croissance sont illustrés dans la figure 1.7. La croissance des nanofils par MBE sans catalyseur est gouvernée soit par le mécanisme de diffusion de gallium sur les parois du nanofil pour ensuite atteindre le sommet soit par l'adsorption directe sur la facette (1-100) du nanofil GaN [Bertness07 ; Largeau08 ; Lymperakis09]. Ils ont montré que la croissance des nanofils de GaN par MBE ayant des diamètres inférieurs à 80 nm est essentiellement gouvernée par la diffusion des atomes de gallium sur les parois du nanofil, tandis que la croissance des gros fils est gouvernée par l'adsorption directe des atomes sur la facette du sommet du nanofil [Debnath07]. Ce modèle met fin à l'hypothèse de la croissance catalysée par des gouttes de gallium.

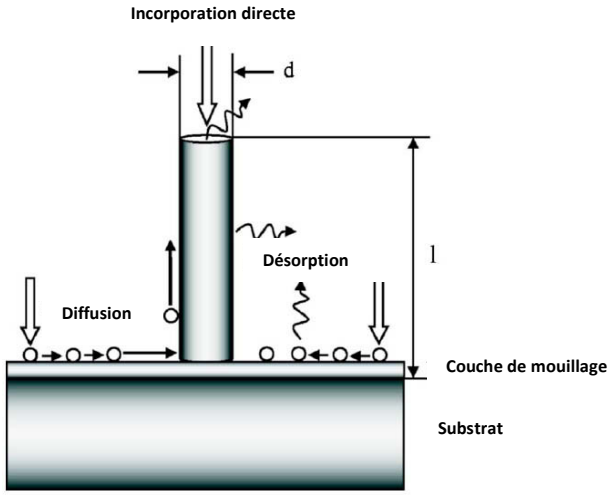


FIGURE 1.7 - Représentation schématique de la croissance de nanofils sans catalyseur et les différents mécanismes qui rentrent en jeu. Modèle de Debnath et al. [Debnath07].

1.6. La HVPE dans le monde

Les études concernant la synthèse de nanofils semiconducteurs se sont considérablement développées ces dernières années en vue de la miniaturisation de futurs composants électroniques et optoélectroniques. Différentes techniques ont été mises en place pour réaliser la croissance de ces matériaux sans et avec l'utilisation d'un catalyseur : Ablation Laser [Morales98 ; Duan00], MBE [Tchernycheva06 ; Tchernycheva07], CBE (Chemical Beam Epitaxy) [Bjork02], MOVPE [Seifert04 ; Koster10] et CVD [He00 ; Lim10]. La croissance de nanofils semiconducteurs par HVPE est encore ''méconnue'' et l'objectif de ce manuscrit est la démonstration de la faisabilité de la méthode aux hydrures pour l'élaboration de nanofils de GaN et GaAs.

A notre connaissance, l'Institut Pascal est le seul laboratoire en Europe qui développe la croissance de nanofils de GaN et de GaAs par HVPE avec et sans utilisation de catalyseur.

En ce qui concerne le GaN, la majorité des groupes ont fait le choix de développer l'outil de croissance HVPE pour l'élaboration de quasi-substrats de GaN. Ce choix s'est imposé à la communauté scientifique puisque toutes les structures optoélectroniques de la filière des nitrures sont actuellement épitaxiées sur hétéro-substrats, ce qui génère des taux de défauts (dislocations, cracks) élevés (de 10^8 à 10^{10} cm^{-2}) dus au désaccord de maille et à la différence des coefficients de dilatation thermique des hétéro-substrats et des structures épitaxiées.

Si on liste les laboratoires qui développent la croissance de GaN en Europe, on trouve :

1. le Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA-CNRS UPR 10), et sa start-up LUMILOG (Nice, France) ;
2. le département de physique, chimie et biologie (IFM) de l'Université de Linköping (Linköping, Suède) ;
3. le département Technologie des Matériaux (TMI) de l'Institut Ferdinard-Braun FBH (Berlin, Allemagne) ;
4. l'Institut des Molécules et des Matériaux (IMM) de l'Université de Radboud Nijmegen (Nijmegen, Pays Bas) ;
5. l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Lausanne, Suisse).

La synthèse de nanofils de GaN par la méthode HVPE a été identifiée pour la première fois en Corée du Sud par Kim et al. [Kim02] en 2002. Les fils ont été obtenus directement sur la surface de substrat saphir plan-c sans utilisation de catalyseur. En 2005, un groupe américain de ''Harvard University'' (Cambridge, USA) a démontré la croissance de nanofils de GaN par VLS-HVPE en utilisant le Nickel comme catalyseur [Seryogin05]. Depuis, peu de travaux sont publiés sur la croissance de nanofils de GaN par la HVPE (~ 20 articles depuis 2005).

Dans le monde, neuf groupes, dont l'institut Pascal, ont montré la croissance de nanofils à base de nitrure (GaN, AlN et InGaN) par HVPE en utilisant des précurseurs chlorés (Fig1.8) :

1. Harvard University (Cambridge, USA) ;
2. University of California, the Departement of Chemistry (Berkely, USA) ;
3. National Institute of Standards and Technology (NIST), Material Measurement Laboratory, (Boulder, USA) ;
4. Dongguk University, Quantum-functional Semiconductor Research Center (Seoul, Korea) ;
5. Hanyang University, Department of Ceramic Engineering (Seoul, Korea) ;
6. Korea Maritime University, Department of Applied Science (Busan, Korea) ;
7. Kyung Hee University, Department of Physics (Seoul, Korea) ;
8. Nanjing University, Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials (Nanjing, China).

En ce qui concerne la croissance des semiconducteurs III-V, l'Institut KTH explore encore les possibilités qu'offre la HVPE pour la croissance de semiconducteurs de la filière InP. Aujourd'hui, si l'on tient compte des travaux publiés, uniquement l'Air Force Research Lab. aux Etat Unis (en collaboration avec l'Université de Stanford), THALES Research and Technology en France et l'Institut Pascal développent la HVPE des semiconducteurs des filières GaAs et InP. L'Institut Pascal est

actuellement le seul groupe dans le monde qui développe la croissance de nanofils de GaAs par HVPE.

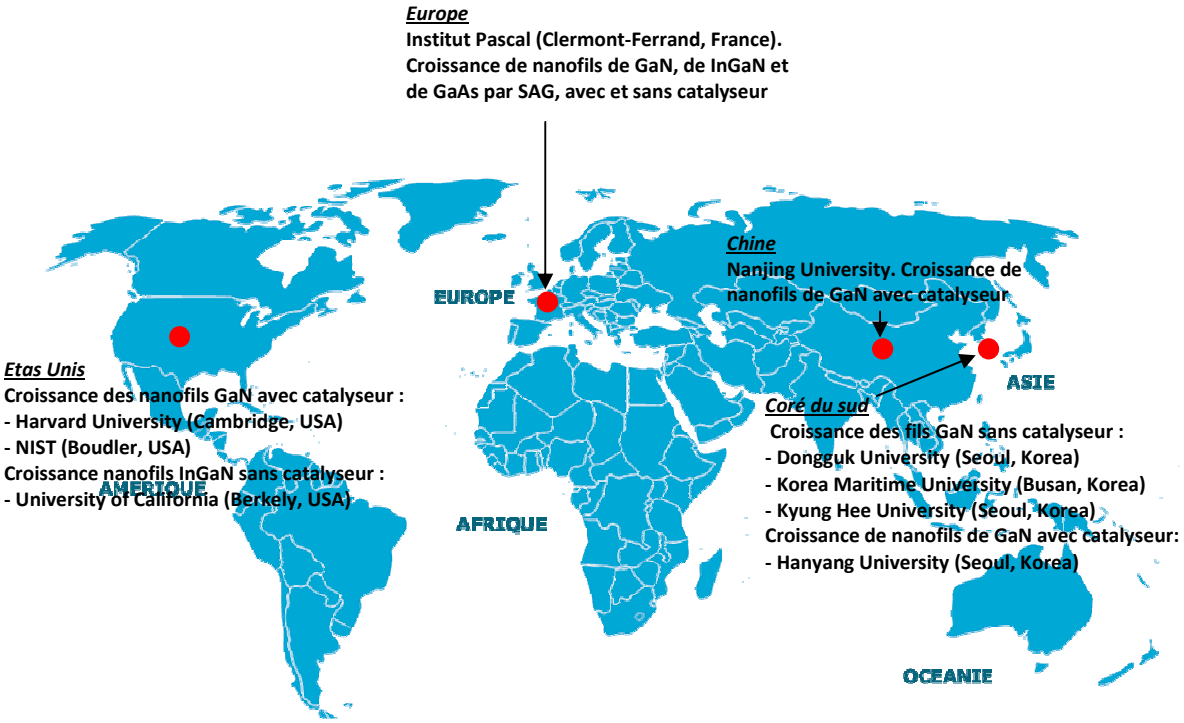


FIGURE 1.8 - Les groupes qui développent la HVPE pour la synthèse de nanofils GaN et GaAs dans le monde.

1.7. Le procédé de l'Institut Pascal

Sur le plan international, la méthode aux hydrures a été abandonnée dans les années 80 au profit de la MOVPE et de la MBE qui ont été développées à l'échelle industrielle et se sont imposées pour la réalisation d'hétérostructures composants des III-V. Depuis les années 90, la HVPE connait un regain d'intérêt grâce à la filière des matériaux nitrures. Les fortes vitesses de croissance atteintes par ce procédé en ont fait un candidat idéal pour la fabrication de quasi-substrats de GaN. L'introduction d'étapes de croissance sélective (SAG) dans la réalisation de structures III-V ou l'utilisation de la technique ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) pour améliorer la qualité des couches de GaN ont également permis d'imposer la HVPE dans les années 2000.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé deux réacteurs HVPE pour la croissance des nanofils. Le premier réacteur est dédié à l'épitaxie des nitrures et le deuxième à celle des semiconducteurs III-V (Ga,In)-(As,P):Si,Zn. La mise en place de ces deux nouveaux réacteurs qui peuvent accueillir des substrats 2 à 3 pouces a été effectuée entre 2006 et 2008 [Tourret08 ; Ramdani10]. Dans la suite, je présente un aperçu des réacteurs et des mécanismes mis en jeu par le procédé HVPE.

1.7.1. Les enceintes de réaction

Les réacteurs sont en quartz (silice synthétique) de haute pureté (teneur en impuretés métalliques inférieure à 8 ppm) d'une longueur totale de 1,55 m (Fig.1.9). Chaque enceinte de réaction en quartz se décompose en trois parties :

- la zone source qui permet la formation des éléments III. Elle est constituée de deux ampoules indépendantes, une contenant un bain métallique liquide de gallium et l'autre un bain métallique liquide d'indium, dans lesquelles circule à chaud (T>780 °C) du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl_g) pour la production de GaCl et InCl. Ces gaz sont dirigés vers le substrat par l'intermédiaire d'un gaz vecteur dont l'arrivée est connectée à la platine d'entrée du réacteur. Une ligne de chlorure d'hydrogène, appelée HCl additionnelle (HCl_{add}) est raccordée à la ligne du gaz vecteur et permet de contrôler la sursaturation dans la phase vapeur (voir paragraphe 1.7.2) ;
- la zone de mélange ou zone centre constituée de deux tubes concentriques, portée à plus haute température par rapport à la zone source afin d'assurer la stabilité des précurseurs d'élément III chlorés et d'homogénéiser la phase vapeur en amont du substrat. La phase vapeur est constituée des précurseurs des éléments III poussés par un flux vecteur depuis la zone source et des précurseurs des éléments V qui sont transportés dans des tubes indépendants connectés à cette zone centre ;
- la zone de dépôt dans laquelle les espèces gazeuses en présence vont réagir et se déposer sur le substrat.

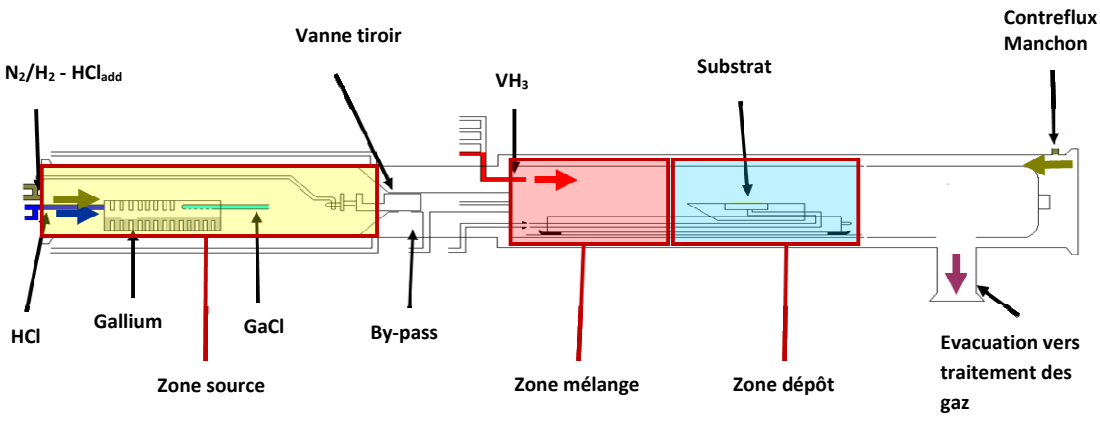


FIGURE 1.9 - Configuration des réacteurs HVPE de l'Institut Pascal.

Les réacteurs sont placés dans un four ''cylindrique horizontal ouvrant'' comportant 6 zones indépendantes qui permet de contrôler les gradients thermiques répondant aux impératifs thermodynamiques des réactions de dépôt.

1.7.2. Description de la thermodynamique et de la cinétique de la croissance par HVPE

L'épitaxie par la méthode aux hydrures des matériaux GaAs et GaN utilise comme précurseurs d'éléments III des molécules chlorés GaCl et pour les éléments V, respectivement, des molécules AsH_3 (gaz arsine) et NH_3 (gaz ammoniac). La croissance a lieu dans un réacteur à murs chauds assurant la stabilité des molécules chlorées. L'utilisation des précurseurs chlorés confère au procédé HVPE ses principales caractéristiques : une sélectivité intrinsèque en particulier lors de la croissance sur substrat masqué et des vitesses de croissance très modulables, de quelques µm/h jusqu'à plusieurs dizaines de µm/h.

Les précurseurs d'éléments III sont les molécules de $GaCl_g$. Elles sont synthétisées à l'intérieur du réacteur de croissance, dans la zone dite zone source par le passage d'un flux de gaz HCl sur un bain liquide de gallium ultra pur via la réaction suivante :

$$Ga_l + HCl_g \rightleftharpoons GaCl_g + \frac{1}{2}H_{2g} \qquad (R_1)$$

Cette réaction a lieu à haute température (780 – 800 °C) et présente un rendement élevé [Aujol01]. Le transport des molécules GaCl, formées en sortie de source gallium, est effectué via un gaz vecteur composé d'azote et/ou d'hydrogène et à haute température, afin d'assurer la stabilité des molécules chlorées jusqu'au substrat en aval.

Par suite, les réactions de dépôt de GaN ou GaAs s'effectuent globalement selon :

$$GaCl_g + NH_{3g} \rightleftharpoons GaN + HCl_g + H_{2g} \qquad (R_2)$$

$$GaCl_g + \frac{1}{2}As_{2g} + H_{2g} \rightleftharpoons GaAs + HCl_g + \frac{1}{2}H_{2g} \qquad (R_3)$$

(l'arsine AsH_{3g} introduit dans le réacteur à murs chauds est décomposée en espèces As_{2g}/As_{4g}).

Les cinétiques des ces deux réactions étant élevées, un déséquilibre des espèces chimiques en présence à droite ou à gauche des réactions entraînent rapidement un déplacement de la réaction pour ré-équilibrer le système : la caractéristique principale de la croissance HVPE est qu'elle est effectuée au voisinage de l'équilibre thermodynamique des réactions.

Eléments d'analyse de thermodynamique

Pour toute réaction (en phase gazeuse ou hétérogène) de type :

$$A_g + B_g \rightleftharpoons C_g + D_{solide} \qquad (R_4)$$

on détermine la constante d'équilibre $K^{eq}(T)$ à partir de l'enthalpie libre de la réaction $\Delta G(T)$ à la température de croissance T (d'après les tables de données des capacités calorifiques des espèces chimiques impliquées dans la réaction). La constante d'équilibre peut également s'écrire en fonction du rapport des activités des espèces chimiques (soit des pressions partielles pour les molécules gazeuses) en présence :

$$K^{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) = \left(\frac{[A]^{eq}[B]^{eq}}{[C]^{eq}}\right) \qquad (1.1)$$

D'un point de vue statistique, la constante d'équilibre de la réaction considérée s'exprime en fonction des fonctions de partition sous la forme ci-dessous :

$$\boldsymbol{K^{eq}(T) \propto \frac{z_{Ds} z_{Cg}}{z_{Ag} z_{Bg}}} \qquad (1.2)$$

Chaque fonction de partition gazeuse est le produit des fonctions de partition de translation, de rotation et électronique (les vibrations peuvent être introduites, mais elles contribuent peu aux températures considérées - rappel : les températures caractéristiques de vibration des molécules gazeuses sont élevées). La fonction de partition solide est écrite comme la somme d'états de vibration (modèle d'Einstein), multipliée par la somme d'état électronique.

Les pressions partielles des espèces gazeuses sont déterminées à partir de la résolution d'un système d'équations des constantes d'équilibre, de conservation de la matière et de pression totale (1 atmosphère) [Piffault94 ; Napierala99].

L'état d'avancement du dépôt est défini par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{\gamma = \frac{[A][B]}{[C]K^{eq}(T)} - 1} \qquad (1.3)$$

La variable γ est appelée sursaturation relative, et dépend du rapport des pressions partielles à l'équilibre hétérogène et de la constante d'équilibre de la réaction $K^{eq}(T)$. Elle présente le degré d'avancement d'une réaction par rapport à son équilibre : si $\gamma = 0$, la réaction est à l'équilibre ; si $\gamma \rangle 0$, la réaction est déplacée vers le dépôt ; si $\gamma \langle 0$, la réaction est déplacée vers les réactants gazeux.

La thermodynamique classique permet de déterminer le sens d'évolution de la réaction en fonction de la température (ΔG(T)) et de la composition de la phase réactante gazeuse (γ). Elle ne permet pas de déterminer la cinétique de la réaction. Pour accéder à cette dernière, il faut effectuer une étude de thermodynamique statistique des processus élémentaires qui gouvernent la croissance épitaxiale. Ces processus relèvent des cinétiques de surface incluant les cinétiques d'adsorption et de désorption des espèces gazeuses sur la surface du substrat, les cinétiques de décomposition des ad-molécules et les cinétiques de diffusion des ad-atomes ou ad-molécules jusqu'aux sites cristallins d'incorporation [Tourret08 ; Ramdani10].

Eléments d'analyse cinétique (thermodynamique statistique)

Détermination des mécanismes élémentaires

La vitesse de formation du solide semiconducteur dépendra de la cinétique d'adsorption des espèces V et III ($GaCl_g$), de la cinétique de décomposition du complexe V-GaCl, de la cinétique de désorption du produit de décomposition HCl, et de la diffusion des unités de croissance vers les sites de cristallisation. Pour la face cristalline classique de croissance (100), c'est la cinétique de déchloruration qui est la plus lente. Ce sera donc l'étape limitante et celle qui déterminera la vitesse globale effective de formation du solide.

Pour le matériau GaAs, deux mécanismes de déchloruration ont été proposés par R. Cadoret et al. [Theeten77 ; Cadoret97] : i) déchloruration par l'hydrogène avec désorption d'HCl, mécanisme ou régime dénommé H_2, ou ii) déchloruration par adsorption de GaCl en deuxième couche suivie par une désorption de $GaCl_3$ (mécanisme dit $GaCl_3$) Le deuxième mécanisme intervient à basse température et/ou à forte pression partielle de $GaCl_g$.

Les atomes d'arsenic sont produits par la décomposition des molécules AsH_3, qui une fois introduites dans le réacteur à murs chauds se transforment en molécules As_{2g} / As_{4g} selon les réactions de décomposition et d'équilibre des espèces arséniées suivantes :

$$AsH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} As_{2g} + \frac{3}{2} H_{2g} \qquad (R_5)$$

$$\frac{1}{2}As_{2g} \rightleftharpoons \frac{1}{4}As_{4g} \qquad (R_6)$$

Les conditions de température et de pressions partielles testées dans le réacteur 3 pouces correspondent au régime de déchloruration par H_2. A titre d'exemple le mécanisme H_2 est représenté en figure 1.10. Considérons un plan référence (100) d'atomes de gallium, dans ce modèle simple, les atomes de gallium sont recouverts par des atomes d'arsenic sur lesquels les molécules de GaCl s'adsorbent pour donner une couche d'ad-espèces AsGaCl. Ensuite, chaque GaCl adsorbé perd son Cl atome de chlore, désorbé avec de l'hydrogène H. La réaction globale de dépôt de GaAs en HVPE peut être ainsi décomposée en quatre étapes :

$$As_{4g} \rightleftharpoons 2As_{2g} \qquad (R_7)$$

$$2V + 2As_{2g} \rightleftharpoons 2As \qquad (R_8)$$

$$As + GaCl_g \rightleftharpoons AsGaCl \qquad (R_9)$$

$$AsGaCl + H_{2g} \rightleftharpoons AsGa_c + HCl_g + \frac{1}{2}H_{2g} \qquad (R_{10})$$

L'indice g indexe les espèces gazeuses et c les espèces incorporées entrant dans la formation du cristal. Les espèces adsorbées ne portent pas d'indice et V représente un site vacant de surface.

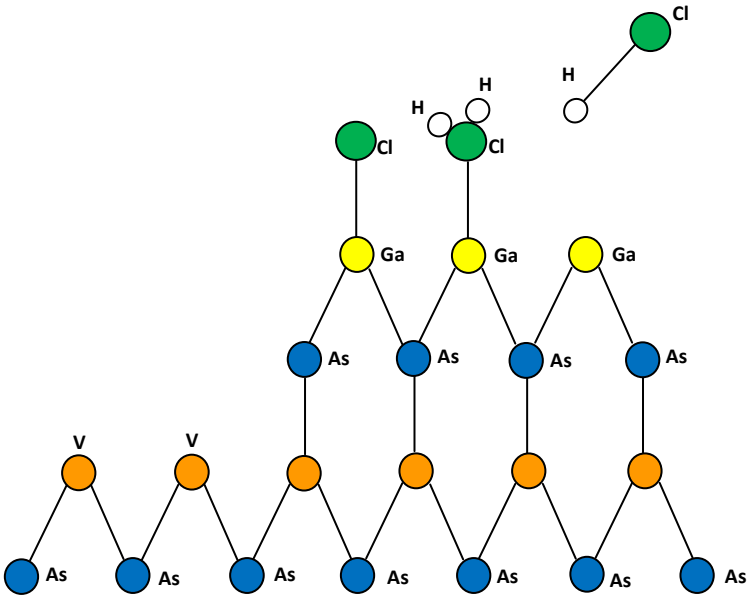


FIGURE 1.10 - Mécanisme de déchloruration par H_2 de l'ad-espèce AsGaCl. V est un site vacant.

Pour le matériau GaN, le processus de croissance débute par l'adsorption de molécules gazeuses d'ammoniac, qui se décomposent pour conduire à l'adsorption d'atomes N, sur lesquels s'adsorbent les molécules gazeuses GaCl, suivant les réactions ci-dessous :

$$V + NH_{3g} \rightleftharpoons NH_3 \qquad (R_{11})$$

$$NH_3 \rightleftharpoons N + \frac{3}{2} H_{2g} \qquad (R_{12})$$

$$N + GaCl_g \rightleftharpoons NGaCl \qquad (R_{13})$$

Comme dans le modèle GaAs [Cadoret99], différents mécanismes de désorption du chlore sont considérés. Ils sont reportés dans le tableau 1.1. Le mécanisme H_2 se traduit par la désorption sous forme HCl_g provenant de la formation d'une nouvelle molécule de surface NGa-ClH, faisant suite à la dissociation d'une molécule H_{2g}. Le mécanisme $GaCl_3$ se produit lorsque la désorption a lieu sous forme de $GaCl_{3g}$ après adsorption de $GaCl_g$ en deuxième couche.

La physique de ces deux mécanismes a été très largement présentée et discutée dans diverses publications de notre groupe [Cadoret99 ; Cadoret01 ; Aujol01 ; Trassoudaine02]**.** Néanmoins la croissance de GaN par HVPE ne peut pas seulement être expliquée dans les conditions classiques de réactions à l'équilibre à l'aide de ces deux mécanismes H_2 et $GaCl_3$. Précédemment un dépôt avec une vitesse de 50 μm/h a été observé pour des valeurs de sursaturation négative qui devraient normalement conduire à une attaque de la couche par opposition avec les vitesses observées. Un nouveau mécanisme de déchloruration a dû être pris en compte ainsi qu'une autre réaction inverse. Dans ce cas, une étape de chloruration de NGa par HCl est suivie d'une désorption de H_2 pour la réaction inverse (R_{24} et R_{25}) comme dans le mécanisme H_2, au lieu de la réaction d'attaque $GaCl_2$. Ce quatrième mécanisme a été dénommé ''mécanisme mixte ou $GaCl_2$-HCl'' et a fait l'objet d'un brevet [Trassoudaine01]. Ce troisième mécanisme est celui qui régit la croissance des couches épaisses dans les conditions expérimentales choisies. Cependant, au cours des expériences d'épitaxie sélective de GaN sur des substrats masqués, et au vu du blocage des morphologies de croissance de GaN sous flux d'hydrogène élevé dans le gaz vecteur, nous avons mis en évidence la prédominance du mécanisme $GaCl_2$ [André12].

Les calculs des vitesses de croissance prennent en compte le phénomène de transfert de masse dans la phase vapeur et le traitement statistique de l'équilibre dynamique surface-vapeur comme explicité dans l'annexe A.

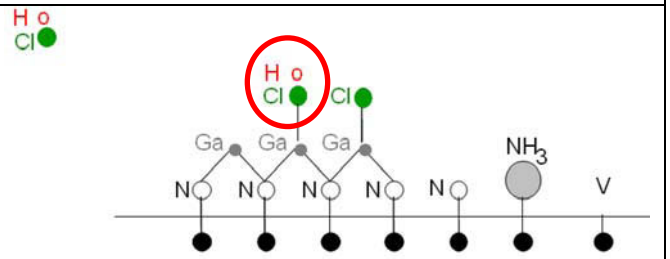
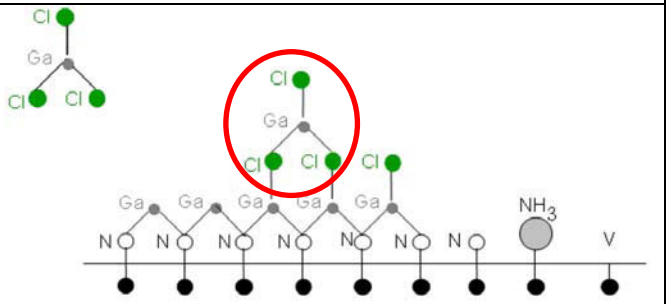
Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance de GaN	Les réactions mises en jeu	Représentation schématique des différents mécanismes de croissance
Mécanisme H_2	$2NGaCl + H_{2g} \Leftrightarrow 2NGa - ClH \quad (R_{14})$ $NGa - ClH \Leftrightarrow NGa + HCl_g \quad (R_{15})$ La réaction globale de dépôt est la suivante : $V + NH_3 + GaCl_g \Leftrightarrow NGa + HCl_g + H_{2g} \quad (R_{16})$	
Mécanisme $GaCl_3$	$2NGaCl + GaCl_g \Leftrightarrow 2NGa - GaCl_3 \quad (R_{17})$ $2NGa - GaCl_3 \Leftrightarrow 2NGa + GaCl_{3g} \quad (R_{18})$ La réaction globale de dépôt est la suivante : $2V + 2NH_3 + 3GaCl_g \Leftrightarrow 2NGa + GaCl_{3g} + 3H_{2g} \quad (R_{19})$	

TABLEAU 1.1 - Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance HVPE de GaN [Cadoret01 ; Aujol01 ; Trassoudaine02 ; André12].

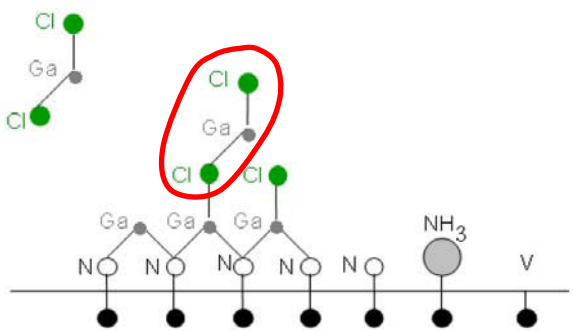
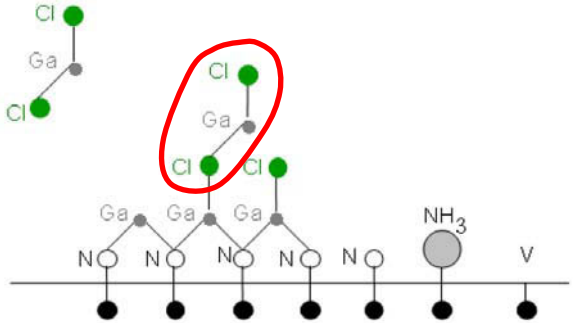
Mécanisme $GaCl_2$-HCl	$NGaCl + GaCl_g \rightarrow NGa + GaCl_{2g}$ (R_{20}) $NGa - HCl \leftarrow NGa + HCl_g$ (R_{21}) $2NGaCl + H_{2g} \leftarrow 2NGa - HCl$ (R_{22}) $NGaCl + GaCl_g \leftarrow NGa + GaCl_{2g}$ (R_{23}) Et dans la phase vapeur : $HCl_g + GaCl_g \leftarrow GaCl_{2g} + \frac{1}{2}H_{2g}$ (R_{24}) *La réaction globale de dépôt est la suivante* : $2V + 2GaCl_g + NH_3 \leftrightarrow NGa + GaCl_{2g} + \frac{3}{2}H_{2g}$ (R_{25})	
Mécanisme $GaCl_2$	$NGaCl + GaCl_g \Leftrightarrow NGa + GaCl_{2g}$ (R_{26}) La réaction globale de dépôt est la suivante: $V + NH_3 + 2GaCl_g \Leftrightarrow NGa + GaCl_{2g} + \frac{3}{2}H_{2g}$ (R_{27})	

TABLEAU 1.1 suite - Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance HVPE de GaN [Cadoret01 ; Aujol01 ; Trassoudaine02 ; André12].

1.8. Techniques de caractérisation

Le développement des nanofils n'a pu se faire qu'avec des outils d'observation performants et compatibles avec les faibles dimensions des nanofils. Les caractérisations optiques, électriques ou cristallographiques des nanofils sont cependant difficiles, car elles nécessitent en général une étape préalable qui consiste à les détacher de leur substrat pour pouvoir les analyser individuellement. Durant ma thèse j'ai développé trois solutions : la première consiste à mettre le substrat avec les nanofils dans une solution d'éthanol, puis à le placer dans un bain à ultrasons pendant plusieurs minutes afin d'en détacher les nanofils. Pour les observer, il suffit de prélever quelques gouttes qui sont déposées sur une grille ou sur un substrat nu nettoyé chimiquement. La deuxième solution consiste à gratter la surface du substrat à l'aide d'un scalpel et de répartir les nanofils directement sur la grille ou sur le substrat d'accueil. Cette méthode est plus rapide mais favorise le dépôt de nanofils sous forme d'amas. La dernière solution consiste à frotter le substrat avec les nanofils contre un substrat d'accueil (silicium). Cependant, certains techniques de caractérisations des nanofils comme le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) peuvent être réalisées avec ou sans séparation du substrat.

Dans ma thèse, j'ai participé activement à la caractérisation des nanofils obtenus par HVPE, avec différentes méthodes et grâce à des collaborations que nous avons développées avec différents laboratoires :

- le CEA-CNRS/INAC à Grenoble, pour le HRTEM et l'analyse dispersive en énergie (EDX) sur les nanofils GaN ;
- l'Institut des Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, IM2NP-CNRS (UPR 6242) à Toulon, pour le HRTEM et l'EDX sur les nanofils GaAs ;
- le LPN-CNRS (UPR 20) à Paris, pour la diffraction des Rayons-X ;
- le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique LPMC-CNRS (UPR 7643) à Paris, pour les analyses par spectroscopie optique des nanofils de GaAs ;
- le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS) à Grenoble, pour les analyses électriques des nanofils de GaAs ;
- le Laboratoire des Matériaux Inorganiques, LMI-CNRS (UPR 6002) à Clermont Ferrand, pour la diffraction des Rayons-X et la spectroscopie Raman ;
- le groupe de Spectroscopie Optiques de l'Institut Pascal pour les mesures par la microphotoluminescence (μ-PL) et l'étude de couplage optique dans les nanofils nitrures.

1.8.1. La microscopie électronique à balayage

Cet outil d'observation a été utilisé pour caractériser la morphologie des nanofils en fonction des conditions de croissance ainsi que l'état de la surface avant croissance.

Le microscope électronique à balayage permet le balayage de la surface de l'échantillon par une « sonde électronique » c'est à dire un faisceau d'électrons monocinétiques dont l'énergie peut varier de 1 à 50keV.

Un MEB est constitué d'un canon à électrons de type traditionnel (source tungstène ou hexaborure de lanthane) ou à émission de champ (FEG), d'un dispositif accélérateur d'électrons et d'une colonne électronique sous vide. La colonne comporte un certain nombre de lentilles électromagnétiques dites lentilles condenseurs permettant de focaliser le faisceau d'électron, de bobines de balayage et de compensation d'astigmatisme et d'une lentille dite objectif en sortie de colonne pour faire la mise au point. Le faisceau d'électrons incidents va interagir avec la matière (Fig1.11) et produire différents types d'émissions électroniques et rayonnements électromagnétiques : les électrons rétrodiffusés e_r (de haute énergie), les électrons secondaires e_s (de faible énergie-typiquement en dessous de 50 eV), les électrons Auger e_A, les électrons transmis e_t, la cathodoluminescence et les rayons X. Le MEB est équipé de base avec un détecteur d'électrons secondaires auquel on peut ajouter d'autres détecteurs spécifiques à chacun de ces signaux. Chaque type d'émission possède une énergie propre qui va donner accès à un type d'information particulière.

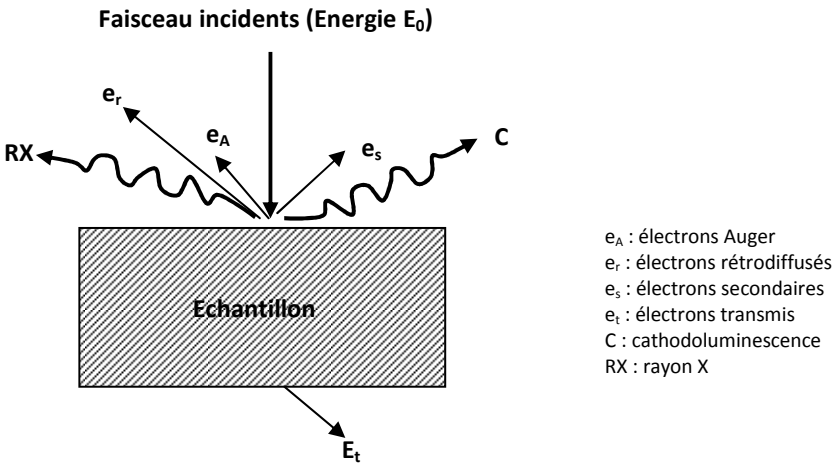


FIGURE 1.11 - Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Les électrons secondaires résultent d'un apport d'énergie cédé par un électron incident à un électron de la bande de conduction de l'atome qui est éjecté donnant naissance à un électron secondaire. Ils proviennent d'une région très proche de la surface (quelques nanomètres) et donnent des informations sur la topographie de la surface. Un électron incident peut permettre la formation de plusieurs électrons secondaires. La résolution atteinte est de l'ordre de 4 à 5 nm.

Les électrons rétrodiffusés proviennent du choc quasi élastique des électrons incidents avec les noyaux des atomes. Leur énergie est beaucoup plus élevée que celle des électrons secondaires et peut atteindre 30 keV. Provenant de profondeurs plus importantes, leur résolution est moindre, de l'ordre de 0.1 µm. Ces électrons dépendant du numéro atomique des atomes percutés, ils sont porteurs d'un renseignement de contraste de phase.

Le microscope utilisé pour l'acquisition des images est un MEB CARL ZEISS SUPRA 55 (canon à effet de champ). La tension d'accélération des électrons varie de 100 V à 30 KV avec un courant de sonde entre 1 pA à plus de 15 nA.

Il est équipé de 2 types de détecteurs d'électrons secondaires, un détecteur d'électron secondaire E Thornley situé traditionnellement dans la chambre du MEB ainsi qu'un détecteur ''in lens anular'' situé dans le bas du canon, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés à 4 cadrans polarisables 4qbsd, d'un détecteur en quartz pour l'imagerie en pression variable ainsi que d'un détecteur RX EDS Silicium.

Le canon à électrons peut travailler sous une tension d'accélération variant de 100 V à 30 kV.

On a fait le choix d'une tension d'accélération faible (3 kV) respectant la nature parfois isolante des échantillons et permettant un travail avec une excellente résolution.

Tout au long de mon doctorat, j'ai réalisé des caractérisations MEB de manière hebdomadaire, indispensables pour la mise au point des conditions expérimentales de croissance des nanofils.

1.8.2. La microscopie à force atomique AFM

Afin d'étudier l'état de surface du substrat avant la croissance des nanofils, nous avons utilisé le microscope à force atomique ''Pacific Nanotechnology Nano-R_2'' de Polytech Clermont-Ferrand. Ce microscope fonctionne soit en mode contact soit en mode oscillant. Le mode oscillant est un mode qui présente une meilleure résolution, c'est donc celui qu'on a utilisé pour caractériser les échantillons. La figure 1.12 schématise le cantilever, la pointe AFM placée à son extrémité (typiquement en nitrure de silicium) et le système de détection optique permettant de traduire toute variation de fréquence de résonance, en fonction de l'interaction avec la surface, en signal électrique exploitable par une électronique de contrôle. En mode oscillant (tapping mode) l'amplitude

d'oscillation est contrôlée par l'intermédiaire d'une boucle électronique de rétroaction pour reconstruire une image de la topographie pendant le balayage. Les fréquences de résonance typiques de ces cantilevers vont de quelques dizaines à quelques centaines de KiloHertz.

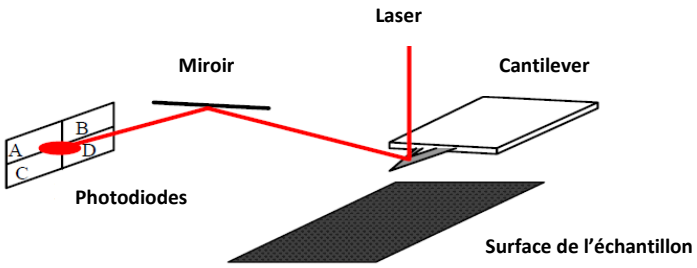


FIGURE 1.12 - Schéma de fonctionnement de l'AFM.

1.8.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale très répandue pour analyser les réseaux cristallins. Nous avons utilisé cette technique pour étudier les propriétés structurales des fils et des nanostructures de GaN.

Quand un rayonnement X monochromatique et parallèle frappe un cristal, les plans cristallins diffractent le rayonnement, c'est-à-dire qu'ils vont modifier l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions, suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Avec n : nombre entier,

λ : longueur d'onde du faisceau incident,

d : distance entre deux plans réticulaires,

θ : angle de Bragg.

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un goniomètre θ/2θ (PHILIPS X'PERT PRO du LMI-CNRS/UPR 6002) par pas de $2{,}5.10^{-3}$ degrés et en utilisant un détecteur linéaire (PSD) (Fig.1.13). La radiation X utilisée est la raie Kα d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,54056 Å).

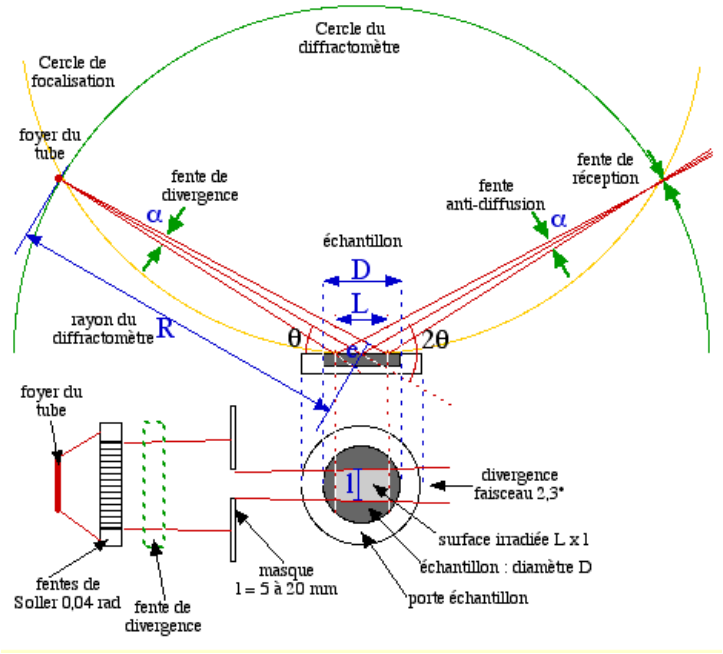


FIGURE 1.13 - Schéma représentant le principe du diffractomètre utilisé au LMI-CNRS/UPR 6002.

1.8.4. Microscopie électronique en transmission

Cet outil est le mieux adapté à la caractérisation des défauts cristallins à l'échelle atomique. Pour cette raison, le TEM est devenu une technique incontournable dans l'étude des propriétés structurales des nanofils.

Un microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des digrammes de diffraction électronique dans le cas d'échantillons cristallisés. Ces images sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD.

Trois microscopes ont été utilisés, JEOL 4000 EX opérant à 400 KV ou JEOL 3010 opérant à 300 kV pour analyser les nanofils GaN (PFNC, CEA, Grenoble) et Tecnai G2 opérant à 200 KV pour analyser les nanofils GaAs (IM2NP, Toulon).

1.8.5. Spectroscopie de photoluminescence

Les nanofils et fils de GaN obtenus dans ce travail ont été caractérisés optiquement par la micro-photoluminescence (μPL). Cette technique permet non seulement de révéler les propriétés intrinsèques des nanofils (transitions excitoniques…) mais surtout les propriétés extrinsèques liées à la présence d'états localisés, de faible densité d'états, à des énergies plus faibles que les transitions bande à bande. Le principe de la spectroscopie PL consiste en l'analyse des photons émis par une structure soumise à une excitation lumineuse. Les processus qui conduisent à la luminescence sont schématisés sur la figure 1.14 (a). Le montage expérimental du dispositif utilisé est présenté dans la figure 1.14 (b). Le dispositif est équipé d'un objectif de microscope qui permet de focaliser le faisceau lumineux d'excitation sur un spot d'environ 1.5 μm de diamètre permettant ainsi d'analyser les nanofils individuellement.

Des mesures sont en cours à l'Ecole Polytechnique LPMC pour la détermination du taux de polarisation de la lumière et de la concentration des électrons polarisés de spin dans les nanofils de GaAs.

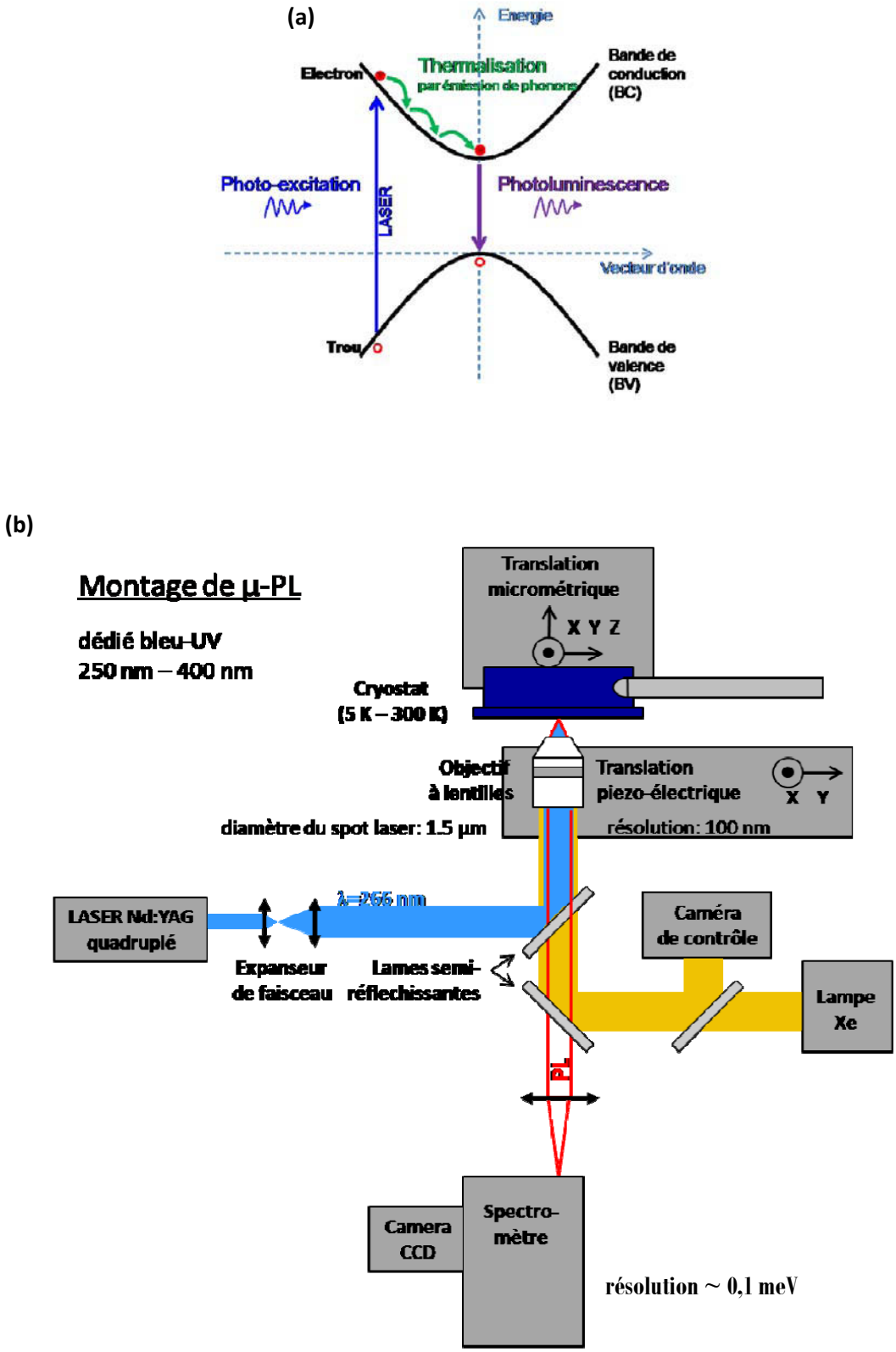


FIGURE 1.14 - (a) Processus mis en jeu en photoluminescence. (b) Montage de photoluminescence résolue spatialement utilisé à l'Institut Pascal.

1.9. Quelques applications des nanofils

Comme il sera décrit dans la partie expérimentale de ce manuscrit, le procédé HVPE permet de synthétiser des nanofils avec des rapports de forme très élevés et des longueurs exceptionnelles (> 50 µm). Ces nanofils permettent de cibler des applications similaires à celles que je vais décrire ci-dessous et pour lesquelles de grandes surfaces sont très recherchées. Des nanofils longs ont un intérêt technologique particulier car ils sont faciles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs électroniques ou optoélectroniques. Ils permettent également d'accroître considérablement la sensibilité des capteurs entre autre grâce à leur grande surface de fonctionnalisation [Sheenan05].

En Chimie-Biologie

Dans le domaine de la biologie, le groupe de Lieber de Harvard University a été le premier à montrer que les nanofils constituent une interface idéale entre les milieux biologiques et les paramètres physiques tels que la conductance [Ciu01]. Ils ont développé un transistor, à base de nanofils de silicium ultra-longs, comme capteur qui permet la détection d'un large nombre d'espèce biologiques comme l'ADN [Hahm04], les protéines [Zheng05] ou les virus [Patolsky04] avec des sensibilités très élevées.

A titre d'exemple, on peut détailler le travail de Lieber pour la détection de marqueurs du cancer. Ils ont étudié trois types de marqueurs présents en même temps lors d'un cancer sur trois nanofils de silicium fonctionnalisés avec des récepteurs différents (Fig.1.15 (a)) [Zheng05]. On constate que la conductance de chaque nanofil varie uniquement lors de l'introduction de son marqueur spécifique. La détection est sensible à des concentrations de l'ordre du pico-gramme par millilitre (Fig.1.15 (b)). Ce résultat démontre la faisabilité de capteurs à base de nanofils longs pour la détection simultanée, la discrimination et la sélectivité en présence de différentes protéines.

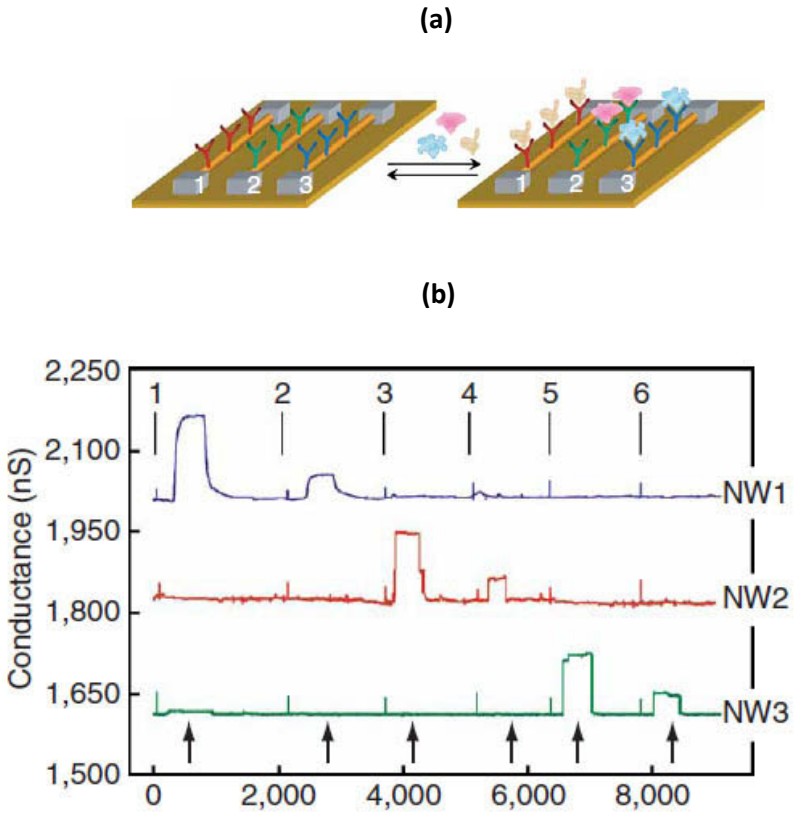


FIGURE 1.15 - (a) Représentation schématique d'un détecteur biologique composé de trois nanofils présentant des récepteurs spécifiques à trois marqueurs différents présents lors d'un cancer. (b) Variation de la conductance des trois nanofils en fonction du temps [Zheng05].

Des nanofils ont été aussi utilisés à l'interface avec le vivant pour des applications en nano-biotechnologie. Kim et al. [Kim07] ont étudié le développement des cellules souches embryonnaires de souris et des cellules embryonnaires de rein humain dans une matrice de nanofils de Si (Fig.1.16 (a) et (b)). Ils ont démontré que les cellules cultivées sur les substrats avec les nanofils ont survécu plusieurs jours. Cette durée de vie des cellules dépend fortement du diamètre des nanofils de Si. Quand le diamètre des nanofils est grand (~ 400 nm) les cellules meurent après un seul jour. Les cellules cultivées dans la matrice de nanofils de faible diamètre (~ 30 nm) restent vivantes plus de 5 jours. Les nanofils de faible diamètre avec un rapport de forme élevé (nanofils longs) peuvent pénétrer dans les cellules vivantes sans les détruire. Ceci constitue une belle démonstration des interactions biologiques possibles in vivo.

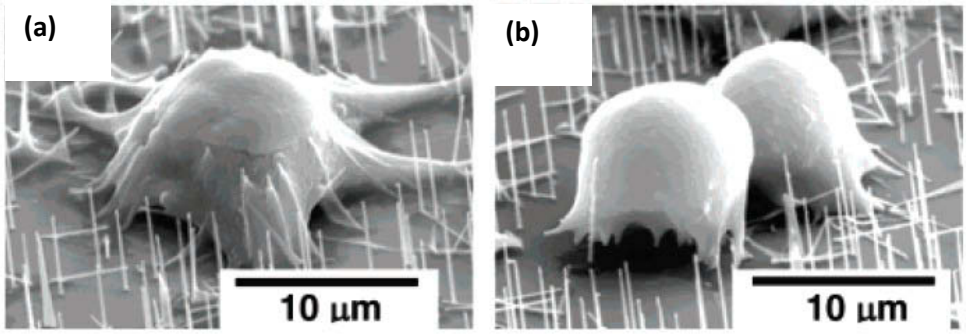


FIGURE 1.16 - (a) et (b) Images MEB des cellules souche embryonnaires de souris cultivées dans une matrice de nanofils de silicium de 90 nm de diamètre et 6 µm de long.

Les épitaxieurs des nanofils semiconducteurs s'inspirent de ce qui a été fait avec les nanofils de Si pour développer des applications avec des nanofils de GaN ou de III-V classiques.

Hallström et al. [Hallström07] ont étudié l'adhésion cellulaire et la croissance axonale[1] du système nerveux périphérique cultivé dans une matrice de nanofils de GaP et substrat GaP nu. Les nanofils de GaP ont un diamètre de 50 nm et une longueur moyenne de 2,5 µm. L'adhésion et la durée de vie des cellules cultivées sur la surface avec les nanofils GaP sont meilleures que pour celles cultivées sur la surface du substrat GaP. Ils ont observé que les nanofils de faible diamètre pénètrent les cellules (Fig.1.17 (a)). Trois mécanismes ont été constatés : les fibres nerveuses peuvent se développer au-dessus des nanofils (Fig.1.17 (b)), entre les nanofils (Fig.1.17 (c)) ou à la base des nanofils (Fig.1.17 (d)).

[1]L'**axone**, ou **fibre nerveuse**, est le prolongement du neurone qui conduit le signal électrique du corps cellulaire vers les zones synaptiques.

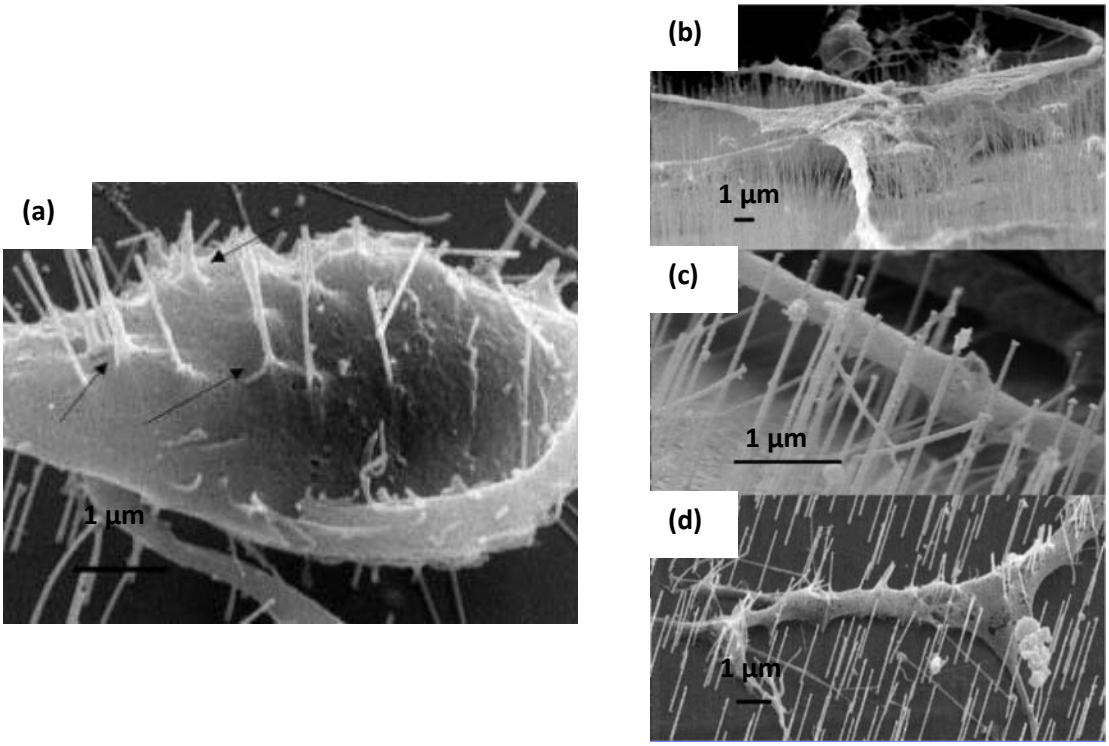


FIGURE 1.17 - Images MEB montrant les différentes interactions entre les cellules nerveuses et les nanofils de GaP. (a) Les nanofils pénètrent la cellule, (b) prolongement des cellules sur le sommet des nanofils, (c) prolongement des cellules entre les nanofils, (d) prolongement des cellules au pied des nanofils [Hallström07].

D'autres groupes, par exemple Kim et al. [Kim11] ont utilisé un ensemble de nanofils de GaN pour fabriquer des détecteurs de gaz ou de molécules. Les auteurs ont démontré la possibilité d'utiliser des nanofils de GaN pour la détection d'hydrogène. Des hétérostructures cœur/coquille GaN/Pd ont été obtenues par CVD. Pour la fonctionnalisation, les nanofils ont été chauffés et la coquille a été agglomérée pour former des nanodots de Ga_2Pd_5 sur sa surface (Fig.1.18 (a) et (b)). Sur les figures 1.18 (c) on peut voir que l'adsorption de molécules à la surface des nanofils affecte considérablement la résistivité. Les auteurs ont observé que la fonctionnalisation de la surface des nanofils par les nanodots Ga_2Pd_5 augmente la sensibilité de la détection. Par rapport aux nanofils de GaN non fonctionnalisés, la fonctionnalisation a amélioré le temps de réponse et la résistivité d'un facteur 50 pour des concentrations allant de 100 à 2000 ppm.

Ce résultat montre que grâce à leur rapport de forme élevé, les nanofils sont de bons candidats pour la fabrication de capteurs de gaz de haute sensibilité.

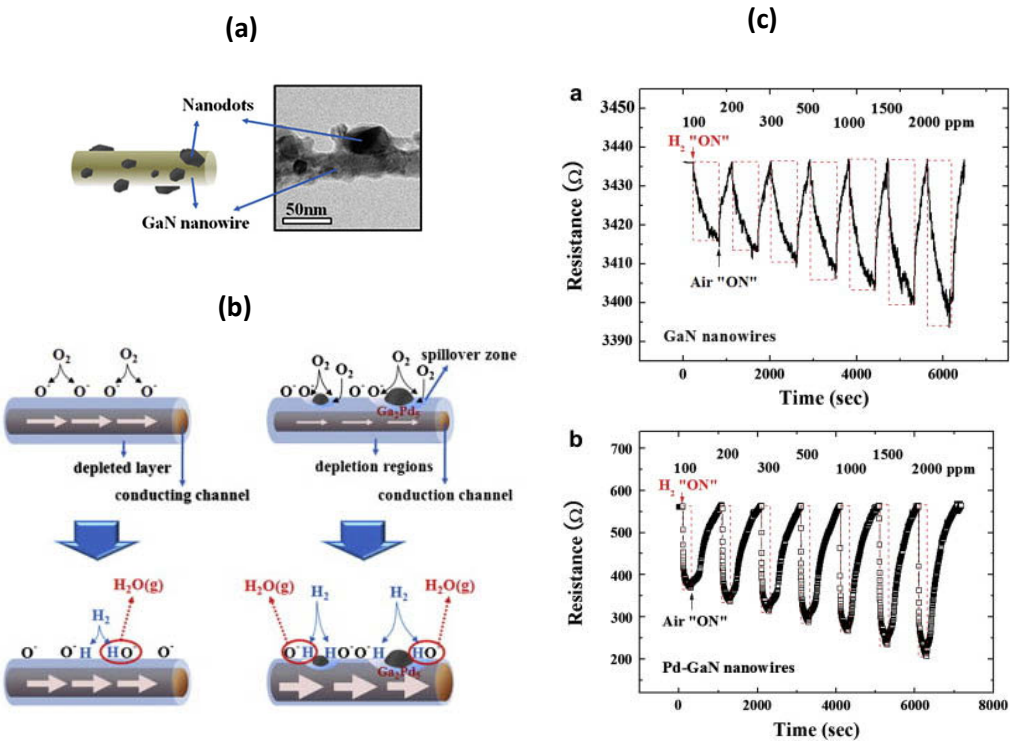


FIGURE 1.18 - (a) Schéma montrant la formation de nanodots de Ga_2Pd_5 en chauffant le nanofil GaN. (b) Représentation schématique expliquant l'effet de la fonctionnalisation des nanofils avec et sans les nanodots. (c) Réponse temporelle du dispositif en fonction d'une introduction pulsée de 100 à 2000 ppm d'H_2. La fonctionnalisation de la surface des nanofils par les nanodots de Ga_2Pd_5 renforce le phénomène [Kim11].

Dans ce contexte une collaboration a été initiée avec l'axe GePEB (Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes) de l'Institut Pascal, pour étudier la faisabilité de détection de molécules de sucre dans une matrice de nanofils semiconducteurs III-V de haut rapport de forme en milieu aqueux.

En Optoélectronique

Les nanofils semiconducteurs à base de nitrures et semiconducteurs III-V classiques ont également été étudiés en optoélectronique, en raison de leur capacité à émettre ou absorber efficacement la lumière. Les principaux composants visés sont les diodes électroluminescences et les lasers.

Kim et al. [Kim04] ont montré la fabrication d'une LED axiale à base de nanofils InGaN/GaN alignés sur la surface du substrat (Fig.1.19 (a)). Les nanofils ont été obtenus directement sur le substrat GaN par HVPE sans utilisation de catalyseur. La base des nanofils est dopée n suivie par un super-réseau InGaN/GaN, puis du GaN dopé p. Le diamètre de la partie supérieure du nanofil dopé p se réduit au

fur et à mesure en raison de la faible température de croissance [Kim03]. Une couche SOG (spin-on glass) a été déposée après croissance afin d'isoler électriquement les nanofils.

Cette conception verticale conduit à une circulation efficace des porteurs injectés à l'intérieur des nanofils. La figure 1.19 (b) présente la puissance de la lumière de sortie en fonction du courant appliqué. Les mesures du rendement lumineux indiquent que l'intensité lumineuse émise par les nanofils InGaN/GaN est 4,3 fois supérieure à celle d'une LED conventionnelle.

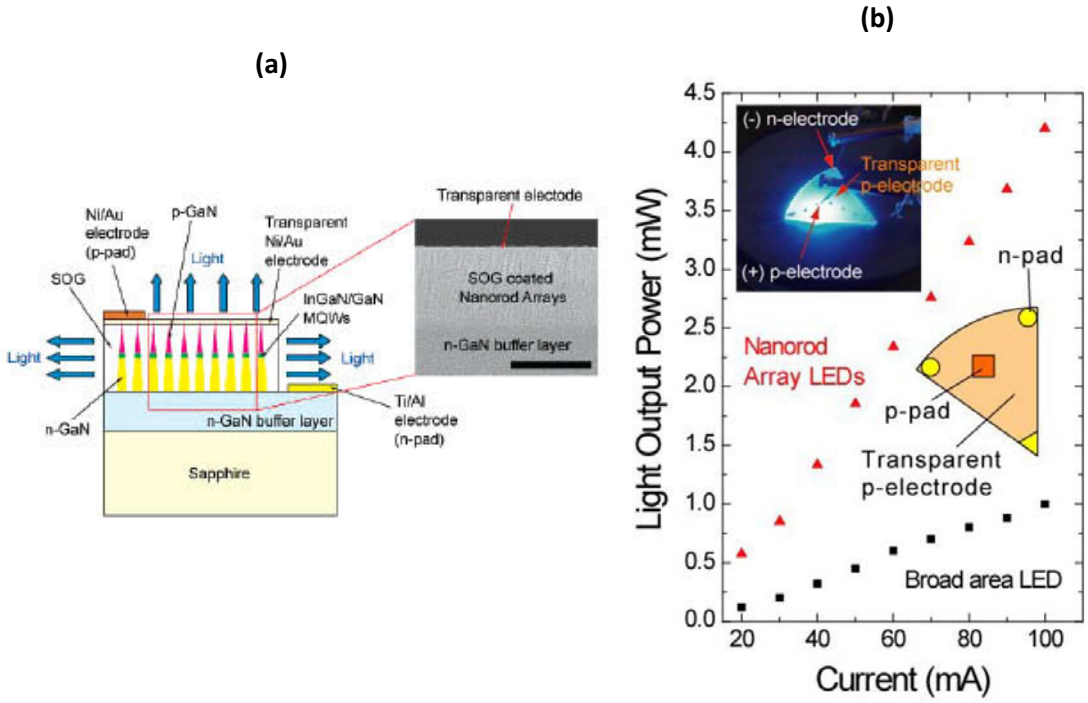


FIGURE 1.19 - (a) Représentation schématique d'une LED axiale à base de nanofils de GaN à multipuits InGaN/GaN sur substrat saphir. (b) Puissance de la lumière de sortie en fonction du courant appliqué [Kim04].

Récemment, Bavencove et al. [Bavencove10] du ''CEA-LETI'' (France, Grenoble) ont fabriqué une LED axiale à base de nanofils de GaN. Les nanofils ont été obtenus par MBE sur substrat AlN/Si(111) dopé n. Les nanofils contiennent une partie GaN dopée n suivie par des puits quantiques d'InGaN (Fig. 1.20 (a)). Ils ont démontré qu'en ajoutant une couche AlGaN, l'électroluminescence des puits quantiques InGaN/GaN est beaucoup plus forte (Fig.1.20 (b)). Les longueurs d'émission obtenues sur des nanofils uniques varient entre 480 nm et 620 nm. La puissance optique maximale enregistrée sur un nanofil unique émettant à 566 nm est de 59 nW [Bavencove11].

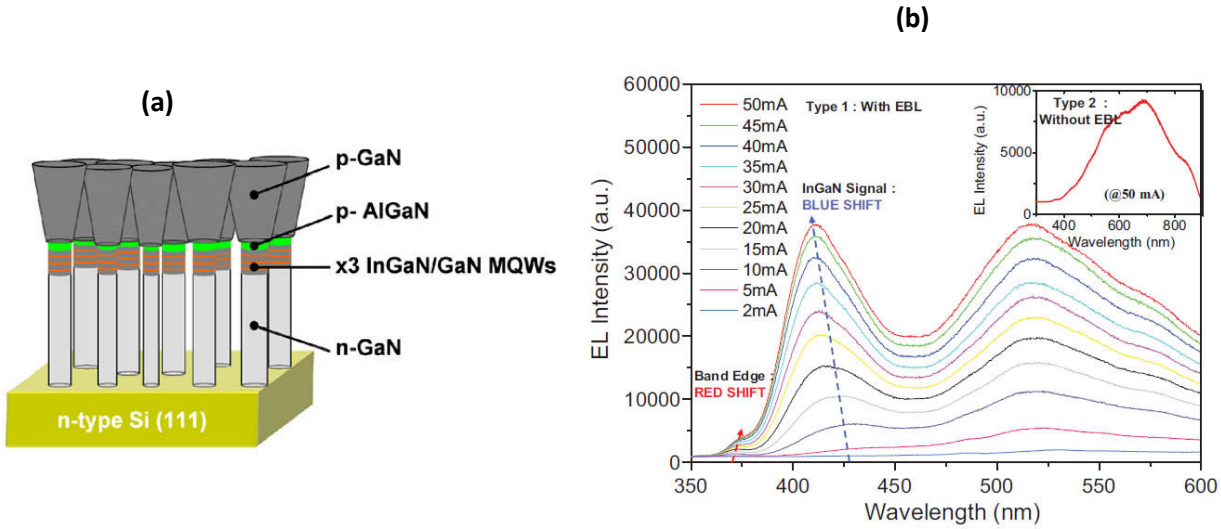


*FIGURE 1.20 - Représentation schématique d'une LED axiale à base de nanofils de GaN à multipuits InGaN/GaN : (a) schéma de la diode, (b) intensité de luminescence [*Bavencove10*].*

Qian et al. [Qian05] ont montré la possibilité de fabriquer des LEDs radiales à base d'hétérostructures cœur/multi-coquilles à partir d'un nanofil unique (Fig.1.21 (a)). Un cœur de GaN de type n triangulaire a été obtenu par croissance catalytique par MOVPE. Puis, une coquille en $In_xGa_{x-1}N$/GaN/AlGaN-p/GaN-p a été déposée. La couche InGaN permet d'avoir un puits quantique à gap modulable pour la recombinaison radiative des porteurs injectés, et la couche AlGaN-p est incorporée pour augmenter le confinement des porteurs et des photons dans la couche active d'InGaN. En polarisation directe, le dispositif donne une forte émission de lumière, dont la couleur dépend de la concentration en indium incorporée. En augmentant la composition de la coquille d'$In_xGa_{1-x}N$, de 1 % à 35 %, l'émission varie de 367 nm à 577 nm (Fig.1.21 (b)).

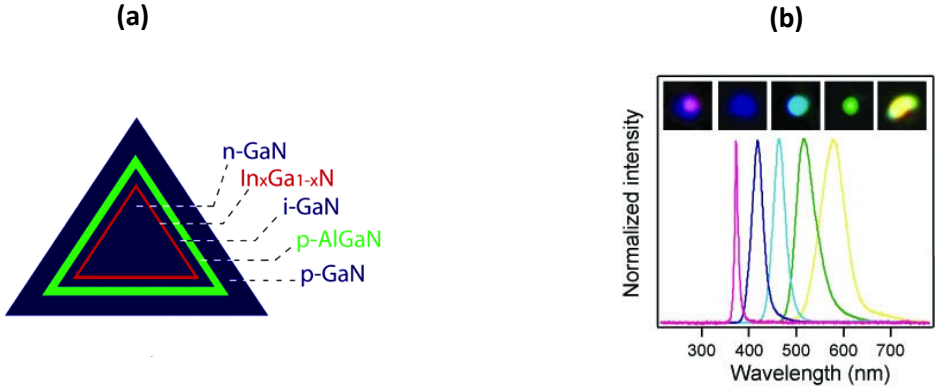


FIGURE 1.21 - (a) Représentation schématique d'une LED radiale à base d'hétérostructures cœur/multi-coquilles. (b) Spectre d'électroluminescence de 5 dispositifs avec 1%, 10%, 20%, 25% et 35% d'indium [Qian05].

En 2008, Qian et al. [Qian08] ont développé un laser à base d'un nanofil unique de GaN. Tout d'abord, un cœur de GaN de type n triangulaire a été obtenu par croissance catalytique par MOVPE. Puis, une coquille à multiples puits quantiques en InGaN/GaN (x26) a été déposée (Fig1.22 (a)). La microscopie en champ sombre et l'analyse dispersive en énergie ont montré que les puits quantiques ne poussent que sur les facettes {1-101} (Fig.1.22 (b)). Les nanofils GaN sont pompés optiquement et montrent un effet laser pour une densité de puissance de 700 kW/cm^2. La figure 1.22 (c) montre un spectre de photoluminescence de quatre nanofils avec différentes concentration en In. L'émission varie de 381.1 nm pour une faible concentration en In (5 %) jusqu'à 477.9 nm pour une forte concentration (23 %).

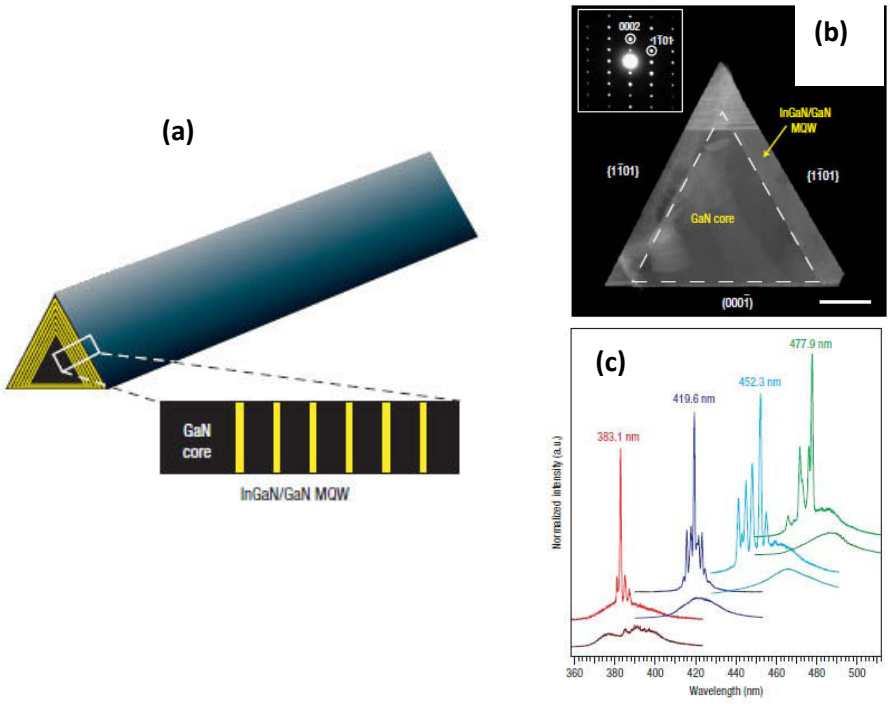


FIGURE 1.22 - (a) Représentation schématique d'un laser radial à base de nanofils de GaN à multipuits InGaN/GaN (x26). (b) Image TEM. (c) Spectre de photoluminescence avec quatre émissions à : 381.1 nm, 419.6 nm, 452.3 nm et 477.9 nm [Qian08].

En 2010, Tomioka et al. [Tomioka10] ont fabriqué une LED radiale à base de nanofils de GaAs (Fig.1.23 (a) et (b)). Les nanofils ont été obtenus par croissance sélective par MOVPE sur substrat Si (111) masqué à 750 °C. Puis, les coquilles n-AlGaAs et p-AlGaAs ont été déposées sur les nanofils à 700 °C. Le courant de seuil de cette diode est 0.5 mA à 1.9 V. L'intensité lumineuse augmente avec l'augmentation du courant, puis elle sature à 1.5 mA (Fig.1.23 (c)). La variation linéaire (intensité-courant) à des faibles courants est une caractéristique d'une diode super luminescente (DSL).

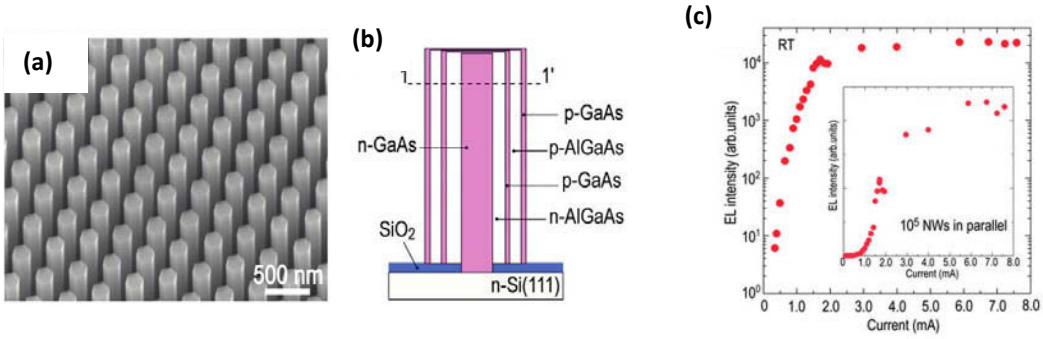


*FIGURE 1.23 - Représentation d'une LED radiale à base d'hétérostructures cœur/multi-coquilles : (a) image MEB, (b) schéma de la diode. (c) Spectre d'électroluminescence en fonction du courant [*Tomioka10*].*

Dans ce domaine de l'optoélectronique, le groupe HVPE de l'Institut Pascal est partenaire au sein du consortium ANR ''FIDEL'' (2012-2015, Fils InGaN pour Diodes ELectroluminescentes) centré sur l'étude de nanofils d'InGaN pour la réalisation de sources lumineuses de type DELs sur substrat de silicium. L'usage de structures de type nanofils devrait permettre de lever les différents verrous technologiques actuels. Les nanofils peuvent croître sur des substrats de silicium de grande dimension permettant ainsi une baisse significative des coûts. Leur structure tridimensionnelle permet d'augmenter la surface émissive et donc la quantité de lumière pour une surface de puce donnée. De plus, contrairement au saphir utilisé comme substrat dans les technologies actuelles, le silicium est un excellent conducteur électrique et thermique ce qui permet d'améliorer les performances des puces. L'enjeu pour la HVPE est de taille puisqu'il s'agit de démontrer la faisabilité de la croissance de nanofils InGaN directement sur des substrats de type Silicium. En raison du caractère très confidentiel de ce projet, les résultats actuellement obtenus ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

1.10. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un bref historique relatif au développement des recherches consacrées aux nanofils semiconducteurs. Les différentes approches de synthèse ont été décrites. Je me suis intéressé aux modes de croissance catalytique (VLS) et sans catalyseur ainsi qu'aux mécanismes qui gouvernent la croissance des nanofils. Les différents phénomènes physiques mis en jeu au cours de la croissance HVPE et les techniques de caractérisation utilisées dans ce mémoire ont été présentés.

L'intérêt des nanofils, et en particulier l'intérêt des nanofils de GaN et de GaAs, a été démontré pour des applications en chimie-biologie et en optoélectronique.

Dans la suite de ce mémoire, nous présentons successivement la synthèse épitaxiale par HVPE de nanofils de GaN et GaAs.

Bibliographie

[Akiyama08] Akiyama T; Freeman A J; Nakamura K; Ito T 2008 *Journal of Physics :Conference Serie* **100** 052056

[Allen08] Allen J E; Hemesath E R; Perea D E; Lensch-Falk L J; Li Z Y; Yin F; Gass M H; Wang P; Bleloch A L; Palmer R E; Lauhon L J 2008 *Nature Nanotechnology* **3** 168

[André12] André A ; Trassoudaine A ; Gil E ; Lekhal K, Chelda-Gourmala O ; Castelluci D ; Cadoret R 2012 *Journal of Crystal Growth* **354** 135

[Aujol01] Aujol E; Etude expérimentale et théorique de la croissance du nitrure de gallium sur saphir par HVPE, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2001

[Bavencove10] Bavencove A L; Tourbot G; Pougeoise E; Garcia J; Gillet P; Levy F ; Andre B ; Feuillet G ; Gayral B ; Daudin B ; Dang L S 2010 *Physica Status Solidi A* 207 1425

[Bavencove11] Bavencove A L; TourbotG; Garcia J; Désières Y; Gilet P; Levy F; André B; Gayra B; Daudin B; Dang L S 2011 *Nanotechnology* **22** 345705

[Bertness07] Bertness K A; Roshko A; Mansfield L M; Harvey T; Sanford N A 2007 *Journal of Crystal Growth* **300** 94

[Bhunia04] Bhunia S; Kawamura T; Fujikawa S; Watanabe Y 2004 *Physica E* **24** 138

[Bjork02] Bjork M T; Ohlsson B J ; Sass T ; Persson A I ; Thelander C; Magnusson M H ; Deppert K ; Wallenberg L R; Samuelson L 2002 *Applied Physics Letters* **80** 1058

[Cadoret97] Cadoret R; Gil-Lafon E 1997 *Journal de Physique I France* **7** 889

[Cadoret99] Cadoret R 1999 *Journal of Crystal Growth* **205** 123

[Cadoret01] Cadoret R; Trassoudaine A 2001 *Journal Physical Condensed Matter* **13** 6893

[Calleja97] Calleja E; Sanchez-Garcia M A; Monroy E; Sanchez F J; Munoz E; Sanz-Hervas A; Villar C; Aguilar M 1997 *Journal of Applied Physics* **82** 4681

[Chen01] Chen X L; Lan Y C; Li J Y; Cao Y G; He M 2001 *Journal of Crystal Growth* **222** 586

[Consonni10] Consonni V ; Knelangen M ; Geelhaar L ; Trampert A ; Riechert H 2010 *Physical Review B* **81** 085310

[Cui01] Cui Y; Wei Q; Park H; Lieber C M 2001 *Science* **293** 5533

[Debnath07] Debnath R K; Meijers R; Richter T; Stoica T; Calarco R; H. Luth 2007 *Applied Physics Letters* **90** 123117

[Duan00] Duan X; Wang J; Lieber C M 2000 *Applied Physics Letters* **76** 1116

[Dubrovskii08] Dubrovskii V G; Sibirev N V; Harmand J C; Glas F 2008 *Physical Review B* **78** 235301

[Fontcuberta08] Fontcuberta M A; Colombo C; Abstreiter G; Arbiol J; Morante J R *Applied Physics Letters* **92** 063112

[Givargizov73]Givargizov E I 1973 *Journal of Crystal Growth* **20** 217

[Givargizov75] Givargizov E I 1975 *Journal of Crystal Growth* **31 20**

[Glas06] Glas F 2006 *Physical Review B* **74** 121302

[Glas07] Glas F; Harmand J C; Patriarche G 2007 *Physical Review Letter* **99** 146101

[Gotschke11] Gotschke T; Schumann T; Limbach F; Stoica T; Calarco R 2011 *Applied Physics Letters* **98** 103102

[Grandjean97]Grandjean N; Massies J; Vennegues P; Laugt M; Leroux M 1997 *Applied Physics Letters* **70** 643

[Hahm04] Hahm J and Lieber C M 2004 *Nano Letters* **4** 51

[Hallstrom07] Hallstrom W; Martensson T; Prinz C; Gustavsson P; Montelius L; Samuelson L; Kanje M 2007 *Nano Letters* 10 2960

[Harmand07] Harmand J C ; Tchernycheva M ; Patriarche G ; Travers L ; Glas F ; Cirlin G 2007 *Journal of Crystal Growth* **301** 853

[He00] He M; Minus I; Zhou P; Mohammad S N; Halpern J B; Jacobs R; Sarney W L, Salamanca-Riba L; Vispute R D 2000 *Applied Physics Letters* **77** 2000

[Hiruma91] Hiruma K; Katsuyama T; Ogawa K; Koguchi M; Kakibayashi H; Morgan G P 1991 *Applied Physics Letters* **59** 431

[Inoue07] Inoue Y; Tajima A; Ishida A; Mimura H 2007 *Physica Status Solidi C* **5** 3001

[Jabeen08] Jabeen F; Grillo V; Rubini R; Martelli F2008 *Nanotechnology* **9** 275711

[Kim02] Kim H M; Kim D S; Kim D Y; Kang T W; Cho Y H; Chung K S 2001 *Applied Physics Letters* **81** 2193

[Kim03] Kim H M; Kang T W; Chung K S 2003 *Advanced Materials* **15** 567

[Kim04] Kim H M; Cho Y H; Lee H; Kim S I; Ryu S R; Kim D Y; Kang T W; Chung K S 2004 *Nano Letters* **4** 1059

[Kim07] Kim W; Ng J K; Kunitake M E; Conklin B R; Yang P 2007 *Journal of the American Chemical Society* **129** 7228

[Kim11] Kim S S; Park J Y; Choi S W; Kim H S; Na H G; Yang J C; Lee C; Kim H W 2011 *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 2313

[Kishino09] Kishino K; Sekiguchi S; Kikuchi A 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 2063

[Koster10] Koester R; Hwang J S; Durand C; Dang L S; Eymery J 2010 *Nanotechnology* **21** 015602

[Landré09] Landré O; Bougerol C; Renevier H; Daudin B 2009 *Nanotechnology* **20** 415602

[Largeau08] Largeau L; Dheeraj D L; Tchernycheva M; Cirlin G E; Harmand J C 2008 *Nanotechnology* **19** 155704

[Lim10] Lim S K; Crawford S; Gradecak S 2010 *Nanotechnology* **21** 345604

[Lymperakis09] Lymperakis L and Neugebauer J 2010 *Physical Review B* **79** 241308

[Morales98] Morales A M and C. M. Lieber 1998 *Science* **279** 208

[Napierala99] Napierala J; Epitaxie sélective de GaAs/GaAs et dépôt de couches GaAs à faible taux de défauts sur Si par épitaxie sélective confinée en pahse vapeur par la méthode aux hydrures. Modélisation cinétique de la croissance de GaAs, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1999

[Paek09] Paek J H; Nishiwaki T; Yamaguchi M; Sawaki N 2009 *Physica Status Solidi C* **6** 6

[Patolsky04] Patolsky F; Zheng G; Hayden O; Lakadamyali M; Zhuang X ; Lieber C M 2004 *Sciences* **101** 14017

[Piffaut94] Piffault N; Hétéroépitaxie de structures contraintes Gaxn1−xAs/InP et de couches InP à faible taux de défauts sur Si par la méthode aux hydrures, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1994

[Plante06] Plante M C and Lapierre R R 2006 *Journal of Crystal Growth* **286** 394

[Plissard10] Plissard S; Dick K A; Wallart X; Caroff P 2010 *Applied Physics Letters* **96** 121901

[Qian05] Qian F; Gradecak S; Li Y; Wen C Y; Lieber C M 2005 *Nano Letters* **5** 2287

[Qian08] Qian F; Li Y; Gradecak S; Park H G; Dong Y; Ding Y; Wang Z L; Lieber C M 2008 *Nature Materials* **7** 701

[Ramdani10] Ramdani M R; Croissance sélective HVPE et VLS-HVPE d'objets et de structures GaAs à morphologie controlee à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2010

[Raychaudhuri06] Raychaudhuri S and Yu E T2006 *Journal of Applied Physics* **99** 114308

[Royer28] Royer L 1928 *Bull. Soc. Franc. Miner* **51** 7

[Seifert04] Seifert W; Borgström M; Deppert K; Dick K A; Johansson J; Larsson M W, Mårtensson T; Sköld N; Svensson T; Wacaser B A; Wallenberg L R; Samuelson L 2004 *Journal of Crystal Growth* **272** 211

[Seryogin05] Seryogin G; Shaliish I; Moberlychan W; Narayanamurti V 2005 *Nanotechnology* **16** 2342

[Sheenan05] Sheenan P E and Whitman L J 2005 *Nano Letters* **5** 803

[Shtrikman12] Bar-Sadan; Barthel J; Shtrikman H; Houben L 2012 *Nano Letters* **12** 2352

[Tchernycheva06] Tchernycheva M; Harmand J C; Patriarche G; Travers L; Cirlin G E 2006 *Nanotechnology* **17** 4025

[Tchernycheva07] Tchernycheva M; Sartel C; Cirlin G E; Travers L; Patriarche G; Harmand J C; Dang L S, Renard J; Gayral B; Nevou L; Julien F 2007 *Nanotechnology* **18** 385306

[Theeten77] Theeten J B; Hollan L; Cadoret R 1977 *Crystal Growth and Materials*

[Tomioka10] Tomioka K; Motohisa J; Hara S; Hiruma K; Fukui T 2010 *Nano Letters* **10** 1639

[Tourret08] Tourret J; Etude de l'épitaxie selective de GaN/Saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionnalité, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2008

[Trassoudaine01] Trassoudaine A; Cadoret R; Aujol E *Process for producing an epitaxial layer of gallium nitride by the HVPE method* Brevet U.S. n°09/893,752. 29 Juin 2001

[Trassoudaine02] Trassoudaine A; HDR, Etude de la croissance de nitrure de gallium par HVPE, Université Blaise Pascal, 2002

[Wagner64] Wagner R S and Ellis W C 1964 *Applied Physics Letters* **4** 89

[Westwater97] Westwater J; Gosain D P; Tomiya S; Usui S; Ruda H 1997 *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **15** 554

[Yang10] Yang P; Fardy M; Yan R 2010 *Nano Letter* **10** 1529

[Yazawa91] Yazawa M; Koguchi M; Hiruma K 1991 *Applied Physics Letters* **58** 1080

[Yazawa92] Yazawa M; Koguchi M; Muto A; Ozawa M; Hiruma K 1992 *Applied Physics Letters* **61**, 2051

[Zheng05] Zheng G; Patolsky F; Cui Y; Wang W U; Lieber C M 2005 *Nature Biotechnology* **23** 1294

Chapitre 2

Croissance de nanofils de GaN

2.1. Introduction

Le nitrure de gallium GaN fait partie de l'une des dernières familles de semiconducteurs à avoir été développée en raison de l'absence de substrats adaptés à la croissance de ce matériau.

Les grands désaccords de mailles et de coefficients de dilatation thermique existant entre le GaN et les substrats de croissance utilisés (le saphir, le carbure de silicium (SiC-6H) et le silicium (111)) engendrent un nombre très important de dislocations (> 10^{11} cm^{-2}) agissant comme des centres de recombinaisons non radiatifs qui dégradent considérablement les propriétés optiques des composants.

Plusieurs solutions ont été proposées pour lever ce verrou technologique. Par exemple, par MBE et MOVPE une couche tampon d'AlN, dite '' basse température'', est déposée sur la surface du substrat saphir avant la croissance du GaN afin de réduire le nombre de dislocations (10^9 cm^{-2}) [Yoshida83 ; Amano86]. La HVPE, par des vitesses de croissance élevées, permet elle aussi la réalisation de couches épaisses de GaN présentant de faibles densités de dislocations de l'ordre de 6.10^6 cm^{-2} [André07].

Cependant, malgré les récents progrès réalisés dans le domaine de la croissance de GaN massif, la diminution de la densité de défauts dans ce matériau reste encore un point important à améliorer pour la fabrication de composants optoélectroniques de très grande qualité. Dans ce contexte, la croissance unidimensionnelle (1D), ''Nanofils'' de GaN, semble prometteuse et ouvre de nouvelles perspectives pour l'élaboration de composants électroniques et optiques.

Les premières études des propriétés optiques par spectroscopie de photoluminescence des nanofils de GaN obtenus dans le cadre du travail de Calleja et al. [Calleja97] ont révélé que l'intensité du pic de photoluminescence des nanofils est beaucoup plus grande que pour les couches 2D avec une largeur à mi-hauteur d'environ 2 meV. Ce comportement a été attribué à une grande qualité cristalline des nanofils GaN due à une relaxation efficace des contraintes au niveau des surfaces et non par l'introduction de dislocations dans les nanofils. Depuis cette importante découverte, plusieurs groupes de recherche ont investi la croissance des nanofils de GaN.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par dresser un état de l'art sur le savoir-faire et les résultats connus, sur la croissance des nanofils de GaN sans ou avec catalyseur et par croissance sélective. Puis, nous présenterons les résultats obtenus sur la croissance des fils de GaN par HVPE directement sur la surface de substrats saphir plan-c et Si(111), sans préparation préalable des surfaces. Nous étudierons l'influence des conditions expérimentales, en particulier la température et le rapport V/III, sur la morphologie des fils. Ensuite, nous présenterons les résultats de la croissance

assistée par catalyseurs métalliques. Enfin, nous étudierons l'influence des conditions expérimentales, en particulier la température et le rapport V/III, sur la morphologie des nanofils obtenus.

2.2. Etat de l'art

Les intérêts scientifiques et technologiques des nanofils ont conduit à une multiplication des études sur la croissance, la caractérisation et les applications de ces nanostructures. Dans cette partie, nous allons montrer quelques résultats connus sur la croissance des nanofils GaN obtenus par différents procédés de croissance (MBE, MOVPE, CVD et HVPE). Les conditions de croissance et les dimensions des fils et nanofils seront présentées. Les propriétés structurales et optiques seront discutées au cours de la présentation de nos résultats expérimentaux.

Contrairement aux III-V classiques, l'étude des nanofils nitrures est moins mature. Bon nombre de papiers sont seulement descriptifs, sans explications des phénomènes physiques. Cette étude bibliographique m'a permis d'établir une cartographie des conditions de croissance à partir de l'état de l'art via une étude précise des paramètres expérimentaux : la température, les flux des gaz et la nature du substrat. L'objectif est de déterminer un protocole expérimental pour la croissance de nanofils de GaN. La partie ci-dessous est donc très descriptive.

2.2.1. Croissance sans catalyseur

2.2.1.1. Procédé MBE

La MBE permet de synthétiser des nanofils de GaN perpendiculaires à la surface du substrat et sans utilisation de catalyseur, ce qui élimine une source potentielle d'impuretés. Cet environnement ultravide (UHV) autorise l'utilisation d'outils de caractérisations in-situ, tels que le RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) ou la diffraction de rayons X pour identifier la structure cristalline pendant la croissance. En MBE, les conditions de croissance retenues sont des conditions riche N (rapport III/V inférieur à 1) [Calleja97 ; Ristic08]. En effet, comme en MBE la croissance est essentiellement gouvernée par la diffusion, les conditions riche-N permettent de diminuer la longueur de diffusion des atomes du gallium et d'initier la croissance des nanofils. Cependant, plusieurs heures sont nécessaires pour la croissance de ces nanofils.

Plusieurs substrats sont utilisés. Bertness et al. [Bertness06] ont étudié la croissance des nanofils GaN sur substrats Si(100) et Si(111) par MBE assistée par plasma. Avant la croissance une couche d'AlN

d'épaisseur de 50 – 80 nm est déposée à 630 °C sur la surface des substrats pour initier la formation des nanofils. La température de croissance des nanofils GaN trouvée est de l'ordre de 810 - 830 °C. Après la croissance, une couche très perturbée contenant de petits trous hexagonaux obtenus par l'intersection des plans $\{10\bar{1}2\}$ a été obtenue entre le substrat et les nanofils (Fig.2.1 (a)). Les nanofils présentent des diamètres entre 50 – 250 nm et des longueurs entre 2 et 6 µm (Fig.2.1 (b)). La figure 2.1 (c) montre que les nanofils poussent dans les trous suivant la direction-c. Cette croissance a été observée pour la première fois par le groupe de Calleja [Calleja07] pour la croissance des nanofils d'AlGaN sur substrat Si (111) couvert d'AlN. Au cours de la croissance ces auteurs ont observé la formation d'une couche de GaN perturbée. Trampert et al. ont montré par des analyses TEM que les nanofils poussent sur la couche d'AlN et non pas sur cette couche GaN 2D.

Ristic et al. [Ristic08] ont observé que la couche d'AlN favorise la diffusion des atomes du gallium et conduit à la formation d'une couche 2D de GaN à l'interface entre le substrat et les nanofils. Pour éliminer cette couche 2D, ils ont mis au point des conditions de croissance riche-N, car l'augmentation de l'azote réduit la longueur de diffusion des atomes du gallium et inhibe la formation de la couche 2D perturbée à l'interface.

Plus tard, Bertness et al. ont étudié le mécanisme de croissance des nanofils GaN sans catalyseur par MBE [Bertness08]. Ils proposent un mécanisme identique à celui de Debnath [Debnath07] présenté précédemment (Chapitre I, paragraphe 1.5.2). Ils excluent le mécanisme de croissance catalysée par les gouttes de gallium et proposent une croissance assistée par diffusion des atomes de gallium le long des facettes $(1\bar{1}00)$, plan-m, qui se termine sur la facette (0001) du sommet du nanofil (Fig.2.1 (c)).

Dans un autre article, ils ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche d'AlN sur la croissance des nanofils [Bertness07]. Ils ont montré que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AlN réduit la taille des trous et augmente la densité des nanofils. Ce résultat montre l'intérêt de l'utilisation de la couche d'AlN pour la croissance des nanofils GaN.

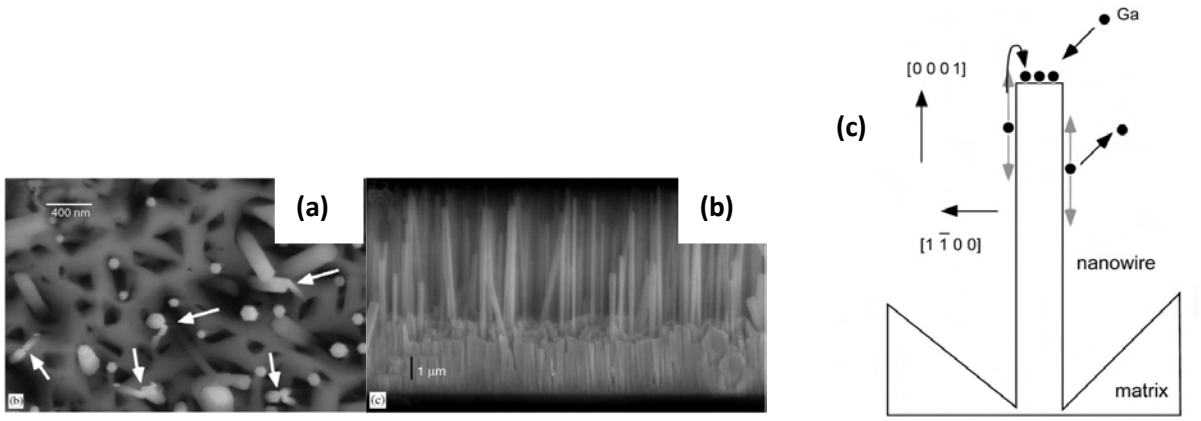


FIGURE 2.1 - Images MEB des nanofils GaN obtenus sans catalyseur par MBE. (a) vue de dessus, (b) vue de coté et (c) présentation schématique des mécanismes de croissance entrant en jeu lors de la croissance sans catalyseur [Bertness06].

Certains groupes ont fait le choix d'explorer la croissance des nanofils de GaN sur saphir. Par exemple, Aschenbrenner et al. [Aschenbrenner09] ont démontré la croissance des fils GaN sur substrat saphir plan-r. La procédure est complexe et consiste à employer deux techniques de croissance en deux étapes : la formation des îlots d'AlN dans le réacteur MOVPE, puis la croissance des fils de GaN dans le bâti MBE.

Tout d'abord, le substrat saphir a été nitruré dans un réacteur MOVPE sous un flux d'ammoniac (NH_3) à 1050 °C pour former des îlots d'AlN. Par la suite, des îlots de GaN ont été formés sous hydrogène (H_2) à 1050 °C et un rapport V/III = 1360 afin d'étudier leur influence sur la densité des fils (Fig.2.2 (a)). Puis les substrats ont été transférés dans un bâti MBE pour la croissance des fils GaN à 830 °C dans des conditions riche-N. Des fils présentant des diamètres supérieurs à 100 nm et des longueurs d'environ 2 µm ont été obtenus (Fig.2.2 (b)). Une couche de GaN a été formée entre les fils et le substrat. Les fils ne sont pas perpendiculaires à la surface et ils forment un angle de 62° (mesuré par le MEB) avec la direction $\left[1\bar{1}00\right]$ de la couche GaN 2D (Fig.2.2. (c)). Les auteurs ont observé que le dépôt du GaN sur la surface du substrat saphir nitruré avant la croissance réduit les centres de nucléation, par conséquence la densité des fils diminue. Ils ont conclu que les fils se forment sur les îlots d'AlN. Une faible largeur à mi-hauteur, environ 1.2 meV, du spectre microphotoluminescence révèle une bonne qualité cristallographique des fils obtenus.

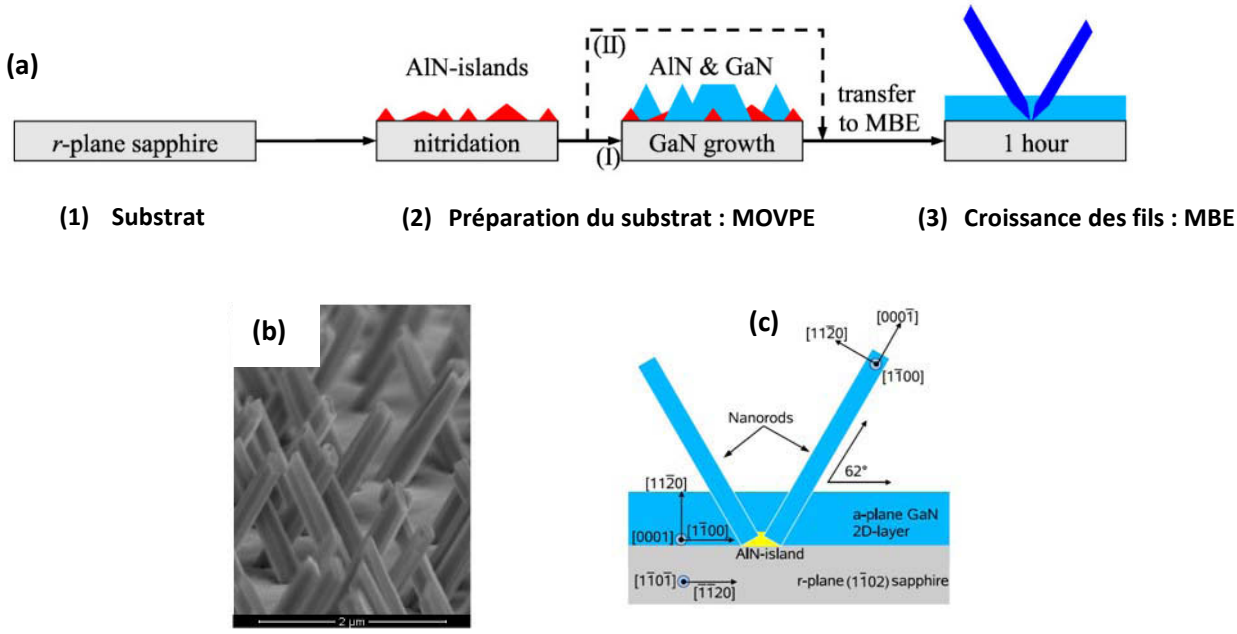


FIGURE 2.2 - (a) procédure mise en place pour la croissance des fils en trois étapes (1), (2) et (3). (b) image MEB des fils obtenus par MBE sans catalyseur sur substrat saphir plan-r (c) schéma qui illustre les directions de croissance de la couche de GaN formée sur le substrat et les fils de GaN [Aschenbrenner09].

Sekiguchi et al. [Sekiguchi07] ont montré la croissance des nanofils de GaN sur substrat saphir plan-c par MBE assistée par plasma. Ils ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche d'AlN sur la densité, le diamètre et les propriétés optiques des nanofils.

Une couche d'AlN, d'épaisseur entre 1.8 et 8.2 nm, a été déposée sur le substrat à 850 °C. Puis la croissance des nanofils a été réalisée à la température de 950 °C dans les conditions riche-N. Ils ont observé une diminution de la densité des nanofils GaN et de leurs diamètres lors de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AlN. Ils proposent que la nucléation des nanofils a lieu au bord des grains d'AlN qui forment la couche. Un fort signal de photoluminescence avec une largeur à mi-hauteur d'environ 8.8 meV, et quatre fois supérieur en intensité à celui d'une couche 2D épitaxiée par HVPE, a été observé sur les nanofils obtenus pour une couche d'AlN d'épaisseur de 4.6 nm.

Songmuang et al. [Songmuang07] ont étudié l'effet de la couche tampon sur l'orientation de nanofils obtenus par MBE assistée par plasma. La croissance est effectuée sur un substrat $SiN_x/Si(100)$ et sur une couche d'AlN d'épaisseur de 2 nm déposée sur silicium (111) à 790 °C. Les nanofils GaN obtenus sur $SiN_x/Si(111)$ ne sont pas orientés, alors que les nanofils obtenus sur la couche d'AlN sont

perpendiculaires à la surface du Si (111) (Fig 2.3 (a) et (b)) et présentent des diamètres entre 20 et 40 nm et des longueurs inférieures à 1 µm. La couche d'AlN sert de couche tampon épitaxiale. Dans la même période, Tchernycheva et al. [Tchernycheva07] ont aussi montré la croissance de nanofils de GaN en utilisant un buffer d'AlN d'épaisseur de 1 - 4 nm déposé sur silicium (111) à 800 °C. Les nanofils présentent des diamètres entre 20 et 50 nm et des longueurs de 1.6 µm.
Ces résultats montrent que l'utilisation d'une couche tampon permet de réduire le désaccord de maille et d'améliorer significativement l'orientation des nanofils.

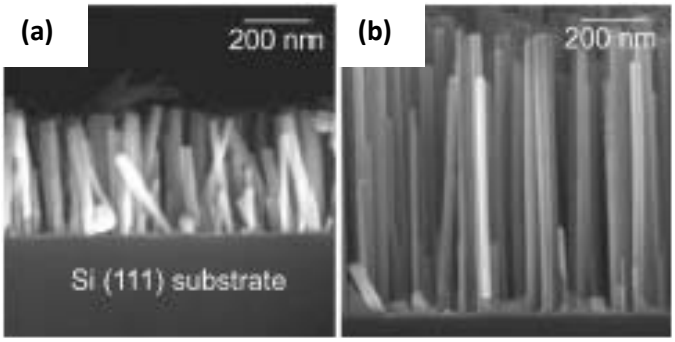


FIGURE 2.3 - Images MEB des nanofils obtenus par MBE sans catalyseur. (a) sur substrat Si (111) et (b) sur une couche d'AlN déposée sur Si (111) [Songmuang07].

Aujourd'hui, la synthèse de nanofils de GaN directement sur substrat silicium est très souhaitée pour l'industrie de l'optoélectronique. Cependant, le fort désaccord de paramètre de maille et la difficulté d'initier la croissance du GaN directement sur le substrat silicium rend cette tache très complexe.
Plusieurs efforts ont été réalisés dans le but de synthétiser des nanofils de GaN directement sur silicium. Par exemple, Meijers et al. [Meijers06] ont démontré la croissance des nanofils GaN sur substrat silicium (111) sans l'utilisation d'une couche tampon d'AlN (Fig.2.4). Une couche amorphe de SiN_x se forme sur le substrat avant la croissance. Les températures de croissance se situent entre 770 - 810 °C. Ces nanofils présentent des diamètres qui varient entre 20 et 150 nm et des longueurs très faibles entre 300 et 500 nm. L'effet de la température du substrat sur la croissance et les propriétés optiques des nanofils a été étudié. L'augmentation de la température conduit à la diminution de la densité des nanofils. La cathodoluminescence a montré que la croissance à haute température conduit à la formation de nanofils de bonne qualité cristallographique.

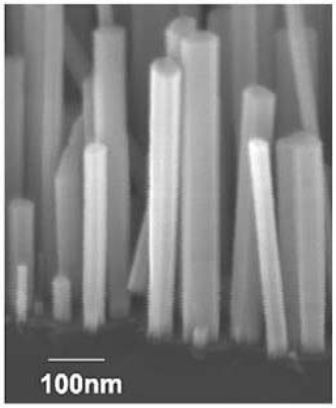


FIGURE 2.4 - Images MEB des nanofils GaN obtenus par croissance directe sur la surface du substrat Si(111) (111) par MBE [Meijers06].

2.2.1.2. Procédé MOVPE

Dans la littérature, des travaux de croissance de nanofils GaN sans utilisation du catalyseur par MOVPE ont été réalisés par le groupe ''Nanophysique et semiconducteurs, CEA'' (Grenoble, France) [Koster10 ; Chen11]. L'idée est originale et consiste à déposer in-situ une couche non uniforme de SiN_x sur un substrat saphir plan-c, et à utiliser le silane (SiH_4) pour favoriser la croissance axiale. Les fils obtenus présentent des diamètres entre 500 et 1500 nm et des longueurs de quelques microns. Le taux de dopage des fils est d'environ 10^{19} / cm^3. Une augmentation de la vitesse de croissance a été observée avec la diminution du flux gaz vecteur (Fig.2.5 (a) et (b)). Ce comportement a été attribué à un temps d'incubation des gaz réactifs (TMGa et NH_3) important à l'intérieur du réacteur soit à une faible dilution des gaz réactifs en diminuant le flux total du gaz vecteur.

Ce groupe de recherche a développé une autre méthode pour obtenir des nanofils GaN sans catalyseur par MOVPE [Chen11]. La croissance des nanofils est effectuée directement sur substrat saphir plan-c sans aucun traitement de surface préalable. Les nanofils obtenus ont des diamètres entre 100 et 200 nm, des longueurs inférieures à 2 µm (Fig.2.6) et une forme de crayon. La densité des nanofils est très faible. Le substrat saphir est moins problématique pour une croissance directe sur la surface du substrat.

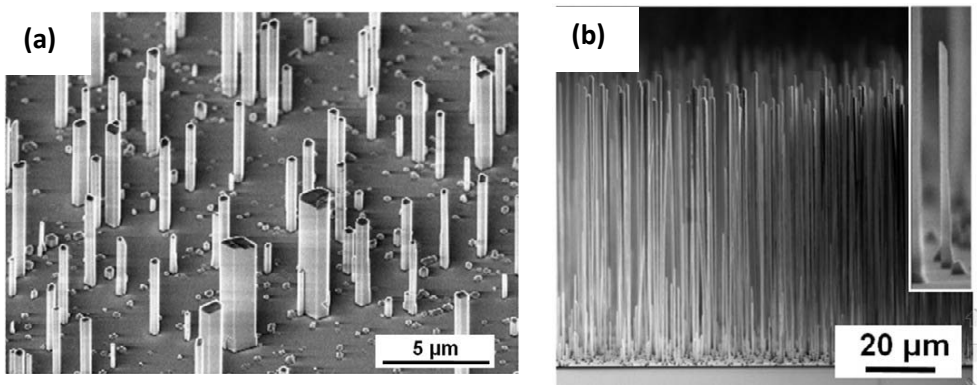


FIGURE 2.5 - (a) image MEB vue de dessus des fils de GaN obtenus par MOVPE sur une couche de SiNx déposée sur substrat saphir plan-c et (b) image sur la tranche des nanofils de GaN obtenus à fort flux de gaz vecteur [Koster10].

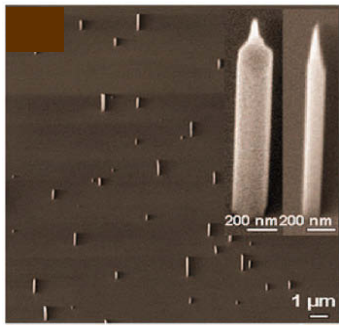


FIGURE 2.6 - Image MEB des nanofils de GaN obtenus directement sur saphir plan-c par MOVPE [Chen11].

2.2.1.3. Procédé HVPE

A ma connaissance, il existe uniquement trois laboratoires dans le monde qui publient des travaux concernant la croissance de fils GaN sans catalyseur par la méthode HVPE. Kim et al. [Kim02] ont été les pionniers. Les fils sont obtenus directement sur substrat saphir plan-c à basse température (478 °C) (Fig.2.7 (a) et (b)). Les fils présentent des diamètres variant entre 80 et 120 nm et des longueurs entre 0.2 et 0.4 µm. Ce groupe de recherche à ensuite montré la croissance des fils de GaN directement sur silicium (111) à 760 °C [Kwon08 ; Lee08 ; Lee10] (Fig.2.7 (c) et (d)). Les fils présentent des diamètres situés entre 200 et 450 nm et des longueurs inférieures à 1.5 µm.

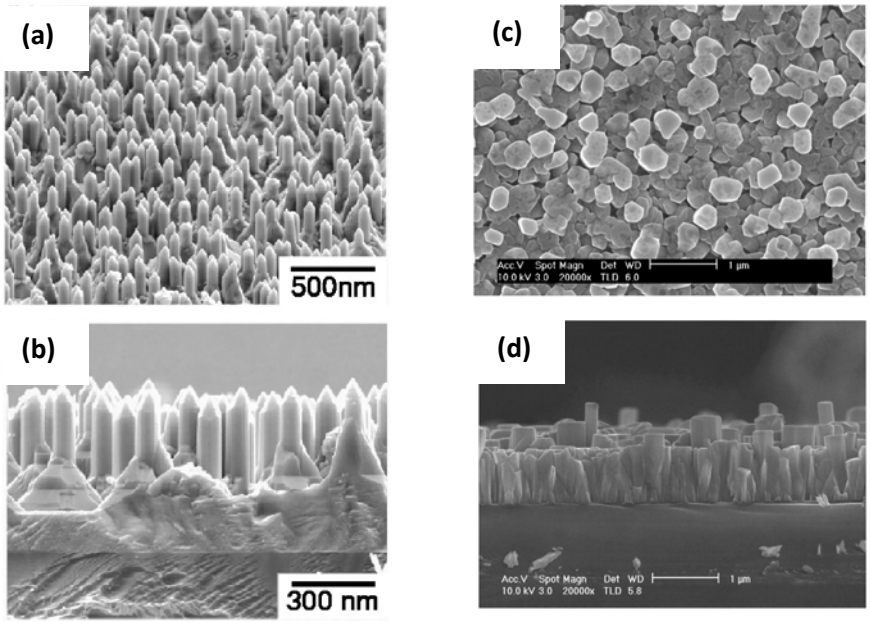


FIGURE 2.7 - Images MEB des fils de GaN obtenus par HVPE. (a) – (b) Vue de dessus et sur la tranche directement sur substrat saphir [Kim02] et (c) – (d) vue de dessus et sur la tranche directement sur Si (111) *[Kwon08].*

Lee et al [Lee+09 ; Lee+10] ont montré la croissance des nanostructures : tripodes, tétrapodes et miltibranches directement sur la surface des substrats saphir plan-c et Si (111). La température de croissance est comprise entre 450 et 765 °C. Les nanostructures ont des diamètres entre 140 et 400 nm et des longueurs inférieures à 300 nm (Fig.2.8 (a) et (b)). Ils ont montré que Le prétraitement GaCl de la surface supprime la formation des tripodes et conduit à la croissance d'un champ de fils de GaN de très faible densité perpendiculaires à la surface du substrat probablement par la création

d'un pseudo-tampon (Fig.2.8 (c)) [Sohn09]. Puis, ils ont étudié l'effet de la température de la zone source. La densité des fils diminue et leur diamètre augmente avec l'augmentation de la température de la zone source. La diminution de la densité des fils a lieu à basse température et a été attribuée au blocage de la surface du substrat par le GaCl en raison de l'abaissement de la fréquence de déchloruration.

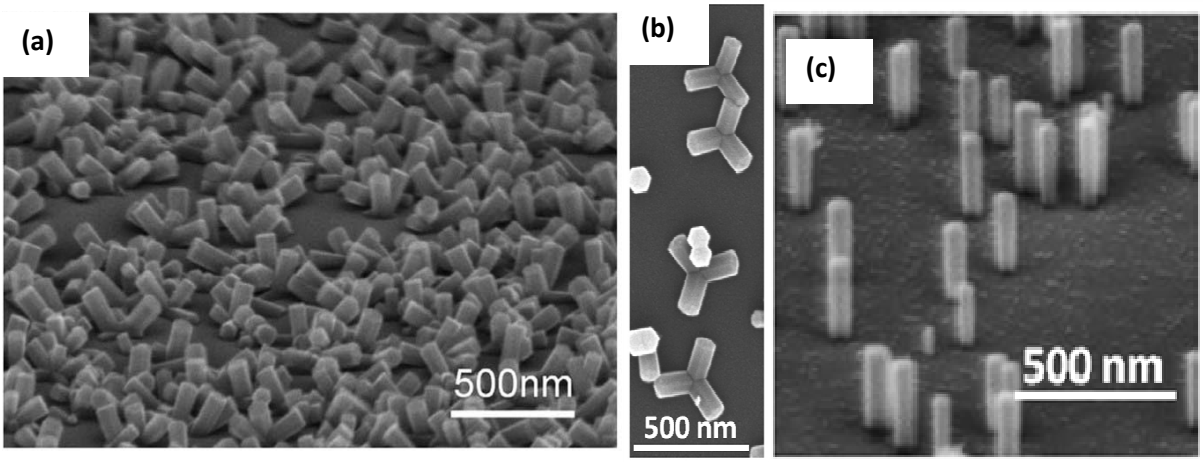


FIGURE 2.8 - Images MEB des tripodes et branches de GaN obtenus par HVPE (a) directement sur Si (111) et (b) directement sur substrat saphir plan-c ([Lee+09 ; Lee+10]). (c) après un traitement par GaCl de la surface du saphir plan-c pendant 40 minutes [Sohn09].

Les travaux du Moon et al. [Moon09a ; Moon09b ; Kwon+09 ; Shin10] portent sur des fils nucléés sur une couche d'AlN de 50 nm déposé ex-situ par pulvérisation cathodique magnétron (RF sputtering) sur un substrat de type Si(111). Une étude systématique en fonction des conditions de croissance, température du substrat, rapport V/III et gaz vecteur sur la morphologie des fils a été effectuée. Les fils sont fuselés avec un faible rapport de forme, perpendiculaires à la surface du substrat avec des diamètres variant entre 50 et 100 nm et des longueurs entre 200 et 800 nm (Fig.2.9). Des fils de forme ''nanoaiguilles'' et hexagonale ont été obtenus respectivement à 650 °C et 600 °C, sur une couche d'AlN déposée sur silicium(111). A la température de 650 °C, une augmentation de la vitesse verticale des fils avec le rapport V/III a été observée. A 600 °C, le rapport V/III à un effet sur la morphologie. Des fils de section hexagonale ont été obtenus à un rapport fort V/III = 45, pour lequel le flux d'ammoniac est de l'ordre de 1305 $cm^3.min^{-1}$. Pour un rapport V/III < 25, la croissance de fils de section hexagonale avec un sommet en pyramide inversée a été observée.

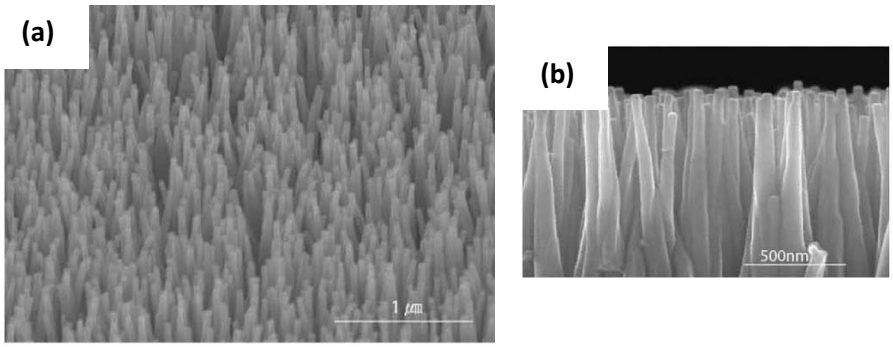


FIGURE 2.9 - Image MEB des fils de GaN obtenus par HVPE sur une couche d'AlN déposée sur Si(111)*. (a) vue de dessus et (b) sur la tranche [Kwon+09].*

Le tableau 2.1 qui suit rassemble tous les détails des conditions expérimentales utilisées et les résultats obtenus par les trois groupes qui développent la synthèse des fils GaN sans catalyseur. Les conditions expérimentales retenues pour la synthèse des fils de GaN par HVPE sans utilisation de catalyseur sont donc :

- un gaz vecteur pur N_2 ;
- un fort flux d'ammoniac ;
- des faibles températures de croissance.

Ces conditions expérimentales conduisent à la croissance des fils de GaN avec un faible rapport de forme. La morphologie des fils dépend des conditions expérimentales utilisées. Les conditions expérimentales trouvées dans ce travail sont différentes de celles remportées dans la littérature, et conduisent à la croissance des fils et nanostructures avec un haut rapport de forme.

Groupe 1: Quantum-functional Semiconductor Research Center (Dongguk University, Korea)

Référence	Température de croissance (°C)	Débits gaz			Temps de croissance (min)	substrat	Taille des fils		Vitesse de croissance (µm/h)	Remarques
		HCl ($cm^3.min^{-1}$)	NH3 ($cm^3.min^{-1}$)	Gaz vecteur ($cm^3.min^{-1}$)			Diamètre (nm)	Longueur (µm)		
[Kim02]	478	30-90	2000	Non renseigné	180	Saphir	80-120	0.2-0.4	0.2	Les fils obtenus sont perpendiculaires à la surface du substrat. Base hexagonale et sommet en crayon. Structure Wurtzite.
[Kwon08] [Lee08a] [Lee10b]	670	50	3000	1000 (tout N_2)	Non renseigné	Silicium (111)	200-450	0.8-1.5	Non renseigné	Les fils obtenus ont une forme en nanoaiguille et perpendiculaires à la surface du substrat. Structure Wurtzite. Pas de caractérisation optique
[Sohn09]	760	40	2000	10000 (tout N_2)	10	Saphir plan-c	50-300	0.17	1	Traitement de la surface par GaCl avant la croissance. Des fils perpendiculaires à la surface du substrat et branches ont été obtenus. Pas d'information sur les propriétés optiques et structurales.

Groupe 2: Department of Physics (Kyunghee University, Korea)

[Lee+09]	450	40			Non renseigné	Saphir plan-c	70-150	0.15-0.2	Non renseigné	Des tripodes et branches de structure Wurtzite et Zinc blende ont été obtenus. Pas de caractérisation optique.
[Lee+10]	450	40	1000-2000	N_2	10	Silicium (111)	140-400	0.2	1.2	Des tripodes et branches ont été obtenus. Pas de caractérisation optique.

Groupe 3: Department of Applied Science (Korea Maritime University)

[Moon08a] [Moon09b]	600	29	1015	N_2	120	AlN/Si(111)	220	0.600	0.15	Des fils en forme de nanoaiguille. Pas d'information sur les propriétés optiques et structurales.
	600	29	1045	N_2	120	AlN/Si(111)	225	1.86	0.47	Des fils en forme de nanoaiguille. Pas d'information sur les propriétés optiques et structurales.
[Kwon+09]	650	1 : 40 (HCl : NH3)		1340 (tout N_2)	60	AlN/Si(111)	50	1	0.5	Des fils perpendiculaires à la surface du substrat.
[Shin10]	600	29	725	1140 (tout N_2)	120	AlN/Si(111)	100	0.3	0.15	Des fils en forme de nanoaiguille.

TABLE 2.1 - Résumé des conditions expérimentales de croissance issu de la littérature traitant de la croissance des nanofils de GaN par HVPE sans utilisation de catalyseur.

2.2.2. Croissance avec catalyseur

La synthèse des nanofils par la méthode VLS nécessite l'utilisation de gouttes métalliques qui jouent le rôle de catalyseur pour initier la croissance (voir chapitre 1). Tous les procédés de croissance, MBE, MOVPE et CVD ont exploré la croissance des nanofils de GaN avec catalyseur. Cependant, ce procédé est actuellement sujet à débat en raison de l'incorporation non-intentionnelle du catalyseur dans les nanofils. Ceci sera discuté plus loin dans le manuscrit.

2.2.2.1 Procédé MBE

En 2007, la croissance des nanofils GaN avec catalyseur par la méthode MBE a été démontrée avec succès par les chercheurs du Paul Drude-Instutue (Berlin, Allemagne) [Geelhaar07]. Préalablement à la croissance de GaN, une couche de Nickel (Ni) de 3A° a été déposée sur un substrat saphir plan-c. Cette couche a subit un recuit à 750 °C pendant 15 minutes de manière à former des gouttes d'alliage Ga-Ni. Ensuite, les nanofils ont été formés par croissance à une température de 730 °C. Les nanofils présentent des diamètres entre 50 et 70 nm et des longueurs d'environ 2 µm (Fig.2.10). L'effet du rapport V/III sur la croissance des nanofils a été étudié. Cette croissance n'a lieu que dans les conditions riche-N, les conditions riche-Ga favorisant la formation d'une couche 2D. L'augmentation de la vitesse de croissance des nanofils avec l'utilisation du catalyseur est attribuée à l'incorporation directe de l'élément III dans la goutte de métal [Chèze10].

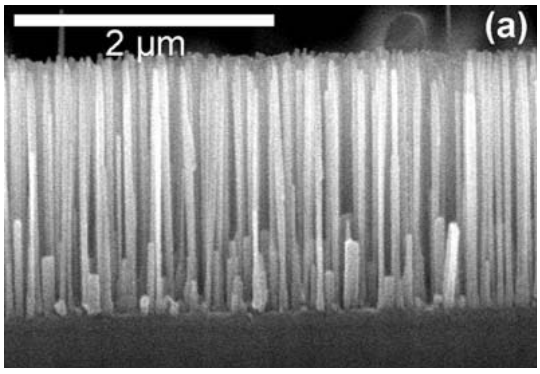


FIGURE 2.10 - Image MEB des nanofils de GaN obtenus par croissance catalytique sur substrat Si (111) *par MBE [Geelhaar07].*

2.2.2.2. Procédé MOVPE

Un catalyseur ou un substrat masqué avant la croissance est généralement utilisé. La croissance des nanofils de GaN par VLS MOVPE est essentiellement gouvernée par le mécanisme de diffusion et les nanofils sont généralement fuselés.

La croissance des nanofils GaN par MOVPE a été démontrée pour la première fois par Kuykendall et al. [Kuykendall03] en 2003 (Fig2.11). La croissance a été effectuée dans un réacteur à murs chauds en quartz. Différents métaux ont été testés sur différents substrats. La nature du catalyseur influence la vitesse et la direction de croissance des nanofils.

Des couches minces de Ni, or (Au) et fer (Fe) sont déposées sur substrats silicium, saphir plan-c et plan-a. Les nanofils GaN sont ensuite formés par la croissance VLS entre 800 et 1000 °C. Les nanofils obtenus avec Au possèdent des diamètres entre 50 et 150 nm et des longueurs entre 1 et 5 µm. Avec les catalyseurs Ni et Fe, les diamètres des nanofils sont compris entre 15 et 200 nm et les longueurs entre 5 et 20 µm. La direction de croissance des nanofils dépend de la nature du catalyseur. Les nanofils obtenus avec les catalyseurs Au et Ni évoluent dans la direction $\left[10\bar{1}0\right]$ et avec Fe dans la direction $\left[11\bar{2}0\right]$. Des études optiques par photoluminescence ont été effectuées à différentes températures sur l'ensemble des nanofils. La position du pic de luminescence à 5K est à 370 nm (3.35 eV) et le pic de luminescence à 285 K est décalée à 380 nm vers les basses énergies (3.26 eV).

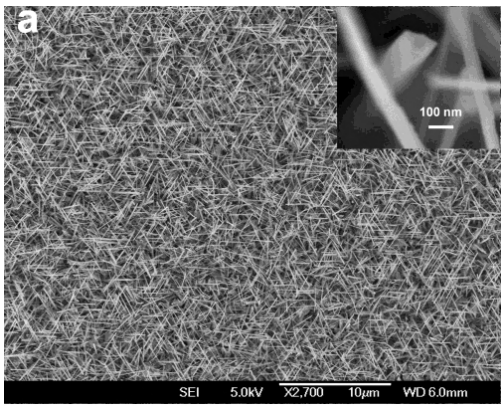


FIGURE 2.11 - Images MEB des nanofils obtenus par croissance catalytique dans un réacteur MOVPE à murs chauds [Kuykendall03].

Depuis, la croissance de nanofils GaN avec catalyseur par MOVPE a été réalisée par plusieurs groupes, cependant le contrôle de la direction de croissance et de la non cylindricité du nanofil sur toute sa longueur posent toujours des problèmes.

Wang et al. [Wang06 ; Wang08] ont étudié le problème de la direction de croissance par la VLS MOVPE, et ils ont mis au point une méthode pour la croissance des nanofils de GaN perpendiculairement à la surface du substrat ''saphir plan-r'' en contrôlant la quantité de Ni déposée. Ils ont observé que l'alignement des nanofils dépend fortement de la concentration de nitrate de nickel (Fig.2.12 (a) - (d)). La diminution de la concentration du nitrate de nickel conduit à la croissance verticale des nanofils GaN (Fig.2.12 (d)) qui poussent alors dans la direction $\left[11\bar{2}0\right]$ pour une concentration de 5.10^{-4} mole de nitrate de nickel déposée.

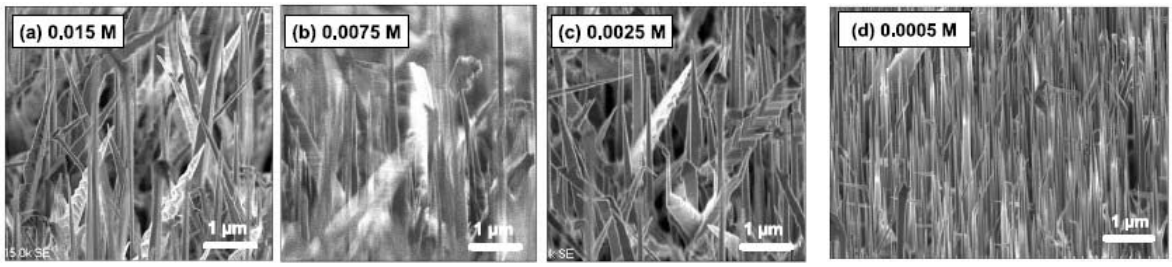


FIGURE 2.12 – Images MEB des nanofils de GaN obtenus sur substrat saphir plan-r par MOVPE à différentes concentrations du nitrate de nickel. (a) $1,5.10^{-2}$ mole ; (b) $7,5.10^{-3}$ mole ; (c) $2,5.10^{-3}$ mole et (d) 5.10^{-4} mole [Wang06].

Les auteurs ont également testé différentes épaisseurs de Ni déposées par évaporation sous ultravide sur la surface du substrat saphir plan-r. Pour des épaisseurs de Ni inférieures à 1 nm, l'alignement et la densité de nanofils dépend fortement de l'épaisseur déposée [Wang08] (Fig2.13 (a) et (b)).

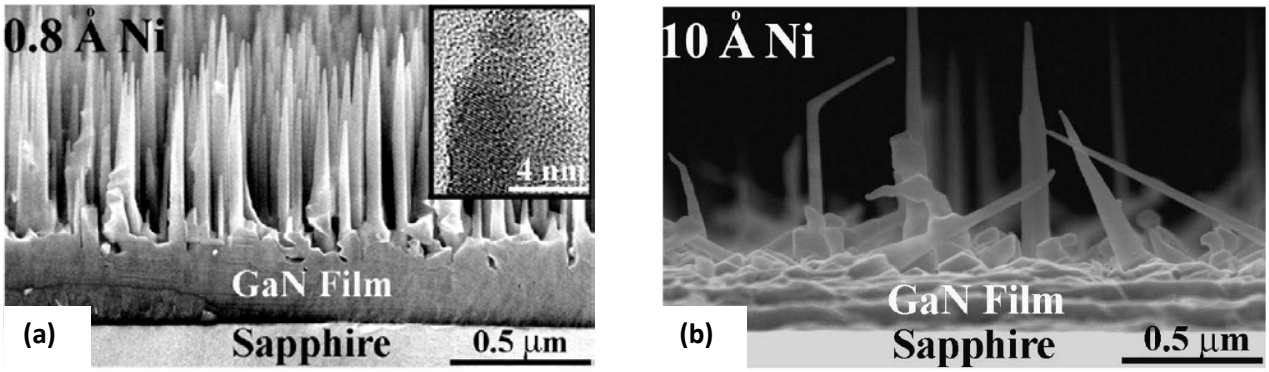


FIGURE 2.13 - Images MEB des nanofils obtenus sur saphir plan-r à différentes quantité de nickel. (a) 0.8 A° et (b) 10 A° [Wang06].

Kuykendall et al [Kuykandall04] ont montré la possibilité de contrôler la direction de croissance par l'utilisation d'autres substrats que le saphir. Deux substrats ont été utilisés, $LiAO_2(100)$ et $MgO(111)$. Les nanofils obtenus sur le substrat $LiAO_2(100)$ sont de section triangulaire et poussent dans la direction $[1\bar{1}00]$ alors que les nanofils obtenus sur substrat $MgO(111)$ sont de section hexagonale et poussent dans la direction $[0001]$.

2.2.2.3. Procédé HVPE

Actuellement, seulement trois groupes développent la croissance, assistée par catalyseurs, de nanofils de GaN par HVPE. Le groupe de Narayanamurti du ''Havard University'' (Cambridge, USA) ont été les premiers à avoir montré la faisabilité de la croissance catalytique des nanofils de GaN par la méthode HVPE [Seryogin05]. Les nanofils ont été obtenus par le mécanisme VLS entre 630 et 780 °C. Les nanofils obtenus présentent des diamètres variant entre 20 et 400 nm et des longueurs inférieures à 10 µm (Fig.2.14 (a) et (b)). Les études structurales par HRTEM, montrent que les nanofils contiennent de nombreuses fautes d'empilement.

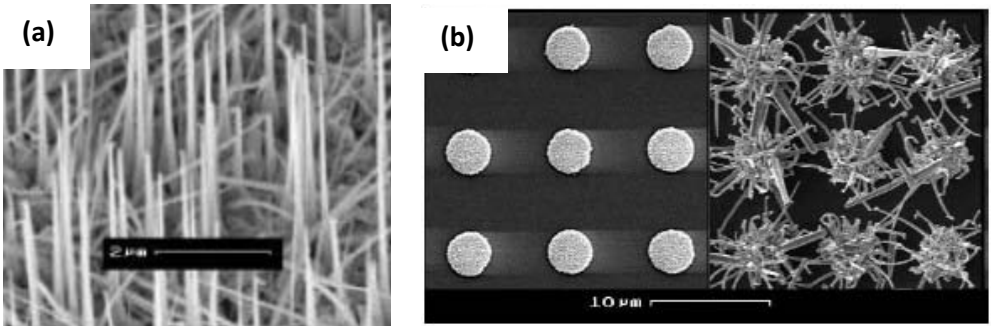


FIGURE 2.14 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus par HVPE assistée par catalyseur métallique. (a) sur substrat saphir plan-c et (b) sur substrat silicium préstructuré [Seryogin05].

En 2006, Byeun et al. [Byeun06] de ''Hanyang University'' (Seoul, Korea) ont rapporté la croissance des nanofils de GaN par VLS HVPE sur substrat saphir à une température de 700 °C (Fig.2.15 (a)). Les nanofils ont un diamètre moyen de 80 nm et des longueurs inférieures à 10 µm. Les études structurales montrent que les nanofils présentent des fautes d'empilements.

Récemment, Liu et al. [Liu11] ont aussi montré la croissance des nanofils GaN par VLS HVPE. Les conditions de croissance des nanofils utilisées dans cette étude sont similaires à celles utilisées par

Seryogin [Seryogin05]. Les nanofils présentent des diamètres entre 50 et 80 nm et des longueurs inférieures à 5 µm (Fig.2.15 (b)). Les nanofils présentent de nombreuses fautes d'empilement, et le spectre de photoluminescence est décalé vers le rouge.

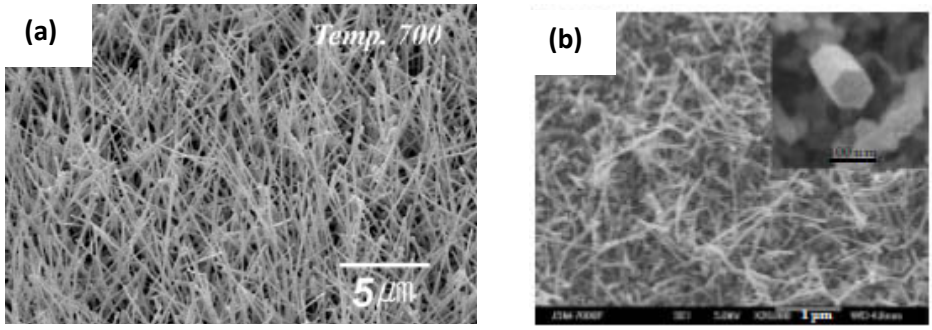


FIGURE 2.15 - Images MEB des nanofils obtenus par HVPE assistée par catalyseur sur substrat saphir plan-c. (a) [Byeun06] et (b) [Liu11].

Dans le tableau 2.2 ci-dessous, j'ai résumé les conditions expérimentales utilisées par les trois groupes qui développent la croissance des nanofils de GaN par VLS HVPE. En générale, les nanofils sont synthétisés à basse température (< 700 °C) et présentent de faibles rapports de forme.

Référence	Température de croissance (°C)	Débits gaz			substrat	Taille des fils		Remarques
		HCl ($cm^3.min^{-1}$)	**NH3 ($cm^3.min^{-1}$)**	**Gaz vecteur ($cm^3.min^{-1}$)**		**Diamètre (nm)**	**Longueur (µm)**	
[Seryogin05]	630 à 780 °C	1 à 10	50 à 200	3000 (toute N_2)	Saphir plan-c et Si (111)	20-400 nm	≤ 10 µm	**Structure wurtzite avec fautes d'empilement. Décalage du spectre photoluminescence vers le rouge.**
[Byeun06]	700 °C	1 à 5	20 à 50	500 (toute N_2)	Saphir plan-c	80	qqs µm	**Structure wurtzite avec fautes d'empilement.**
[Liu11]	650 à 750 °C	1 à 10	50 à 200	3000 (toute N_2)	Saphir plan-c	50-80	≤ 5 µm	**Structure wurtzite avec fautes d'empilement. Décalage du spectre photoluminescence vers le rouge.**

TABLE 2.2 - Résumé issu de la littérature portant sur la croissance des nanofils de GaN par VLS HVPE.

2.2.3. Croissance sélective

En détaillant cette partie de l'état de l'art, j'ai pu confirmer que la croissance de nanofils de GaN directement sur substrat silicium masqué n'a été démontrée que par quelques groupes [Calleja07 ; Kishino08].

Les masques les plus utilisés pour la croissance sélective des nanofils GaN sont SiO_2 et Si_xN_y ou titane (Ti). Si les conditions de croissance sont bien adaptées, la croissance a lieu sélectivement dans les zones ouvertes : ce process est nommé croissance sélective (SAG).

De nombreux travaux sur la croissance sélective des nanofils de GaN ont été réalisés par MBE et MOVPE. Nous allons présenter quelques exemples.

2.2.3.1. Procédé MBE

Kishino [Kishino08 ; Kishino09] et Sekiguchi [Sekiguchi08] de l'Université Sophia (Tokyo, Japan) ont été les premiers, en 2008, à montrer avec succès la croissance d'un remarquable champ de nano-colonnes de GaN, terminées en forme crayon, par la croissance sélective (SAG) par MBE dans les ouvertures d'un masque de titane. Avant la croissance à 900°C, la surface du substrat est nitrurée à 400°C. L'effet de la température et du rapport V/III par la variation de la quantité d'azote, sur la morphologie des nanofils GaN a été étudié. La croissance sélective des nanofils a été observée pour des températures supérieures à 900 °C (Fig.2.16 (a) - (d)). Le rapport V/III et la température jouent un rôle important pour la croissance sélective des nanofils de GaN. Un faible rapport V/III favorise la croissance sélective dans les trous et diminue les nucléations parasites sur le masque (Fig.2.16 (e) et (f)).

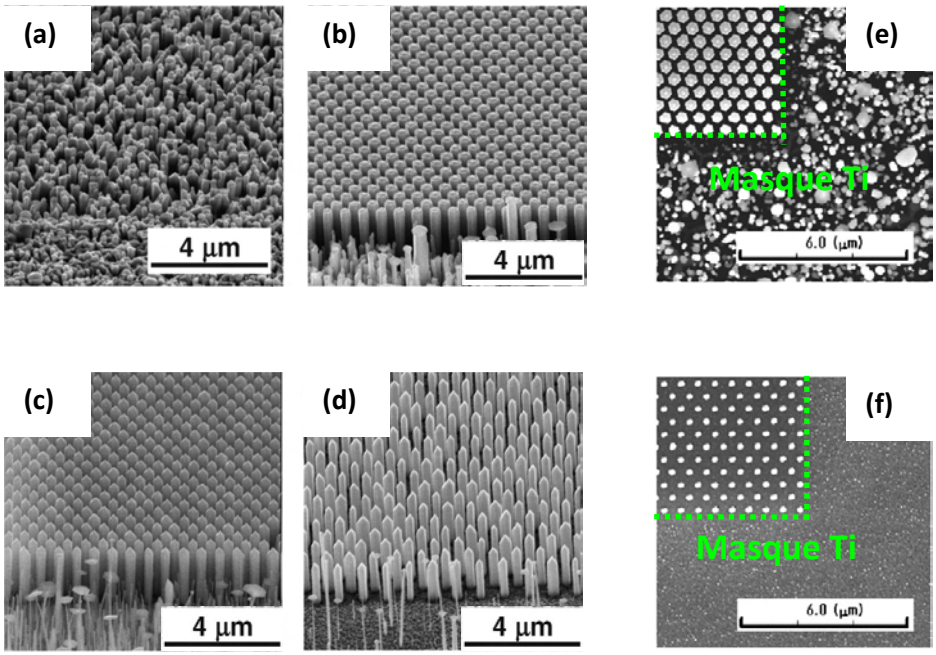


FIGURE 2.16 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus par SAG-MBE en utilisant un masque de titane à différentes températures. (a) 880 °C; (b) 900 °C; (c) 915 °C et (d) 925 °C. (e) et (f) la vue de dessus montre la diminution des nucléations parasites sur le masque par la diminution du rapport V/III [Kishino09 ; Sekiguchi08].

En 2011, Schumann et al. [Schumann11] ont démontré la croissance des nanofils GaN sur une couche d'AlN déposée sur silicium (111) masquée par SiO_x. La température de croissance est proche de 825 °C. Plusieurs nanofils sont obtenus dans une même ouverture et leur nombre augmente avec le diamètre de l'ouverture (Fig.2.17 (a)). Un nanofil unique par ouverture est obtenu pour des diamètres inférieurs ou égaux à 40 nm. La croissance est d'autant plus faible que le diamètre des ouvertures diminue.

Au cours de la même année, Vézian et al. [Vézian11] du CRHEA (Valbonne, France) ont utilisé des substrats saphir plan-c masqués par SiN contenant des trous de 200 nm de diamètre. La température de croissance est de l'ordre de 850 °C. Les fils obtenus ne poussent pas dans tous les trous et leur diamètre ne correspond pas à la taille initiale des trous (Fig.2.17 (b)).

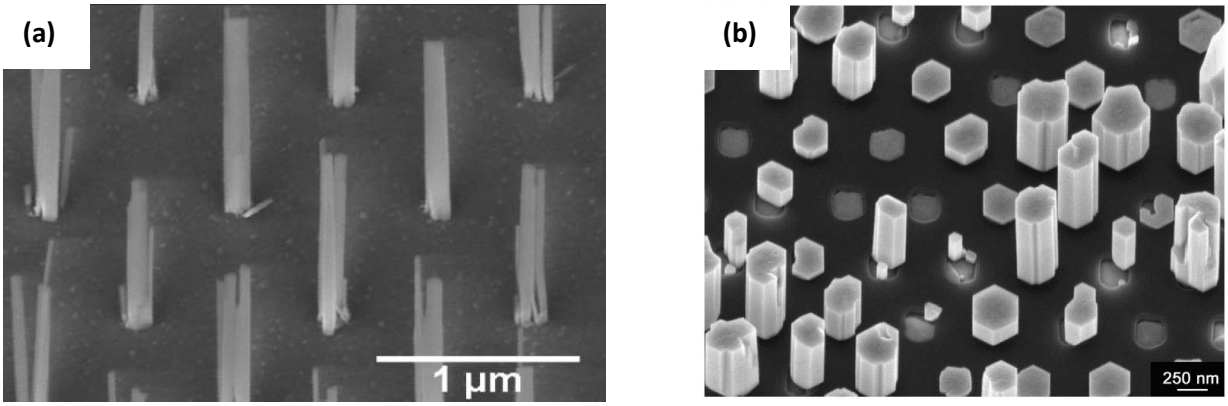


FIGURE 2.17 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus par MBE en utilisant un masque (a) SiO_x contenant des trous qui varient entre 40 et 250 nm [Schumann11] et (b) SiN contenant des trous de 200 nm [Vézian11].

2.2.3.2. Procédé MOVPE

D'autres groupes ont développé la croissance sélective des nanofils GaN par MOVPE. En général, la croissance des nanofils par MOVPE au travers d'un masque à lieu à plus haute température. Deb et al. [Deb05] ont démontré la croissance des nanofils GaN dans une membrane poreuse d'aluminium déposée sur dioxyde de silicium (SiO_x)/GaN. La couche de dioxyde de silicium est utilisée pour initier la croissance. Des nanofils d'environ 50 à 100 nm de diamètre et d'environ 25 à 150 nm de longueur sont obtenus à 1020 °C. Une croissance latérale est observée lorsque les nanofils dépassent la membrane poreuse (Fig.2.18 (a)).

Dans la plupart des cas, la croissance sélective du GaN sur substrat GaN/Al_2O_3 masqué conduit à la croissance de pyramides. Une étude intéressante à citer ici est celle de Hersee et al. [Hersee06]. Ces auteurs ont montré la croissance des fils de GaN sur substrat GaN/ Al_2O_3. Ils ont déposé du SiN_x sur une couche de GaN de 600 nm, puis par lithographie, ils ont fabriqué un réseau de trous de diamètre environ égal à 220 nm. La température de croissance est de l'ordre de 1050 °C. Ils ont réussi à contrôler parfaitement la position des fils, avec un diamètre qui correspond au diamètre des ouvertures (Fig.2.18 (b)).

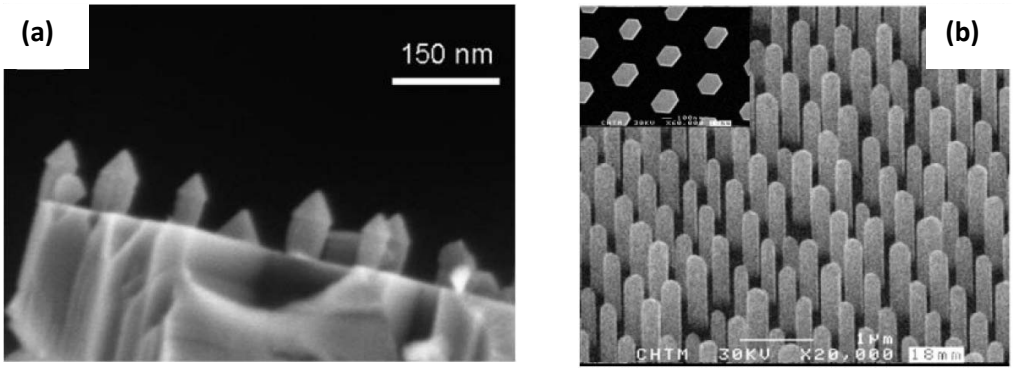


FIGURE 2.18 - Images MEB des fils de GaN obtenus par SAG-MOVPE. (a) dans une membrane poreuse d'aluminium [Deb05] et (b) au travers d'un masque de SiN_x contenant des trous de diamètre environ égal à 220 nm [Hersee06].

Bergbauer et al. [Bergbauer10] ont déposé un masque SiO_2 directement sur substrat saphir. Un réseau de trous contenant des ouvertures circulaires de diamètre de 210 nm a été fabriqué par nanoimpression. La température de croissance est de l'ordre de 1080 °C. Les fils présentent des diamètres supérieurs à 400 nm et des longueurs de 5 µm.

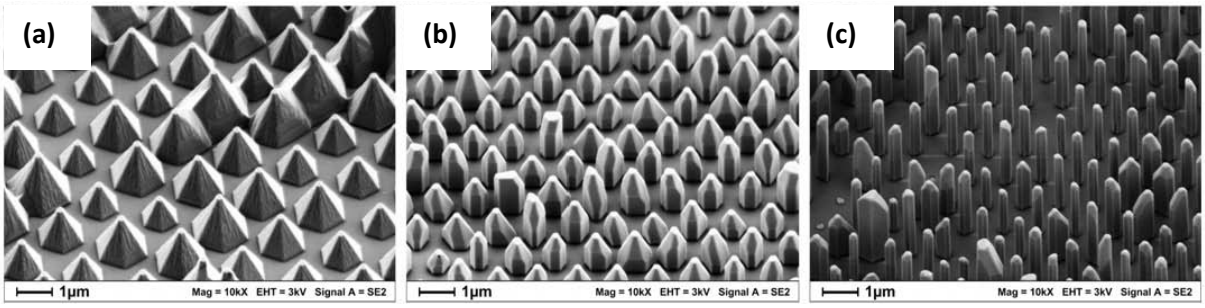


FIGURE 2.19 - Images MEB des morphologies de croissance de GaN en utilisant un masque de SiO_2 contenant des trous de 210 nm de diamètre pour différentes compositions de gaz vecteur. (a) Gaz vecteur tout N_2, (b) un rapport H_2/N_2 = ½ et (c) H_2/N_2 = 5 [Bergbauer10].

Ils ont montré que la concentration de l'hydrogène dans le gaz vecteur joue un rôle important pour la croissance des fils de GaN. Pour un gaz vecteur composé d'azote pur, des pyramides limitées par six facettes $\left(10\bar{1}1\right)$ ont été obtenues (Fig.2.19 (a)). En introduisant de l'hydrogène dans le gaz vecteur, la forme change pour donner la croissance de fils de GaN limités par les facettes latérales $\left(1\bar{1}00\right)$ (Fig.2.19 (c)). Sur la figure 2.19 (c), on peut constater que le diamètre des fils n'est pas régulier.

2.2.4. Différence entre les procédés CVD et HVPE

Dans la littérature, il existe une confusion entre les deux techniques de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD) et la HVPE. Pour différencier deux techniques, il faut s'intéresser à la nature des précurseurs utilisés. La HVPE utilise des molécules chlorées, telles que les molécules GaCl, comme précurseurs de croissance pour l'élément III et ammoniac (NH_3) pour l'élément V. Dans la méthode CVD, une source de gallium (Ga) sous forme métallique ou d'oxyde de gallium (Ga_2O_3) est utilisée comme précurseurs de croissance pour l'élément III et le NH_3 pour l'élément V. Les précurseurs de croissance sont obtenus suite à la nitruration de l'élément III (sous forme métallique ou solide) sans recours à l'HCl pour synthétiser les précurseurs GaCl. Par conséquent, elle n'offre pas la sélectivité disponible en HVPE. La croissance est souvent effectuée dans un réacteur en quartz placé dans un four balayé par un gaz vecteur de type H_2. Cette technique est très populaire pour la synthèse des nanofils en raison de sa simplicité de mise en œuvre et des grandes vitesses de croissance qui permettent d'obtenir des nanofils à haut rapport de forme.

Ce procédé est très développé aux Etats-Unis. Parmi les résultats marquants, on peut citer ceux de He et al. [He00]. Ils obtiennent des nanofils longs par la nitruration de Ga métallique avec de l'ammoniac à des températures entre 850 et 900 °C sans catalyseur (Fig.2.20 (a)). Les nanofils, ayant des diamètres entre 20 et 100 nm et longueurs de 500 µm, ont été obtenus après 3 à 4 heures de croissance, ce qui correspond à des vitesses de croissance entre 65 et 85 µm/h.

Li et al. [Li05] ont étudié le contrôle de la direction de croissance des nanofils obtenus par CVD. Les nanofils ont été obtenus par la nitruration des gouttelettes de gallium (Fig.2.20 (b)). Le diamètre des nanofils varie entre 15 et 40 nm et la longueur est de 100 µm pour 1 à 2 h de croissance. La vitesse de croissance est de l'ordre 50 µm/h. Ils arrivent à contrôler la direction en modifiant le flux d'ammoniac. Les nanofils changent de direction de croissance de $[0001]$ à $[10\bar{1}0]$, lorsque le flux d'ammoniac diminue. Les nanofils obtenus présentent de nombreuses fautes d'empilement sur leur longueur.

Xue et al. [Xue03] ont montré la croissance des nanofils de GaN par la nitruration de l'oxyde de gallium (Ga_2O_3) sans catalyseur. Les nanofils ont été obtenus sur substrat GaAs (110) à 900 °C. Le diamètre des nanofils varie entre 40 et 200 nm et la longueur est d'environ 100 µm.

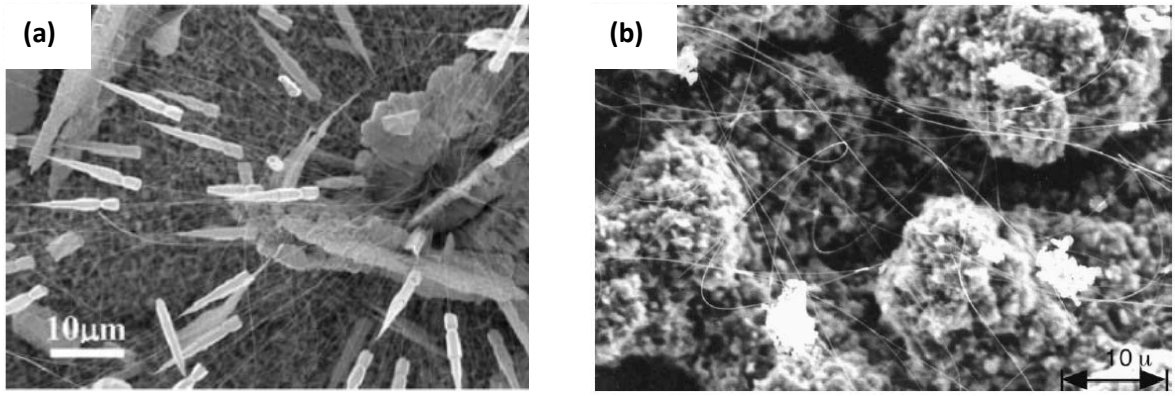


FIGURE 2.20 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus par la nitruration d'une source de gallium métallique (a) [He00] et (b) [Li05].

La majorité des études par CVD utilisent des catalyseurs métalliques, le groupe de Lieber du ''Havard University'' (Cambridge, USA) a montré la croissance des nanofils dopés p par CVD en utilisant Ni comme catalyseur [Zhong03]. Le dopage p est obtenu via l'utilisation de nitrure de magnésium (Mg_3N_2), placé en amont de la source de Ga. Des nanofils de diamètre qui varie entre 20 et 100 nm et longueur entre 10 et 40 µm ont été obtenus à 950 °C sur substrat saphir plan-c par VLS-CVD (Fig.2.21 (a)). Les auteurs ne donnent pas le temps de croissance.

Récemment, Lim et al. [Lim10] ont aussi montré la croissance des nanofils GaN par VLS-CVD (Fig2.21 (b)). Une couche d'Au de 1 nm a été évaporée sous ultravide sur une couche tampon de GaN de 2 µm d'épaisseur déposée sur substrat saphir plan-r. La température de croissance est de l'ordre de 900 °C. Des nanofils, ayant un diamètre moyen de 17 nm et une longueur inférieure à 1 µm, ont été obtenus après 20 minutes de croissance sous un gaz vecteur pur N_2. La variation de la concentration d'H_2 dans le gaz vecteur sur la croissance des nanofils a été étudiée. Le diamètre augmente et la densité des nanofils diminue avec l'augmentation de la concentration d'H_2 dans le gaz vecteur.

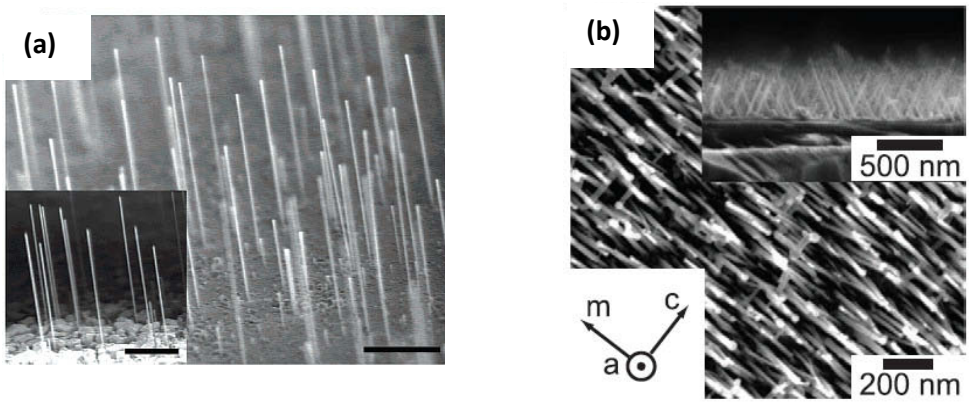


FIGURE 2.21 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus VLS-CVD (a) [Zhong03] et (b) [Lim10].

2.2.5. Bilan

La synthèse des nanofils de GaN avec des diamètres qui varient de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre est largement rapportée dans la littérature. Les techniques les plus utilisées pour la croissance des nanofils sans ou avec catalyseur ou par croissance sélective sont la MBE, MOVPE et CVD.

D'après cette étude bibliographique, l'utilisation de la technique HVPE reste marginale pour la synthèse des nanofils de GaN. Il y a peu d'informations sur les conditions expérimentales de croissance et les propriétés des nanofils GaN élaborés par cette méthode. De plus, l'étude des mécanismes de croissance et la polarité des fils et nanofils de GaN par HVPE restent encore non explorées.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à exploiter les conditions expérimentales qui permettent la croissance des nanofils sans et avec catalyseur dans notre réacteur HVPE. Les propriétés cristallographiques et optiques des nanofils obtenus ont été étudiées.

2.3. Résultats expérimentaux de la croissance de fils GaN par HVPE sans catalyseur

2.3.1. La croissance de fils de GaN sans étape de préparation des substrats

Comme nous avons vu dans l'état de l'art (voir paragraphe 2.2), la synthèse des nanofils et fils GaN sur substrat silicium et saphir par MBE ou MOVPE nécessite en générale une surface préalablement préparée. Cette étape avant croissance est parfois complexe et couteuse en prix et en temps. De plus, les procédés de croissance décrits dans la littérature sont en général longs (1h - 4h). Aujourd'hui la croissance de semiconducteurs III-V directement sur substrat silicium suscite beaucoup d'intérêt et plus particulièrement dans la communauté d'épitaxieurs des nitrures, pour l'industrie de l'optoélectronique.

Dans un premier temps, une étude systématique en fonction des conditions expérimentales (la température du substrat, le rapport V/III et la nature du substrat) a été réalisée afin de déterminer les conditions de croissance des fils GaN directement sur les surfaces des substrats et d'étudier leur influence sur les morphologies des structures épitaxiées. Par la suite, nous avons étudié les propriétés cristallographiques et optiques des fils obtenus par la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et la microphotoluminescence (µPL). Enfin, une discussion sur le mécanisme de croissance des fils GaN sans catalyseur conclura cette partie.

La croissance des fils GaN a été effectuée directement sur substrats saphir plan-c et Si(111) non masqués. Les dépôts ont été faits avec une température de dépôt de 740 °C, un rapport V/III de 7 (pression partielle de l'élément V sur l'élément III à l'entrée du réacteur), un flux vecteur de 1960 $cm^3.min^{-1}$ (qui inclut 1460 $cm^3.min^{-1}$ d'azote, 500 $cm^3.min^{-1}$ d'hydrogène) et 40 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{add} (add : additionnel). Le flux de HCl sur la source de gallium (HCl_{Ga}) est de 20 $cm^3.min^{-1}$ dilué dans 83 $cm^3.min^{-1}$ d'azote [Lekhal12].

La figure 2.22 présente le cliché MEB des nanostructures GaN obtenues après 30 minutes de croissance (Fig.2.22 (a) sur substrat saphir plan-c et Fig.2.22 (b) sur substrat Si(111)). Le substrat est couvert de nanostructures de différentes configurations : des fils hexagonaux perpendiculaires à la surface du substrat, tripodes, tétrapodes et multibranches (5 bras et plus) (Fig.2.23 (a) – (d)). Les fils obtenus ont des diamètres de 200 à 300 nm et longueurs entre 1.5 et 3 µm, ce qui correspond à une vitesse de croissance moyenne de 4 µm/h.

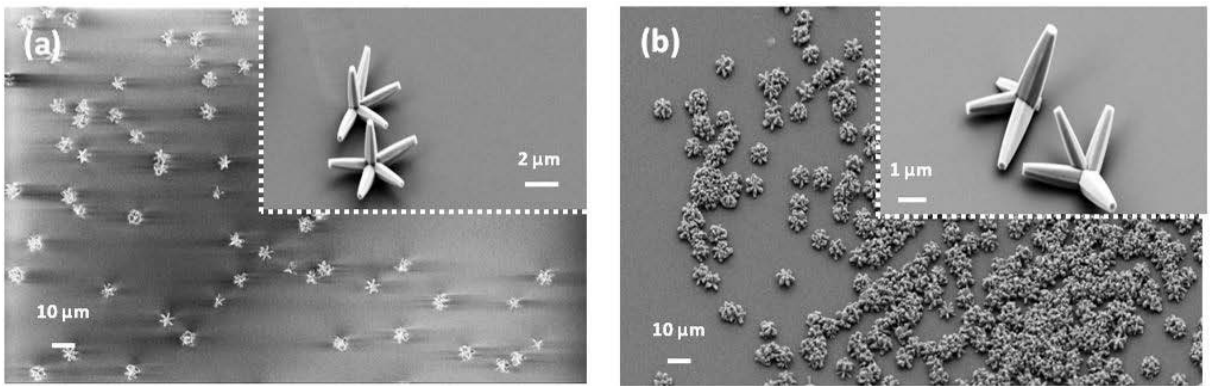


FIGURE 2.22 - Images MEB des fils GaN obtenus à 740 °C et avec un rapport V/III de 7, (a) sur substrat saphir plan-c et (b) substrat silicium (111) *.*

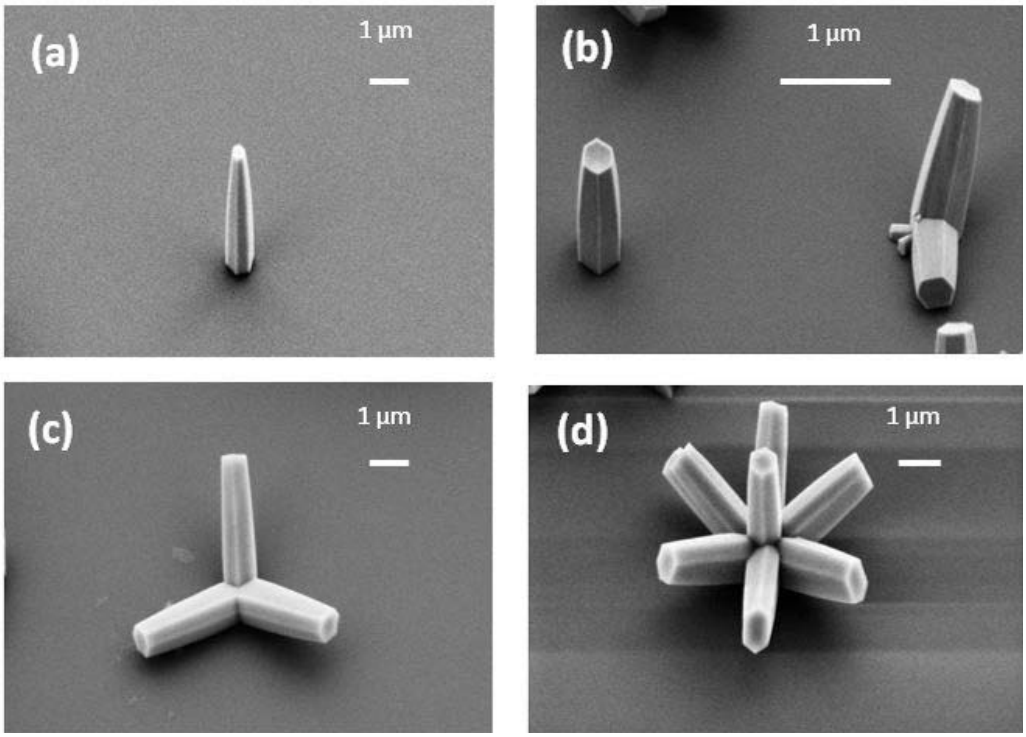


FIGURE 2.23 - Images MEB des fils GaN ayant différentes formes, (a) fils (nanorods) perpendiculaire à la surface du substrat, (b) deux fils, (c) tripodes et (d) branches. (a, d) sur substrat saphir plan-c et (b, c) sur substrat silicium (111) *.*

2.3.2. Influence de la température et du rapport V/III

Influence de la température

Dans la littérature, les fils GaN synthétisés par la HVPE ont généralement été obtenus à basses températures (450 - 760 °C), contrairement à la croissance des couches 2D où de hautes températures (980 - 1020 °C) sont nécessaires [Aujol01; Andre07]. Ce paramètre est très important pour la croissance des fils GaN par HVPE car les cinétiques de croissance dépendent fortement de la température. Quelques groupes en Corée du Sud présentés en tableau 2.1 (page 11) ont étudié l'effet de la température de croissance sur les nanostructures obtenus par HVPE mais sur des intervalles de températures étroits. Par exemple, Kim et al. [Kim03 ; kim04] ont étudié l'effet de la température sur la croissance de GaN déposé directement sur substrat saphir plan-c. Ils ont montré que la température à une influence sur la densité et le diamètre des fils. Les fils ont été obtenus dans les températures comprises entre 450 et 550 °C, plus basses que la température utilisée pour la croissance de nos fils GaN. Ils ont observé une diminution du diamètre des fils et une augmentation de leur densité en diminuant la température. Moon et al. [Moon09a] ont étudié l'effet de la température sur la croissance des fils de GaN obtenus par HVPE sur substrat Si(111) couvert par AlN. La température de croissance varie entre 600 et 700 °C. A 600 °C, ils ont obtenu des fils sous forme de pyramides. Puis, les fils disparaissent avec l'augmentation de la température pour former une couche de GaN très rugueuse à 700 °C.

Contrairement à l'état de l'art, pour notre étude nous avons choisi de faire une étude sur un intervalle de température très large. Le profil de la température a été modifié pour obtenir des valeurs comprises entre 625 et 785 °C dans la zone de dépôt. Pour des raisons techniques, nous avons fait le choix de travailler à des températures de croissance relativement élevées (> 600 °C). En effet avec la configuration actuelle du réacteur, des températures de croissance trop basses engendrent des dépôts solides (NH_4Cl) en sortie du réacteur.

Pour cette étude, les flux d'entrée ont été maintenus constants. Le flux de HCl sur la source de gallium (HCl_{Ga}) égal à 20 $cm^3.min^{-1}$ et le gaz vecteur égal à 1960 $cm^3.min^{-1}$ (1460 $cm^3.min^{-1}$ N_2 + 500 $cm^3.min^{-1}$ H_2). La figure 2.24 montre la morphologie des fils GaN obtenus dans les mêmes conditions sur substrat Si(111) (Fig.2.24 (a) - (d)) et saphir plan-c (Fig.2.24 (e) - (h)). A 625 °C, le GaN forme des germes nanométriques sur substrat saphir-c. La croissance est quasiment nulle sur le substrat Si(111). Quand la température augmente de 625 à 670 °C, les germes deviennent plus gros en diamètre. A 740 °C, des fils hexagonaux perpendiculaires à la surface du substrat, tripodes, tétrapodes, multi-branches (5 et plus) ont été obtenus. Les bras de ces nanostructures ont des

diamètres entre 200 et 300 nm et des longueurs entre 1.5 et 3 µm. Enfin, des structures de GaN ayant des diamètres supérieurs à 1 µm ont été obtenus à 785 °C et ont tendance à coalescer, les températures élevées favorisent la croissance latérale.

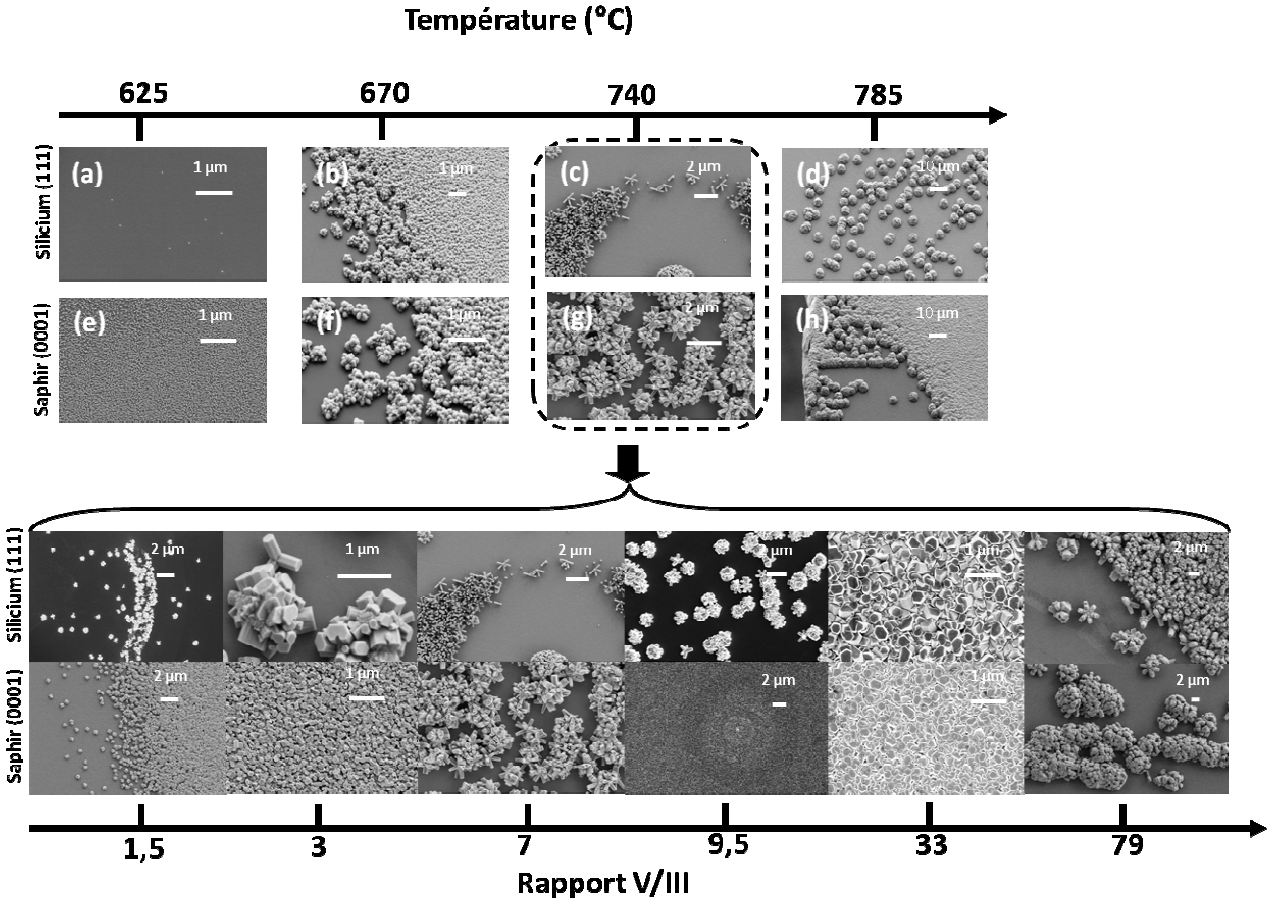


FIGURE 2.24 - Images MEB montrant la variation de la morphologie des fils en fonction des conditions de croissance. (en haut) des fils obtenus à un flux de HCl_{Ga} = 20 $cm^3.min^{-1}$ et NH_3 = 100 $cm^3.min^{-1}$ à la rentrée du réacteur pendant 30 minutes de croissance à différentes températures ((a) – (h)). (en bas) des fils obtenus à 740 °C pendant 30 minutes de croissance à différents flux d'ammoniac.

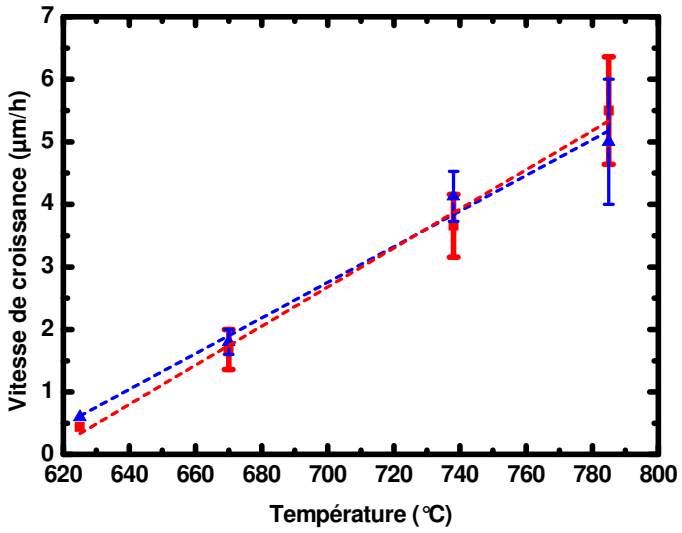


FIGURE 2.25 - Vitesse de croissance des fils en fonction de la température, sur substrat saphir plan-c (bleu) et sur silicium (111) *(rouge) obtenus pour un rapport V/III = 7 en 30 minutes.*

La vitesse de croissance des fils GaN sur silicium (111) et saphir plan-c en fonction de la température est présentée en figure 2.25.

La vitesse de croissance est définie comme le rapport suivant : $V = \frac{l}{t}$ avec l, la longueur moyenne du nanofil et t, le temps de croissance. Elle est calculée, à partir des images MEB (figure 2.24), en fonction de la température de croissance et tracée sur la figure 2.25. La vitesse de croissance est fortement dépendante de la température de croissance. A 625 °C la vitesse de croissance est quasiment nulle sur les deux substrats puis augmente à 785 °C. Cela est lié à la croissance proche de l'équilibre thermodynamique du processus HVPE. La croissance à l'équilibre HVPE est essentiellement gouvernée par les cinétiques des processus de surface : adsorption, désorption, décomposition et diffusion des ad-espèces qui montrent une forte dépendance à la température de croissance [Gourmala10, Tourret09].

Influence du rapport V/III

Le rapport V/III correspond au rapport des pressions partielles de l'élément V (NH_3) et de l'élément III (GaCl) à l'entrée du réacteur. Le flux de l'élément III (GaCl) est maintenu constant. Seul le flux d'ammoniac (NH_3) varie entre 25 et 600 $cm^3.min^{-1}$. Ces expériences sont réalisées avec une température en zone dépôt égale à 740 °C et un flux total égal à 1960 $cm^3.min^{-1}$ (1460 $cm^3.min^{-1}$ N_2 + 500 $cm^3.min^{-1}$ H_2). La figure 2.24 représente la variation de la morphologie de croissance de fils GaN en fonction du rapport V/III. Quelle que soit la valeur du rapport V/III, la croissance des fils, tripodes, tétrapodes et multi-branches sur Si(111) et saphir plan-c est obtenue. Une étude de la répartition statistique des rods en diamètre et en longueur a démontré que les conditions expérimentales suivantes : un rapport V/III égal à 7 et une température de 740 °C sont celles qui permettent d'obtenir les nanofils de diamètres les plus fins. Les fils ont un diamètre moyen de 125 nm et 300 nm sur substrat silicium(111) et saphir plan-c, respectivement. La longueur est comprise entre 1.5 et 3 µm. Pour un rapport V/III inférieur à 7, la longueur des fils diminue et leur rapport de forme diminue. Quand le rapport V/III augmente, en particulier le rapport V/III égal à 33, la croissance des facettes latérales augmente. Des fils ayant des diamètres supérieurs à 1 µm ont été obtenus sur les deux substrats.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales et optiques des fils obtenus à un rapport V/III égal à 7 et une température de 740 °C car ils présentent un grand rapport de forme.

2.3.3. Etude structurale des fils de GaN

Nous allons maintenant discuter des propriétés structurales des fils GaN obtenus par croissance à un rapport V/III à 7 et une température de 740 °C. La diffraction des rayon-X (DRX) et la microscopie TEM et HRTEM ont été utilisées pour identifier la structure des fils.

Les analyses DRX ont été effectuées en configuration θ/2θ (avec $\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,54056 Å) au laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. La figure 2.26 présente les spectres de DRX des nanostructures de GaN sur substrat saphir plan-c (Fig.2.26 (a)) et silicium (111) (Fig.2.26 (b)). Des analyses similaires réalisées au LPN à Marcoussis (CNRS UPR 20) non présentées ici ont conduit aux mêmes résultats.

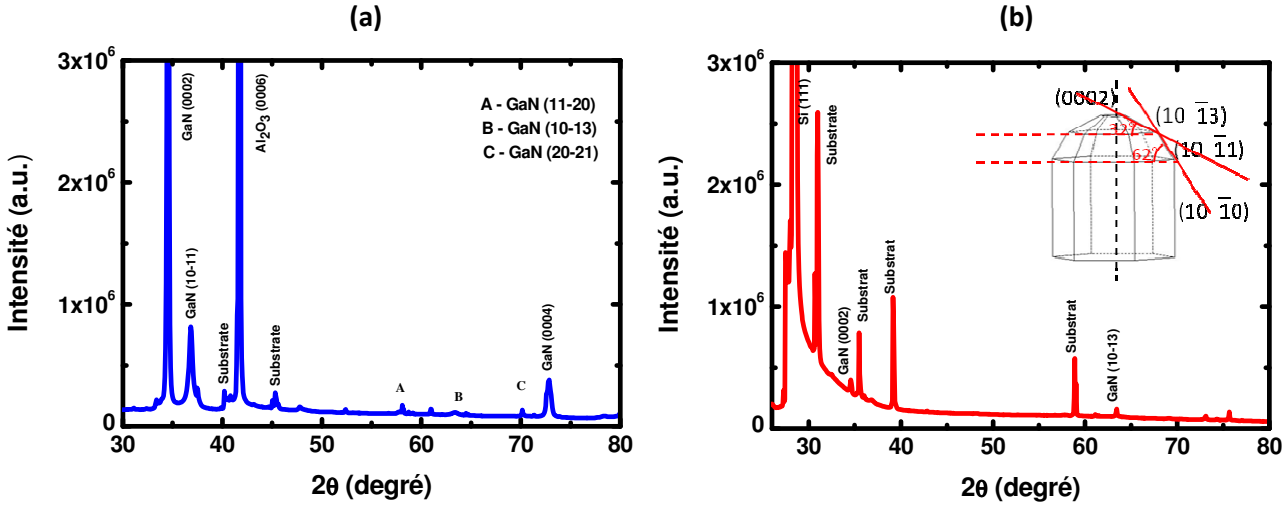


FIGURE 2.26 - Spectre de diffraction de rayon X sur les nanostructures GaN (a) sur substrat saphir plan-c et (b) sur substrat silicium (111).

Sur le substrat saphir plan-c, deux pics intenses ont été détectés à 2θ = 34,5° et 2θ = 41,7° qui correspondant respectivement à la structure GaN (0002) et au substrat Al_2O_3 (0006). D'autres pics moins intenses ont été détectés pour des valeurs 2θ égal à 36,8°, 58°, 63,4°, 70,2° et 72,8°. Ils correspondent à la diffraction des plans GaN $(10\bar{1}1)$, GaN $(11\bar{2}0)$, GaN $(10\bar{1}3)$, GaN $(20\bar{2}1)$ et GaN (0004), respectivement. Sur substrat silicium (111), quatre pics correspondant au substrat ont été détectés à 2θ égal à 31°, 35,5°, 39,1° et 2θ = 58,9°. Les pics observés à 2θ égal à 34,5° et 63,4°

correspondent à la diffraction des plans GaN (0002) et GaN $(10\bar{1}3)$. Les paramètres de mailles ont été déterminés à partir de la formule suivante [Alver07]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$$

On obtient alors des valeurs de a = 0.318 nm et c = 0.518 nm qui correspondent à la structure GaN hexagonale [Tang00]. Aucun pic correspondant à la structure GaN cubique n'a été détecté.

Cependant, afin d'avoir plus d'informations sur la structure cristalline des fils GaN, nous avons complété cette étude par une analyse HRTEM, réalisées au CEA/INAC à Grenoble, sur des fils qui ont été au préalable séparés de leur substrat en plaçant l'échantillon dans une solution d'éthanol, puis placé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Quelques gouttes ont été ensuite déposées sur une grille en cuivre recouverte par un film en carbone contenant des ouvertures.

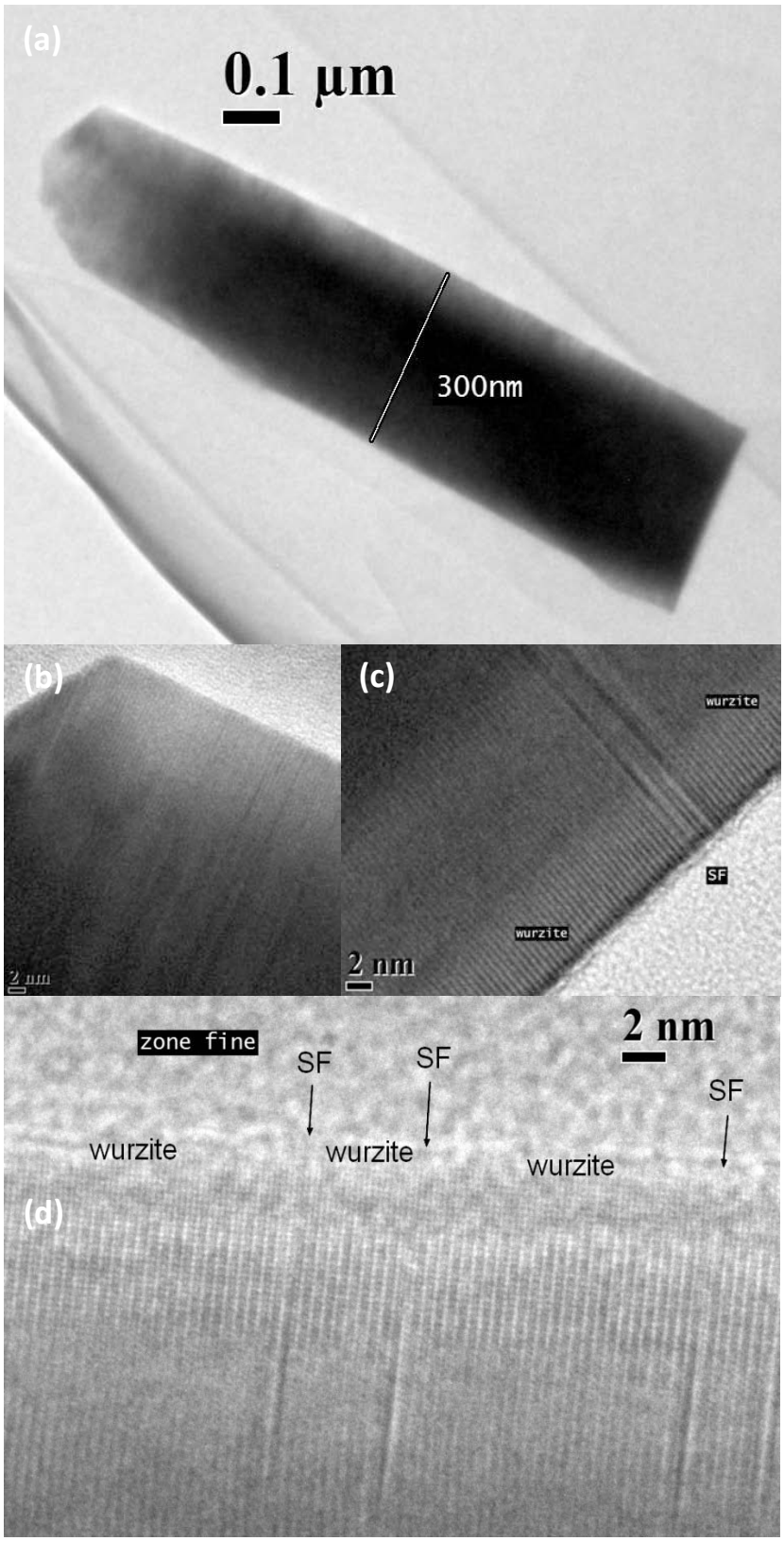


FIGURE 2.27 - (a) Images TEM d'un fil cassé de 300 nm de diamètre et 1.4 µm de longueur. Images TEM haute résolution (HRTEM) de la structure du fil obtenu à 740 °C avec un rapport V/III = 7 : (b) et (c) partie supérieure du fil et (d) partie inférieure du fil.

La figure 2.27 (a) montre une image TEM d'un fil GaN cassé lors de la séparation, de 300 nm de diamètre et 1.4 µm de longueur. Les images HRTEM (Fig.2.27 (b) - (d)) révèlent des fautes d'empilements de 2 ou quelques plans atomiques dans une structure hexagonale qui s'étend le long du fil. Les zones de différents contrastes correspondent à des modifications de l'empilement. La figure 2.27 (c) montre que la partie supérieure du fil est majoritairement hexagonale.

Les fils GaN obtenus sans catalyseur par la HVPE ont rarement été étudiés de manière approfondie par HRTEM. Kim et al. [kim02] ont montré que les fils obtenus sur substrat saphir plan-c sans couche tampon étaient purement wurtzite et poussaient selon la direction $[0001]$. Les fils obtenus sur silicium (111) sans couche tampon par [Kwon08] contiennent des fautes d'empilements et croissent selon la direction $[0001]$. Des analyses approfondies par HRTEM ont montré que les fils ne sont pas parfaitement alignés sur la surface du substrat. Lee et al. [Lee09+ ; Lee10+] ont analysé des tripodes et branches de GaN obtenus par croissance sans catalyseur sur substrats silicium et saphir plan-c par HRTEM. Ils ont observé la présence des deux phases cubique et wurtzite le long du fil. Pour les nanofils GaN obtenus sans catalyseur par MBE des fautes d'empilements sont souvent observées à la base des nanofils [Park05 ; Bertness07 ; Cherns08].

2.3.4. Discussion

La croissance des nanostructures sous forme des tripodes et tétrapodes a déjà été réalisée et commentée pour divers semiconducteurs II-VI (CdSe, CdTe, ZnS, ZnO) [Manna00 ; Milliron04 ; Wang 05 ; Newton06 ; Carbone06]. Comme présenté précédemment dans l'état de l'art (tableau 2.1, page 70), Sohn et al. [Sohn09] ont obtenu des tripodes et branches lors de la croissance de GaN directement sur saphir plan-c par HVPE à 765 °C. La vitesse de croissance était de l'ordre de 1 µm/h. Lee et al [Lee10+] ont obtenu la croissance des tripodes, branches et multibranches lors de la croissance de GaN directement sur Si (111) par HVPE à 450 °C. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1.2 µm/h. Kim et al. [Kim02 ; Kim03] ont montré la croissance de fils perpendiculaires à la surface du substrat saphir pendant la croissance HVPE pour des températures entre 450 et 550 °C. Les fils obtenus présentaient des longueurs entre 200 et 400 nm synthétisés après 3 heures de croissance, ce qui correspond à une vitesse de croissance de 0.4 µm/h. Kwon et al. [Kwon08] ont montré la croissance des fils GaN perpendiculaires à la surface du silicium (111). La longueur des fils est entre 800 et 1500 nm. Les auteurs n'ont pas indiqué le temps de croissance.

Compte tenu de tous les résultats obtenus sur la croissance des nanofils de GaN par MBE [Calarco07 ; Guo10 ; Songmuang07 ; Aschenbrenner09 ; Vézian11] et HVPE sans utilisation du catalyseur, nous

avons la vitesse la plus élevée (4 µm/h). Seuls les nanofils GaN obtenus sans catalyseur par MOVPE de Chen et al. [Chen11] ont pu atteindre une vitesse de croissance de 4 µm/h.

La croissance de tripodes, tétrapodes, multibranches de GaN est probablement due à la formation des germes de différentes symétries pendant les premiers stades de croissance. Le groupe de Alivisatos du ''Lawrence Berkeley National Laboratory'' (California, USA) sont les premiers à avoir montré la croissance de tétrapodes et branches de CdSe [Manna00] par la formation de la structure cubique dans la matrice wurtzite. Ils proposent que les quatre bras évoluent sur un germe tétraédrique de structure cubique.

Xu et al. [Xu05] ont reporté la croissance de tripodes, tétrapodes et branches (6 bras : hexapodes) de ZnO. Ils proposent un mécanisme de croissance pour expliquer la formation de ces nanostructures en deux étapes : formation d'un germe de différentes géométries, suivie de la croissance de ZnO sur les facettes du germe. Ils observent que les trois bras du tripode croissent sur les facettes d'un germe cubique. La croissance des hexapodes est due à l'assemblage de deux octaèdres qui donnent un germe avec 6 facettes. Dans le cas de GaN, Lee et al. [Lee+09] ont proposé que les tripodes sont formés via la formation d'un germe tétraèdre.

La formation des tripodes de GaN dans nos conditions de croissance à partir d'un germe tétraèdre est identique à la croissance des nanostructures tétraédrique de ZnO et GaN obtenus par Lee et al. [Lee+09] et Xu et al. [Xu05]. La géométrie initiale du germe définit la forme finale de la structure. Simpkins et al. [Simpkins10] ont proposé que la formation des tripodes de InN est liée aux fautes d'empilement et à la formation d'une phase de structure cubique pendant la nucléation. La croissance privilégiée des bras des nanostructures de GaN obtenus suggère la formation de fautes d'empilement au cours de la croissance. La formation de la structure zinc blende a été observée dans les couches de GaN obtenus par HVPE à basse température [Lee10A]. Donc la formation d'une petite zone de structure zinc blende au début de croissance pourrait favoriser la formation d'un bras supplémentaire de GaN. Etant donné les fortes vitesses de nucléation en HVPE, il n'est pas possible de vérifier ces mécanismes de manière expérimentale. En effet, en raison de l'inertie liée à l'établissement des flux et l'évacuation des gaz des lignes, il est difficile de réaliser des expériences avec des temps de croissance inférieurs à 1 minute. Cependant la discussion que je propose s'appuie sur des travaux reconnus par des épitaxieurs de matériaux ZnO, InN et CdSe comme je l'ai exposé.

La figure 2.28 résume le mécanisme de croissance des fils perpendiculaires à la surface du substrat, tripodes, et multibranches. Nous pouvons proposer que la formation de ces nanostructures se produit probablement via la croissance d'un germe en tout début. Le germe peut prendre différentes géométries à cause des contraintes à l'interface entre le GaN et les substrats saphir et silicium. Les

branches (hexapodes) peuvent provenir d'un germe de 6 facettes. La formation d'un germe de haute symétrie conduit à la croissance de mutlibranches de GaN.

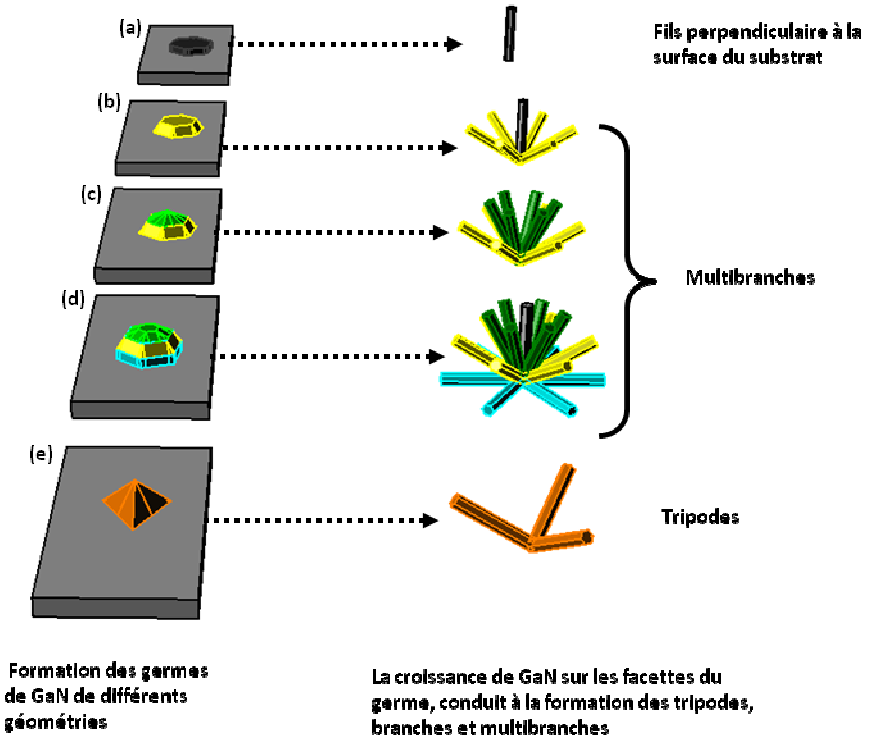


FIGURE 2.28 - Représentation schématique de la croissance des fils directement sur saphir plan-c et silicium (111) par le mécanisme de condensation. (A gauche) les différentes nucléations responsables de la croissance des tripodes branches et multibranches. (A droite) morphologies finales des fils en fonction de la symétrie des nucléés.

Récemment, l'étude de la polarité a suscité l'intérêt des épitaxieurs des nanofils de GaN. Pour différencier la polarité Ga et la polarité N des nanofils GaN, plusieurs méthodes ont été utilisées, comme par exemple la diffraction en faisceau convergent (CBED) [Hestroffer11 ; Largeau12], la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS : Electron energy loss spectroscopy) [Kong11], le microscope à sonde locale de Kelvin (KPFM : Kelvin probe force microscopy) [Wei10] ou simplement par attaque chimique [Bergbauer10 ; Alloing11]. Les faibles dimensions des nanofils rendent l'utilisation de ces méthodes délicates, et ont donné lieu à des observations contradictoires.

Une comparaison complète des propriétés des nanofils GaN de polarité Ga et de polarité N n'a pas encore été établie à l'heure actuelle. Par MBE, selon les conditions de croissance deux polarités différentes ont été observées. Des fils de polarité Ga ont été obtenus sur une couche d'AlN déposée sur saphir plan-c par Cherns et al. [Cherns08] et sur substrat Si(111) par [Chèze10] et [Alloing11]. Hestroffer et al [Hestroffer11] ont montré que les nanofils de GaN obtenus sur une couche SiN_x formé sur substrat Si(111) par nitruration sont de polarité N. Ils ont observé que l'utilisation d'une couche d'AlN déposée sur la surface du substrat silicium ne modifie pas la polarité. Ils concluent que les nanofils poussent entre les grains d'AlN et non pas sur le dessus, ce qui est cohérent avec les observations de Sekiguchi et al. [Sekiguchi07].

Par MOVPE, plusieurs études montrent que la morphologie et la polarité des fils dépendent de la nature du substrat [Chen10]. Dans le cas de la croissance sur couche tampon GaN, des pyramides, et non des fils sont obtenues [Edwards04 ; Chen11]. Hersee et al. [Hersee06] ont quant à eux, observé la croissance des fils GaN de polarité Ga sur substrat GaN masqué par SiN_x.

Une étude récente publiée par l'équipe du CHREA [Alloing11] montre que les fils GaN obtenus par MOVPE sur saphir plan-c sont de polarité N, entourés de polarité Ga. Chen et al. [Chen10] ont obtenus des fils GaN par MOVPE sur substrat saphir plan-c masqué (fabriqué par lithographie, avec des trous de 400 nm de diamètre). Les analyses CBED montrent que la partie centrale à face horizontale est de polarité N, la partie à faces inclinées est de polarité Ga. Ils proposent que la polarité des fils GaN obtenus dépend de la nature de la surface du substrat. La partie inclinée de polarité Ga est formée sur le masque SiN_x et la partie centrale de polarité N est formée sur AlN obtenu par la nitruration de la surface du saphir. Cette observation est cohérente avec les travaux de Bergbauer [Bergbauer10 ; Bergbauer11]. Ils ont observé que les fils ''de polarité N'' sont entourés par du GaN de polarité Ga. Ils pensent que la partie de GaN de polarité Ga est formée sur SiO_2 et la partie de polarité N est formée sur saphir.

Cependant, l'étude de la polarité des fils GaN obtenus par HVPE n'a jamais été exposée dans la littérature. Pour déterminer la polarité de nos fils, nous avons utilisé la méthode la plus simple. Les

fils ont été attaqués chimiquement par KOH à 80 °C [Bergbauer11]. Les images MEB montrent les fils de GaN après l'attaque chimique (Fig.2.29 (a) pendant 5 min et fig.2.29 (b) pendant 50 min). On observe que les fils ont disparu après une attaque de 50 min. Ceci prouve que les fils de GaN sont de polarité N, contrairement aux couches GaN 2D obtenues à haute température (980 – 1020 °C) qui sont de polarité Ga [Gourmala10 ; Tourret08]. En effet, les substrats GaN de polarité Ga sont très stables chimiquement, tandis que les couches de GaN de polarité N se dégradent dans du KOH chaud. Hasegawa et al [Hasegawa01] ont montré que le GaN obtenu par HVPE à basse température est de polarité N, et à haute température est de polarité Ga.

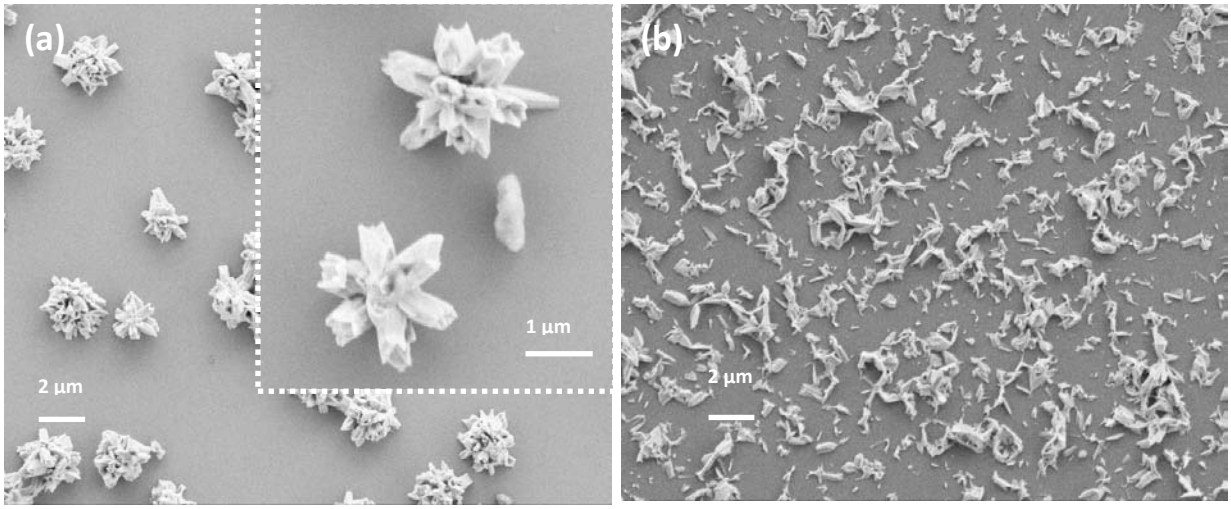


FIGURE 2.29 - Images MEB des fils GaN après l'attaque chimique. L'attaque chimique a été réalisé dans du KOH chaud (a) pendant 5 minutes et (b) pendant 50 minutes.

2.3.5 Croissance des fils GaN sur AlN/Si(111) : étude préliminaire

Ces travaux ont initié un projet de collaboration dans le cadre de l'ANR FIDEL entre l'Institut Pascal le CEA/Leti (Grenoble) et l'institut Néel (Grenoble), dans lequel l'objectif de notre groupe est la croissance des fils de GaN directement sur silicium ou sur une couche d'AlN déposée sur substrat silicium, dans les ouvertures d'un masque diélectrique.

La figure 2.30 montre une image MEB de fils GaN après 30 minutes de croissance. Les fils poussent verticalement à la surface du substrat AlN/Si(111). Nous rappelons que les fils ont été réalisés dans des conditions similaires à ceux obtenus directement sur silicium (111) et saphir plan-c.

Les fils ont une section hexagonale avec un diamètre compris entre 200 et 500 nm. La longueur est inférieure à 1 µm. Les spectres de diffraction de rayon X (Fig.2.31), indiquent que la direction de croissance est $[0001]$ sur substrat AlN/Si (111).

Nous avons trempé le substrat dans KOH chaud (80°C) pendant 5 min pour déterminer la polarité des fils GaN obtenus sur AlN/Si (111). Après l'attaque, tout les fils ont disparus. On en déduit que les fils sont de polarité N et croissent selon la direction ***–c.***

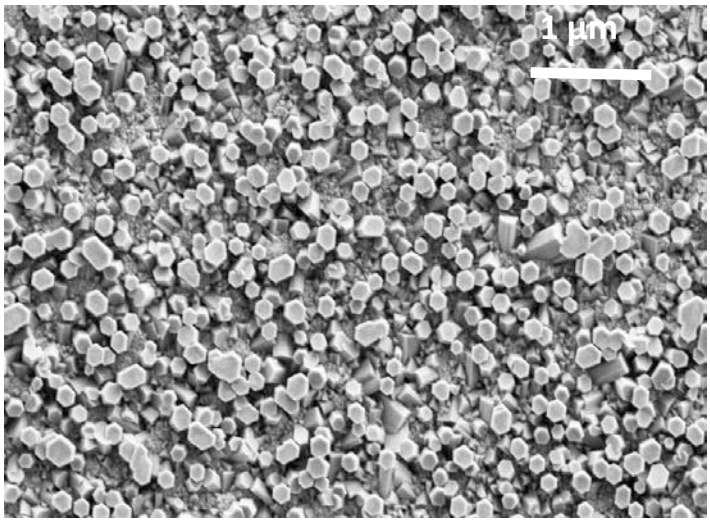


FIGURE 2.30 - Image MEB des fils obtenus à 740 °C et rapport V/III = 7 pendant 30 minutes de croissance sur substrat AlN/silicium (111).

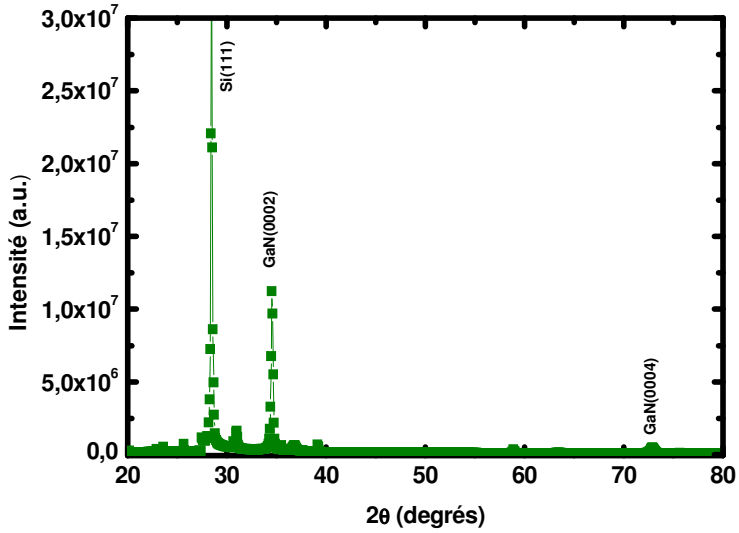


FIGURE 2.31 - Spectre de diffraction de rayon X sur les nanostructures GaN nucléés sur un buffer d'AlN déposé sur silicium (111).

2.3.6. Bilan

Des nanostructures et fils de GaN ont été synthétisés avec succès dans un réacteur à murs chauds en utilisant des précurseurs gazeux chlorés.

Dans ce travail de thèse, une étude première en fonction des conditions expérimentales montre la possibilité de synthétiser des fils à haut rapport de forme directement sur la surface du substrat saphir plan- c et Si(111), sans aucun traitement au préalable avec une vitesse élevée. La méthode est économique en précurseurs et en temps de croissance.

Nous avons trouvé qu'un faible rapport V/III est nécessaire pour la croissance des fils. Un rapport V/III égal 7 conduit à la croissance des fils avec un grand rapport de forme. Quand le rapport V/III augmente pour des valeurs supérieures à 7, la vitesse de croissance latérale augmente.

Nous avons montré que la température de croissance est un paramètre important. La croissance des nanostructures et fils est effectuée à 740 °C. En dessous de cette température, aucune croissance n'a été observée à cause de la faible déchloruration du GaCl et de la faible mobilité des atomes sur la surface du substrat. Au dessus de 740 °C, la vitesse latérale est favorisée et les germes de la croissance ont tendance à coalescer et à former une couche.

L'étude de la polarité montre que les fils sont de polarité N quelle que soit la nature du substrat utilisé. La croissance des tripodes et multibranches de GaN se produit via la croissance d'un germe de différentes géométries en tout début de croissance. La forme finale des nanostructures est la conséquence immédiate de la forte anisotropie de croissance entre les facettes des germes à géométrie variable.

2.4. Résultats expérimentaux : Croissance des fils GaN assistée par catalyseur

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la croissance des nanofils GaN par la méthode VLS (Vapeur-Liquide-Solide). Cette méthode nécessite l'utilisation d'une goutte métallique qui joue le rôle de catalyseur. Comme exposé au début de ce chapitre dans la littérature, plusieurs types de catalyseurs ont été utilisés pour la croissance des nanofils GaN comme, par exemple, l'or, le fer [Duan00], le palladium [Samanta12], le nickel [Kuykendall03], l'indium [Chen00] et le platine [Park11 ; Lee10B].

Les premiers nanofils GaN obtenus avec catalyseur ont été réalisés par la réaction directe entre le gallium métallique et l'ammoniac [He00 ; He01] ou par l'ablation laser avec le fer ou l'or [Duan00].

Comme décrit précédemment, aujourd'hui les techniques les plus répandues pour la croissance des nanofils GaN sont la MBE, MOVPE et CVD. Par MBE, les nanofils sont synthétisés selon 3 méthodes, en croissance non catalytique [Calleja00 ; Bertness06 ; Tchernycheva07 ; Songmuang07 ; Aschenbrenner09], par croissance assistée de catalyseur VSS (Vapeur-Solide-Solide) [Chèze10], ou par croissance sélective [Tang09 ; Schumann11 ; Bengoechea11]. Par MOVPE, les nanofils sont synthétisés principalement par croissance assistée de catalyseur VLS ou VSS [Kuykendall03; Qian04; Wang06; Inoue07; Weng09] soit par croissance sélective [Deb05 ; Hersee06 ; Bergbauer10 ; Bergbauer11 ; Chen11]. En CVD, les nanofils sont obtenus soit par la nitruration de gallium liquide sous forme métallique ou d'oxyde de gallium solide soit par la VLS-CVD [He00 ; Xue03, Li05 ; Zervos11 ; Lim10].

La technique de croissance HVPE est encore méconnue au sein de la communauté des épitaxieurs de nanofils semiconducteurs III-V et nitrures. Trois groupes dans le monde ont montré la croissance des nanofils de GaN par croissance VLS en utilisant Ni comme catalyseur. Les autres groupes, qui sont principalement situés en Corée du Sud explorent la croissance des fils de GaN sans utilisation du catalyseur.

Au début de ma thèse, j'ai principalement étudié la croissance des nanofils avec le nickel (Ni) comme catalyseur. Ce métal a été utilisé il y a dix ans pour la croissance de nanofils GaN par les méthodes en phase vapeur MOVPE [Kuykendall03] et HVPE [Seryogin05].

L'objectif de cette partie est de démontrer la faisabilité de la croissance des nanofils GaN dans le réacteur HVPE de l'Institut Pascal à partir de catalyseur Ni. Nous allons aussi présenter une étude originale en croissance par HVPE permettant la synthèse de nanofils de très grand rapport de forme et de très bonnes qualités structurales et optiques à partir d'un alliage Au-Ni.

Pour chaque système, nous nous intéresserons en premier lieu au contrôle de l'état de surface pré-croissance, et en particulier à la distribution du catalyseur en surface du substrat. Puis nous présenterons une étude systématique en fonction de la température et du rapport V/III. Par la suite, nous étudierons les propriétés des nanofils obtenus. Enfin, nous discuterons les mécanismes responsables de la croissance des nanofils de GaN en HVPE.

2.4.1. Croissance assistée par catalyseur Ni (nickel)

2.4.1.1. Contrôle de l'état de surface avant croissance

Les expériences ont été réalisées sur des substrats saphir plan-c. Le nickel a été déposé par évaporation thermique à une pression égale à 10^{-7} Torr, dans un évaporateur de l'Institut Pascal, où des fils de nickel ont été chauffés jusqu'à sa fusion puis son évaporation [Varenne09]. La vitesse de dépôt est 0.5 – 0.6 Å/s et l'épaisseur optimale trouvée pour faire croître des nanofils est de 5 Å. Suite au dépôt métallique, les substrats sont introduits dans le réacteur HVPE où ils sont portés à la température de croissance de 980 °C pour former des gouttes de Ni. Le substrat recuit pendant 10 minutes à la température de croissance a été observé en microscopies MEB et AFM. Sur les figures 2.32 (a), (b) et (c), on peut voir la formation des gouttes métalliques avec un diamètre moyen de 30 nm (Voir Fig.2.32 (d)).

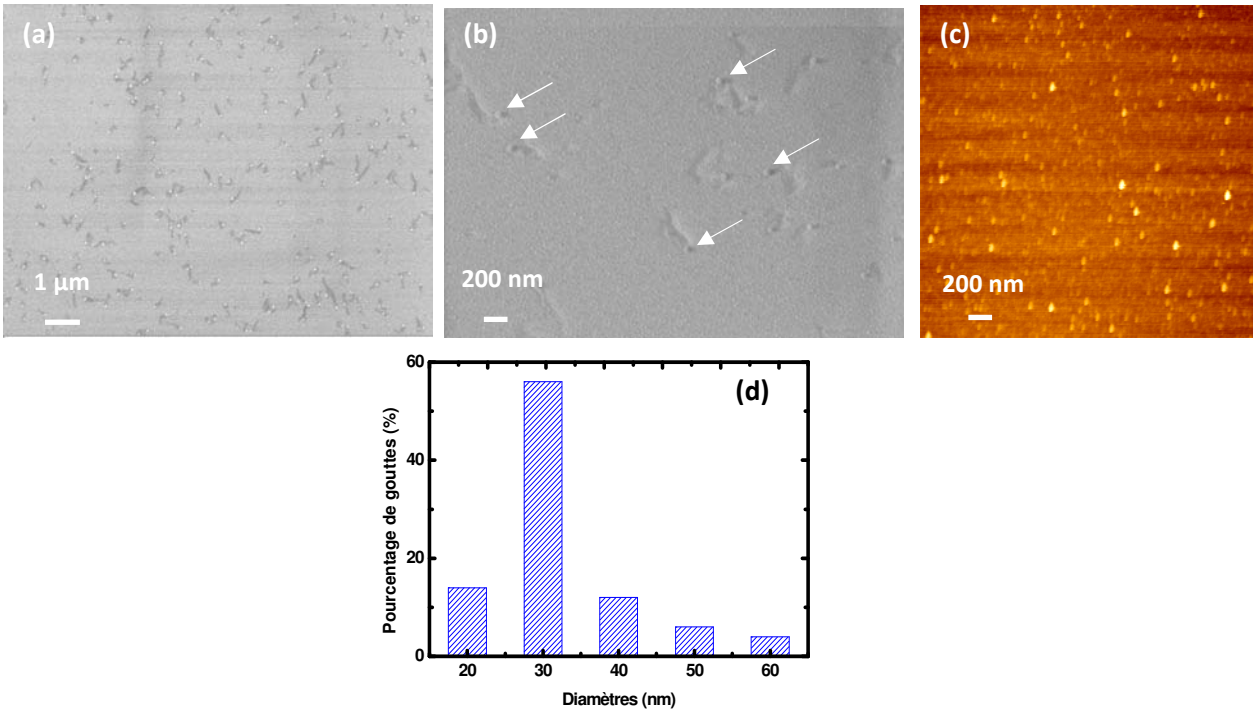


FIGURE 2.32 – Images MEB (a) et (b) et AFM (c) d'une couche de Ni déposé sur saphir plan-c et suivi d'un recuit pendant 10 minutes à la température de croissance de 980 °C. (d) Distribution des diamètres des gouttes métalliques mesurées en AFM en mode oscillant.

2.4.1.2. Croissance des nanofils

Dans cette partie, nous présentons une étude de croissance des nanofils de GaN sur substrat saphir plan-c en fonction de la température et du rapport V/III. La croissance catalytique est effectuée dans le même réacteur utilisé pour la croissance des nanostructures de GaN, avec un flux vecteur de 1960 $cm^3.min^{-1}$ (composé de 500 $cm^3.min^{-1}$ H_2 et 1460 $cm^3.min^{-1}$ d'azote) avec 40 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{add} et 20 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{Ga} dilué dans 83 $cm^3.min^{-1}$ d'azote, pour un temps constant de 30 minutes [Lekhal12a].

Influence de la température

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la température sur la croissance catalytique des nanofils GaN. La croissance est réalisée sur des substrats saphir plan-c couverts par 5 Å de Ni et un rapport V/III constant égal à 7. La figure 2.33 présente des images MEB des fils et nanofils GaN obtenus pour des températures de croissance égales à 740 °C, 980 °C et 1020 °C.

A 740 °C, nous avons observé la croissance des fils de GaN qui présentent un diamètre variant entre 200 nm et 300 nm (Fig.2.33 (a)). A cette température, d'après le diagramme de phase Ni-Ga qui sera présenté et discuté plus loin, le catalyseur est solide. Les fils sont obtenus par un mécanisme de condensation. Les fils synthétisés à cette température ont été discutés dans le paragraphe (2.3), mais avec une densité plus élevée due probablement à la présence du catalyseur. La température optimale pour obtenir des nanofils longs et réguliers est de 980 °C. Les nanofils obtenus font entre 40 et 150 nm de diamètre est entre 5 et 25 µm de long (Fig.2.33 (b)). Dans ces conditions de croissance, la vitesse de la couche de GaN sur substrat saphir plan-c est de 3 µm/h. La vitesse de croissance des nanofils GaN de 25 µm de longueur est de 50 µm/h. Il existe donc une grande anisotropie de vitesse de croissance ce qui indique que la croissance est favorisée par la présence des gouttes de Ni. A cette température la goutte métallique est supposée liquide, ceci sera discuté plus loin. Les nanofils présentent le rapport longueur/diamètre le plus grand. Ce rapport peut atteindre des valeurs de l'ordre de 200 en 30 minutes de croissance. Enfin, les nanofils obtenus à haute température (1020 °C) possèdent des longueurs inférieures à 4 µm (Fig.2.33 (c)). Aucune corrélation entre le diamètre des gouttes métalliques et les dimensions des nanofils a été observée. Les caractérisations MEB et AFM sont réalisées sur des échantillons post-recuits « froids ». L'objectif de ces expériences est de contrôler les quantités de catalyseur déposées. La croissance gouvernée par le mécanisme VLS a lieu à 980°C, en-dessous de l'eutectique Ni-Ga. Nous n'avons aucun moyen de mesurer in-situ la composition du catalyseur. L'analyse que je propose est essentiellement basée sur des considérations physico-chimiques (diagrammes de phase) et des données de l'état de l'art VLS MBE et VLS MOVPE.

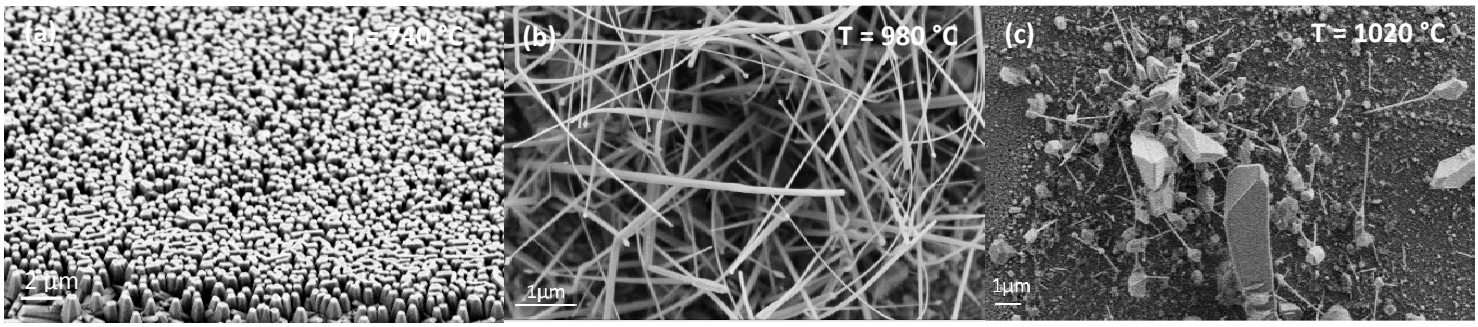


FIGURE 2.33 - Images MEB du GaN obtenus après 30 minutes de croissance avec un rapport V/III = 7 et une température de croissance de ; (a) 740 °C, (b) 980 °C et (c) 1020 °C.

Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique, les nanofils de GaN synthétisés par la technique MOVPE en utilisant le Ni comme catalyseur sont obtenus à haute température (de 800 à 1000 °C). Ici, nous avons montré la croissance des nanofils de GaN par VLS HVPE à des températures proches de la croissance des nanofils par VLS MOVPE, ce qui est en contradiction avec les travaux présentés dans la littérature [Seryogin05 ; Byeun06 ; Liu11] où la croissance catalytique HVPE a été observée uniquement pour des températures inférieures à 700 °C.

Influence du rapport V/III

L'effet du rapport V/III a été étudié à 980 °C. La croissance de GaN dépend fortement du rapport V/III comme le montre la figure 2.34. Pour des rapports de pressions partielles V/III égaux à 79 et 55 nous n'observons pas la croissance des nanofils (Fig.2.34 (a) et (b)). Le GaN forme une couche très rugueuse perturbée par la présence du Ni. Lorsque le rapport V/III diminue, nous observons la croissance des nanofils. Pour un rapport V/III égal à 33, une concurrence entre la croissance des nanofils et la couche 2D est observée (Fig.2.34 (c)). Les nanofils obtenus ont des longueurs jusqu'à 6 µm. Une forte anisotropie de la vitesse de croissance entre la couche 2D et les nanofils est observée lorsque le rapport V/III diminue et atteint une valeur de 7 (Fig.2.34 (d)). Des nanofils de longueurs supérieures à 20 µm avec un diamètre moyen de 50 nm, ont été synthétisés en 30 minutes de croissance.

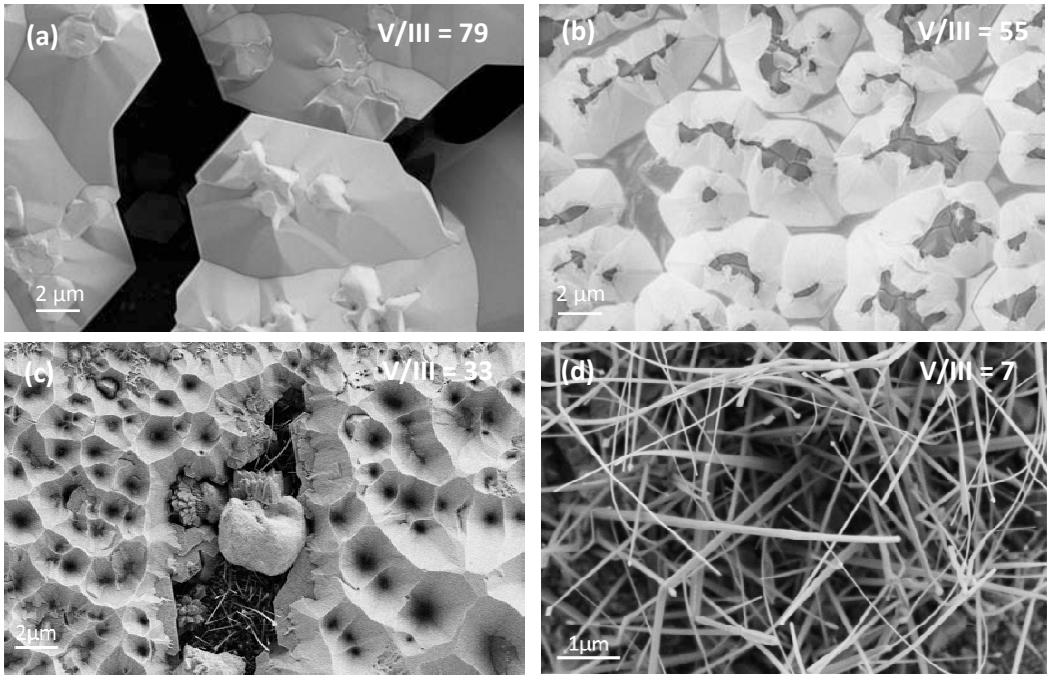


FIGURE 2.34 - Images MEB du GaN obtenus après 30 minutes de croissance à T = 980 °C pour des rapports V/III égaux à (a) 79, (b) 55, (c) 33 et (d) 7.

Pour analyser l'influence du rapport V/III sur la croissance de GaN, nous avons tracé la variation de la vitesse de croissance de la couche 2D sur un substrat saphir plan-c nu (introduit comme substrat de référence dans le bâti HVPE) et des nanofils, en fonction du rapport V/III (Fig.2.35). Pour obtenir la vitesse de croissance des nanofils, nous avons choisi de ne considérer que les nanofils les plus longs (>20 µm). La vitesse de croissance des nanofils est définie comme le rapport suivant : $V = \frac{l}{t}$ avec l, la longueur du nanofils et t, le temps de croissance. Les mesures de la longueur des nanofils sont effectuées par microscopie électronique à balayage avec des zooms importants. L'acquisition de ces images est difficile compte-tenu de l'effet de charge sur les nanofils.

La vitesse des couches 2D est calculée de la même manière (épaisseur de la couche mesurée via les images MEB divisée par le temps de croissance).

La vitesse de croissance des nanofils diminue avec l'augmentation du rapport V/III. Un comportement opposé est observé pour la croissance de GaN sur le substrat nu. La vitesse de croissance de la couche 2D augmente avec l'augmentation du rapport V/III. Cette anisotropie de croissance indique un changement local de la sursaturation qui favorise l'incorporation des atomes du Ga dans la goutte de Ni.

A faible rapport V/III, la sursaturation locale n'est pas suffisamment élevée pour initier la nucléation pour la croissance de la couche 2D. Dans cette condition, la nucléation est favorisée à l'interface entre la goutte catalytique et la surface du substrat. Pour un rapport V/III supérieur à 7, la croissance de la couche 2D est progressivement favorisée et limite la croissance des nanofils de GaN.

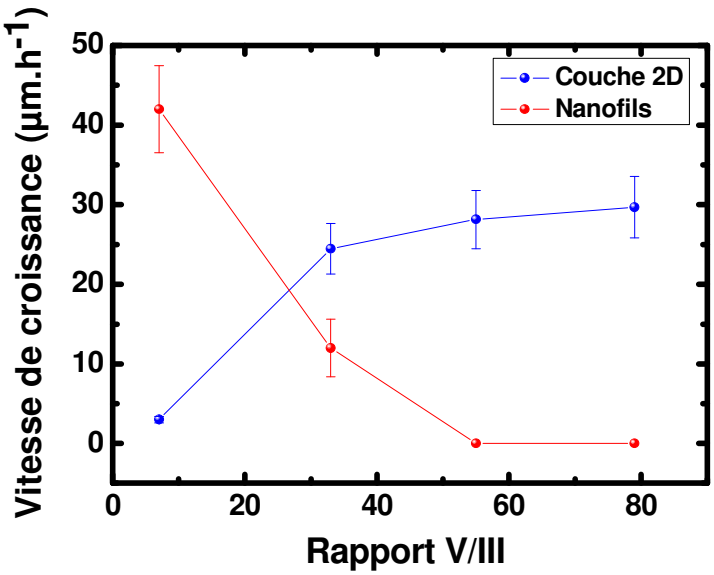


FIGURE 2.35 - Vitesse de croissance des nanofils et de la couche 2D sur substrat saphir plan-c après 30 minutes de croissance à 980 °C en fonction du rapport V/III.

2.4.1.3. Etude structurale des nanofils par TEM (Transmission Electron Microscopy)

La microscopie TEM et la spectroscopie de rayon X dispersive en énergie (Energie Dispersive Spectroscopy : EDS), réalisées au CEA/INAC à Grenoble, ont été utilisées pour identifier la structure et l'orientation cristallographique des nanofils obtenus à 980 °C et un rapport V/III égal à 7. La figure 2.36 (a) - (c) présente quelques clichés TEM des nanofils GaN. On peut observer la présence de la goutte de Ni au bout des nanofils à la fin de la croissance (Fig.2.36 (a) et (b)). Les nanofils ont été indexés dans la structure Wurtzite, qui est la structure stable du GaN. Deux directions de croissance ont été identifiées : $\left[11\bar{2}0\right]$ et $\left[10\bar{1}0\right]$.

Seryogin et al [Seryogin05] ont décrit la croissance des nanofils GaN par VLS-HVPE à une température de 690 °C sur des substrats saphir plan-c et silicium (111). Dans cette étude, la direction de croissance des nanofils est $[0001]$ quel que soit le substrat utilisé. Liu et al. [Liu11] obtiennent des nanofils qui croissent selon la direction $[0001]$. Les nanofils ont été synthétisés à une température inférieure à 750 °C sur substrat saphir plan-c. Byeun et al. [Byeun06] observent une dépendance de la direction de croissance avec la température : les fils de gros diamètre (≈ 6 µm) obtenus à haute température (900 °C) sur substrat saphir plan-c s'orientent selon la direction $\left[11\bar{2}0\right]$ alors que les nanofils obtenus par VLS-HVPE à une température de croissance de 700 °C s'orientent selon $[0001]$.
Il n'existe pas à ce jour d'interprétation claire de l'origine de ces orientations différentes, cependant l'orientation des premiers germes de croissance est probablement en partie responsable de ces variations d'orientation.
Dans notre cas, la croissance catalytique est possible seulement à des températures élevées et les nanofils évoluent selon les deux directions $\left[11\bar{2}0\right]$ et $\left[10\bar{1}0\right]$. Les orientations proviennent des orientations des germes initiaux et de l'anisotropie des facettes. Cependant, à ce jour il n'existe pas une interprétation claire de l'origine de ces orientations différentes.

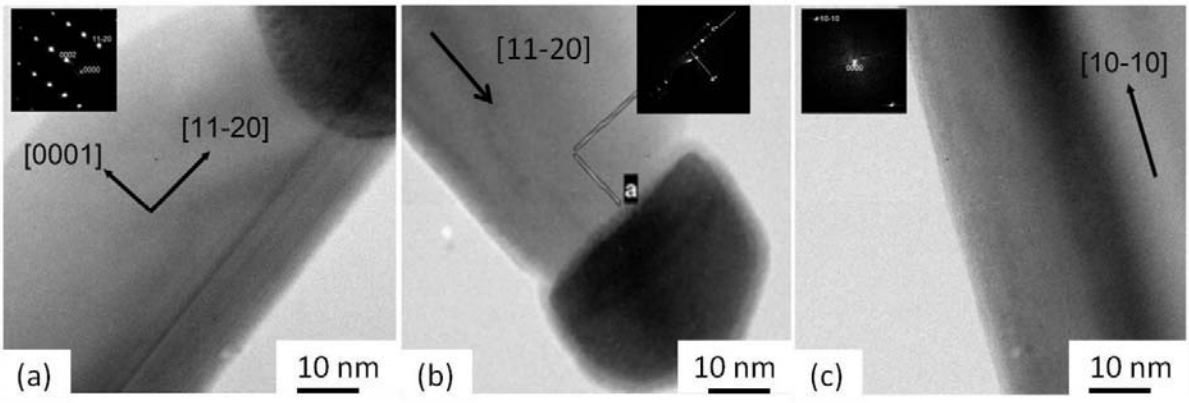


FIGURE 2.36 - Images TEM de trois nanofils obtenus à 980 °C avec un rapport V/III = 7 : (a) et (b) direction de croissance es $\left[11\bar{2}0\right]$*; (c) direction de croissance* $\left[10\bar{1}0\right]$.

2.4.1.4. Mécanisme de croissance

La croissance catalytique des nanofils de GaN est un processus complexe à 3 éléments Ni-Ga-N. La particularité du mécanisme VLS est que la goutte est liquide. Les flux des gaz précurseurs se décomposent sur la surface de la goutte, étape suivie par la diffusion des atomes à l'interface entre la goutte et le substrat soit à l'intérieur ou sur la surface de celle-ci, et la cristallisation à l'interface liquide-solide [Ramdani10]. Les ad-espèces adsorbées sur la surface du substrat diffusent le long des flancs du nanofil jusqu'à l'incorporation à l'interface entre la goutte est le nanofil [Plante06]. Cependant, le mécanisme de croissance des nanofils de GaN assistée de catalyseur n'est pas encore clairement établi et la question concernant l'état solide ou liquide de catalyseur reste toujours ouverte.

D'après le diagramme de phase Ni-N, la solubilité de l'azote est très faible dans le Ni [Guillermet91 ; Okamoto08] et la formation de l'alliage liquide dépend essentiellement du diagramme de phase Ni-Ga. Il est acquis que dans le cas de la croissance catalytique des nanofils de GaAs, que seul l'élément III (Ga) détermine la phase de l'alliage de la goutte, due à la faible solubilité de l'élément V (As) dans Au. La figure 2.37 (a) représente le diagramme de phase Ni-Ga [Massalski90].

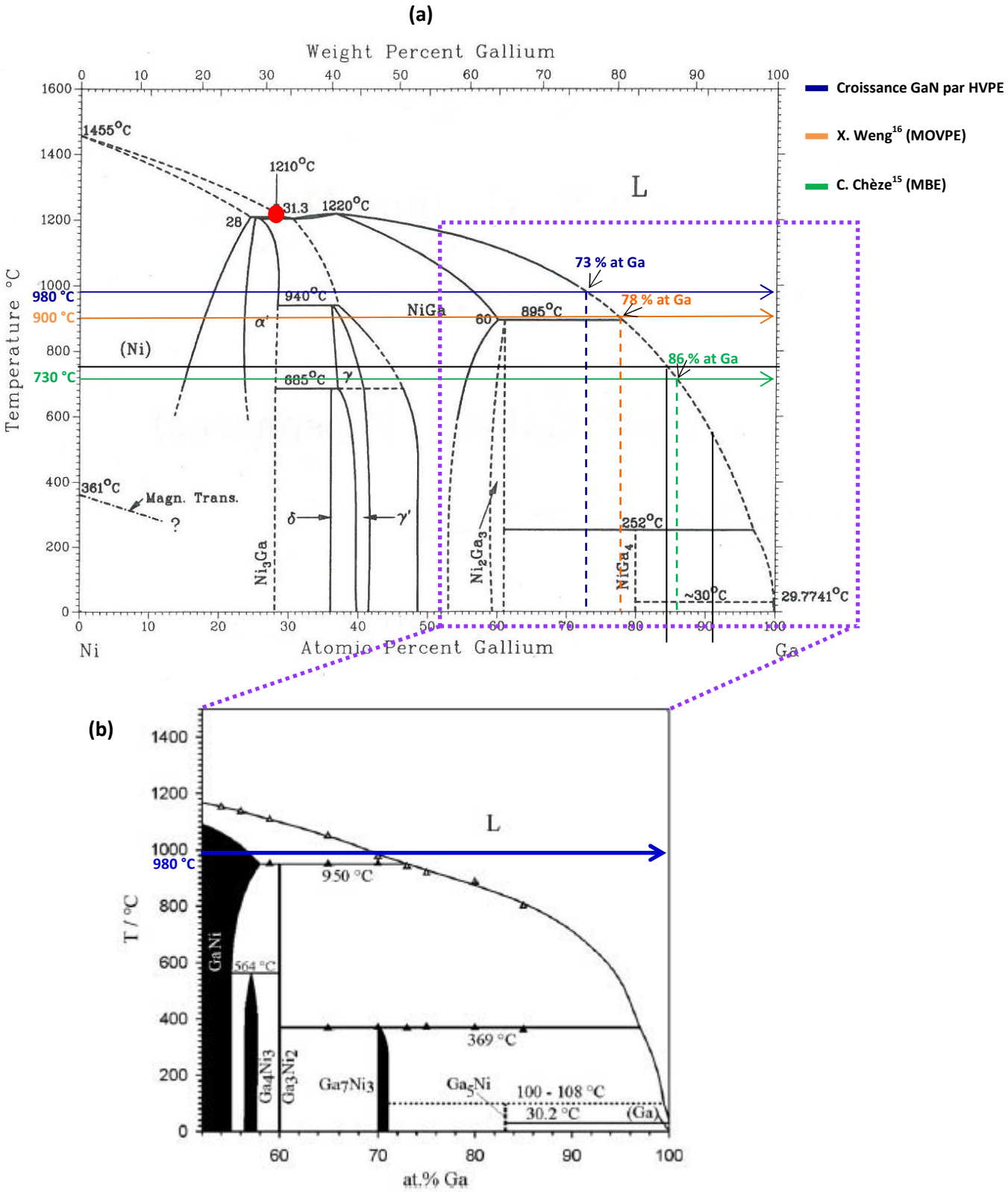


FIGURE 2.37 – (a) Diagramme de phase du système Ni-Ga [Massalski90]. (b) Diagramme de phase Ni-Ga, partie riche-Ga [Schemetterer10].

Le Ni est le catalyseur le plus utilisé pour la croissance des nanofils de GaN. Les auteurs [Seyogin05 ; Byeun06 ; Liu11] suggèrent que le mécanisme VLS favorise la croissance des nanofils GaN dans le procédé HVPE, alors que les températures sont bien inférieures à l'eutectique (~ 1210 °C). De même pour le procédé MOVPE, les nanofils de GaN synthétisés avec le Ni à des températures de 800 à 1000 °C inférieures à l'eutectique, est aussi attribuée au mécanisme VLS [Kuykandall03 ; Wang06 ; Inoue07]. Or, les épitaxieurs HVPE utilisent des températures de croissance très basses qui ne sont pas favorables à la croissance VLS.

En effet, d'après le diagramme de phase Ni-Ga de la figure 2.37 (a), on peut conclure via des considérations purement liées aux eutectiques que :

- dans la gamme de températures utilisée pour la croissance des nanofils de GaN par HVPE (650 – 750 °C), un alliage liquide Ni-Ga ne peut se former que pour des concentrations atomiques en Ga supérieurs à 91% at. Les températures de croissance utilisées pour la croissance VLS HVPE sont situées largement en dessous de l'eutectique de 460 à 560 °C.
- dans la gamme de températures utilisée pour la croissance des nanofils GaN par MOVPE (1000 °C [Weng09]), la formation de l'alliage liquide n'est possible qu'à des concentrations en Ga supérieures à 71 % at (Fig.2.37 (a)).

Il est donc délicat de ne considérer que le diagramme de phase. La température de fusion peut être sensiblement abaissée pour des objets de taille nanométrique à cause de l'effet Gibbs-Thomson. L'abaissement de la température de fusion a été montré à l'aide d'observations TEM in-situ. Kodambaka et al. [kodambaka07] et Gamalski et al. [Gamalski10] ont montré que la goutte Au demeure liquide pendant la croissance des nanofils de Ge y compris pour des températures en dessous de l'eutectique Au-Ge.

En 2009, Weng et al. [Weng09] ont suggéré que le mécanisme VLS n'était pas responsable de la croissance des nanofils de GaN par MOVPE. Ils ont proposé un mécanisme de croissance VSS. Ils ont effectué des analyses ex-situ par TEM afin de déterminer la structure et la concentration du Ga dans la goutte. L'analyse EDX de la goutte indique que la structure de l'alliage est Ni_3Ga. D'après le diagramme de phase, la phase Ni_3Ga est ''solide'' et existe à 900 °C seulement pour des concentrations de Ga entre 23 et 30% at. Le groupe a conclu que les nanofils de GaN ont été obtenus par le mécanisme VSS via la goute Ni_3Ga solide pendant la croissance à 900 °C.

Récemment, les chercheurs de ''Paul Draude Institut'' ont montré que la croissance des nanofils de GaN était régie par le mécanisme VSS MBE [Chèze10]. Actuellement, cette étude reste la seule à être aussi complète et mérite que les résultats obtenus soient détaillés. Ce mécanisme a été confirmé par l'observation in-situ de la goutte. Grace à des observations de spectrométrie de masse quadripolaire

(QMS) et de diffraction des électrons de haute énergie (RHEED) in-situ ils ont observé trois étapes différentes de nucléation. La première étape est l'incorporation du Ga dans la goutte Ni. La deuxième étape est la transformation de la goutte Ni en un solide NiGa. Ce résultat a été vérifié par la réduction systématique de la désorption de Ga observée par QMS. Au cours de cette étape, la croissance de GaN n'a pas été identifiée, mais un changement de structure de la goutte par l'incorporation de Ga a été observé. Par RHEED, deux structures ont été identifiées, induites par l'incorporation de Ga. La première structure est α'-Ni_3Ga. L'enrichissement de la goutte par le Ga (> 63 % at) conduit à la modification de la structure. Ils ont observé l'apparition d'une nouvelle structure β-NiGa (cfc) et en même temps une de ces structures hexagonales : α'-Ni_3Ga, γ-$Ni_{13}Ga_7$ ou β'-Ga_3Ni_2. Après cette étape intermédiaire le Ga précipite à l'extérieur de la goutte pour former les nanofils de GaN. Les auteurs concluent que la croissance se fait par le mécanisme VSS et non VLS. Il en résulte que l'état de la goutte Ni-Ga dépend fortement de la concentration en gallium et la température de croissance. Schemetterer et al. [Schemetterer10] ont étudié le diagramme de phase dans les conditions riche Ga (Fig.2.37 (b)). Ils ont observé la formation de deux phases : solide (Ni-Ga et β'-Ga_3Ni_2) et liquide à 950 °C pour des concentrations en Ga entre 59 et 70% at par des analyses métallurgiques, comme le montre le zoom en figure 2.37 (b).

En l'absence de moyen de caractérisation in-situ en temps réel de la goutte dans l'environnement HVPE à haute température, il est difficile de déterminer le mécanisme responsable de la croissance des nanofils de GaN. L'état de la goutte a été déduit en couplant la physique de la croissance proche de l'équilibre thermodynamique en environnement HVPE et le diagramme de phase NiGa. Nous avons vu que dans les conditions optimales (T = 980 °C et V/III = 7) la vitesse de croissance des nanofils GaN est de 50 µm/h. Du fait de leur grande vitesse de croissance, il est possible d'exclure un mécanisme pur VSS.

Nous avons montré que la croissance axiale est favorable dans les conditions riches Ga dans la goutte. La concentration de la goutte en Ga peut être contrôlée in-situ par la pression partielle de l'ammoniac. La condition riche Ga est plus favorable à un rapport V/III égal à 7, correspondant à une pression partielle d'ammoniac de 4.02 10^{-2} atm.

Pour appuyer nos hypothèses nous avons trouvé dans la littérature des données concernant le GaSb. Jeppsson et al. [Jeppsson08] ont observé la même tendance entre l'élément III et V pendant la croissance des nanofils de GaSb par VLS MOVPE. Par l'analyse EDX ex-situ de la goutte Au-Ga, ils ont montré que la concentration de la goutte en Ga varie en fonction du débit de triméthyl-antimony (TMSb). La diminution de l'élément V (TMSb) conduit à l'augmentation de la concentration de la goutte en Ga.

En HVPE, nous pouvons attendre une incorporation rapide et continue du Ga dans la goutte Ni-Ga. Cela est favorisé par la fréquence élevée de déchloruration du GaCl qui lui permet de se décomposer rapidement, probablement lors de l'adsorption sur la surface de la goutte NiGa. Le Ga diffuse dans la goutte et les conditions riches Ga sont rapidement atteintes. La vitesse de croissance des nanofils de 50 µm/h est caractéristique d'une croissance assistée par le mécanisme VLS, alors que la vitesse de la couche 2D est faible (3 µm/h).

La partie liquide peut être formée à l'interface entre la partie supérieure solide de l'alliage Ni-Ga et la surface du nanofil (Fig.2.38 (a)). Le mécanisme responsable de la croissance des nanofils de GaN catalysés par Ni dans l'environnement HVPE à haute température est très probablement de type VLS et non VSS. En effet, d'après le diagramme le catalyseur est solide dans ces conditions de composition de la goutte métallique et de température. Compte-tenu des grandes vitesses de croissance des nanofils de GaN (50 µm/h) mesurées et des propriétés physico-chimiques des espèces utilisées par le procédé HVPE (GaCl), un état solide n'était pas cohérent. L'hypothèse qui peut justifier de telles vitesses de croissance est d'avoir une interface liquide entre la partie solide de la goutte et le nanofil.

L'ammoniac se décompose catalytiquement sur la surface de la goutte. En raison de la faible solubilité de l'azote dans le Ni, les atomes d'azote diffusent sur la surface de la goutte à l'interface entre la partie liquide de la goutte et la surface du nanofil (Fig2.38 (b)). Le Ga précipite la goutte et réagit alors avec les atomes d'azote pour former du GaN.

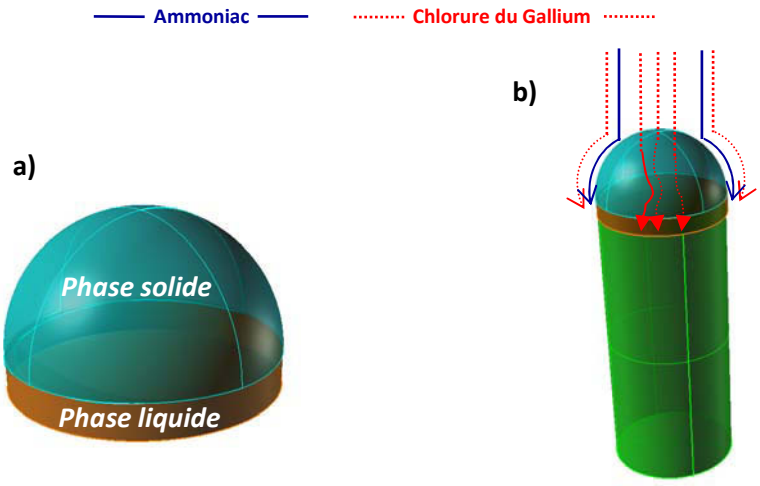


FIGURE 2.38 - Représentation schématique de la croissance catalytique Ni-HVPE (a) zoom sur la goutte catalytique pour les conditions riche-Ga (b) incorporation et diffusion de l'élément III dans la goutte ou par diffusion sur la surface vers l'interface entre la partie liquide de la goutte et la surface du nanofils. L'élément V diffuse probablement sur la surface de la partie solide de la goutte pour s'incorporer à l'interface.

2.4.2. Croissance assisté par catalyseur Au-Ni (or-nickel)

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, les nanofils obtenus avec le Ni comme catalyseur ont des vitesses qui peuvent atteindre 50 µm/h. Cette vitesse reste largement supérieure à la vitesse de croissance des nanofils de GaN obtenus par VLS MBE, VLS MOVPE et VLS HVPE. La présence de la phase solide dans la goutte catalytique est un facteur limitant. Par exemple Kodambaka et al. [Kodambaka07] ont montré que la vitesse de croissance en mécanisme VSS est 10 à 100 fois plus lente que la VLS dans les mêmes conditions de croissance.

Pour augmenter plus la vitesse de croissance des nanofils via l'abaissement de la température de l'eutectique, le Ni a été remplacé par Au-Ni. En effet, l'alliage Au-Ni à un eutectique à une température plus basse de 255 °C que celle de Ni-Ga [Massalski90].

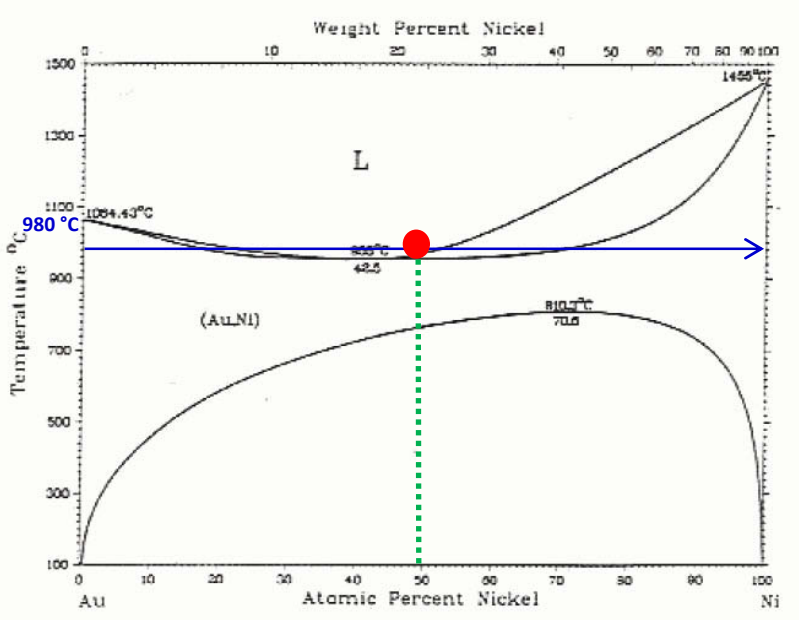


FIGURE 2.39 - Diagramme de phase du système Au-Ni [Massalski90].

L'alliage Au-Ni est largement étudié dans la littérature [Massalski90 ; Tréglia90 ; Wang05]. D'après le diagramme de phase Au-Ni de la figure 2.39, pour des dépôts de 50 % Ni et 50 % Au, un alliage liquide Au-Ni peut se former à des températures supérieures à 955 °C.

Pour contrôler la composition de l'alliage de manière précise, nous avons déposé les catalyseurs dans un bâti ultravide (UHV). Les cellules de nickel et or ont été calibrées par spectroscopies électroniques et des mesures quantitatives afin de réaliser des d'épaisseurs inférieures à la monocouche (Annexe B). La vitesse de dépôt des catalyseurs en ultravide est de l'ordre de (1.1 ±0.1) $nm.h^{-1}$.

2.4.2.1. Influence de la nitruration avant croissance

Contrôle de l'état de la surface avant croissance

Les expériences ont été réalisées sur des substrats saphir plan-c. L'épaisseur métallique totale déposée est égale à 1 nm (5 Å Ni + 5 Å Au). Les couches de l'alliage métallique ont subi des recuits sous NH_3 et sans NH_3 pendant 10 minutes dans le réacteur HVPE à la température de croissance de 980 °C. Ce temps de recuit de 10 min est lié au protocole de croissance et au temps de stabilisation des flux de croissance. Les surfaces préparées sont étudiées avant croissance par AFM et MEB. Les figures 2.40 montrent les photos MEB et AFM des gouttes AuNi formées à 980 °C.

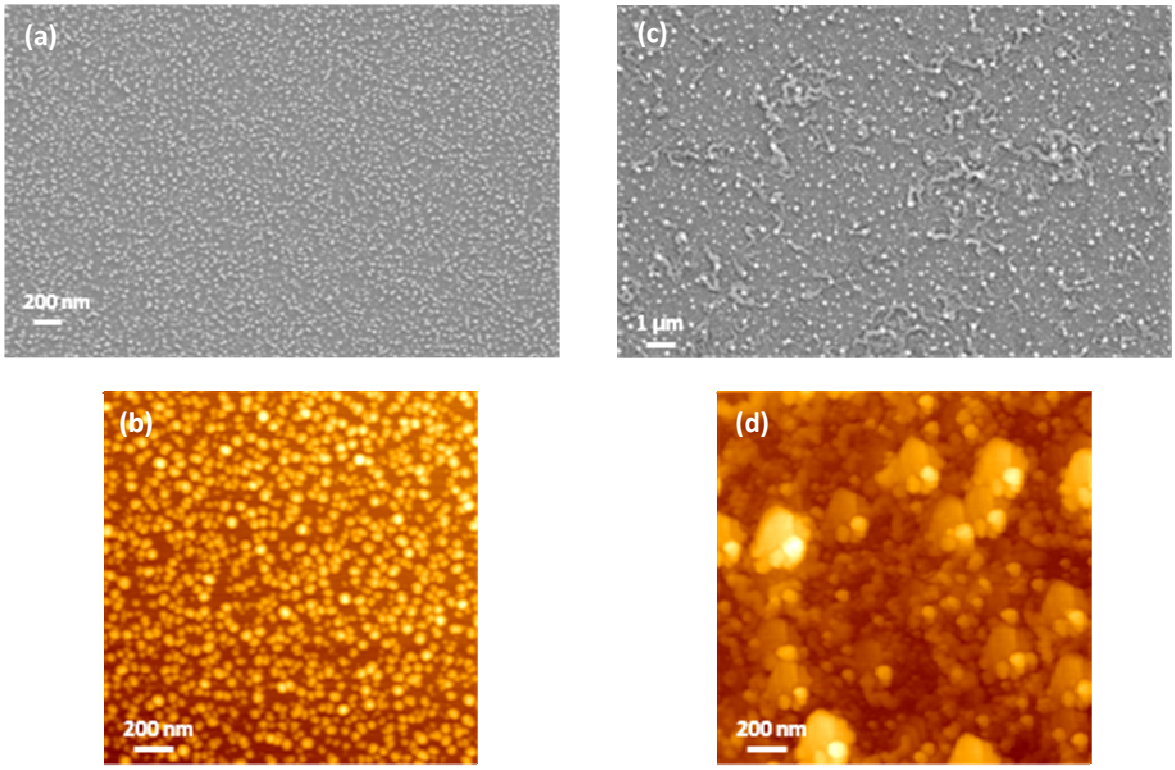


FIGURE 2.40 - Images MEB ((a) et (c)) et AFM ((b) et (d)) des couches d'Au et Ni déposées par évaporation sous ultra haute vide (UHV) sur saphir plan-c et après recuit pendant 10 minutes à la température de croissance de 980 °C sous H_2/N_2 (a) et (b) sans nitruration (c) et (d) avec nitruration.

En comparant les images MEB et AFM, on peut observer une différence pour un recuit de 10 minutes avec et sans flux d'ammoniac.

Sans flux d'ammoniac, la forme des gouttes est régulière avec une densité de $9{,}5.10^{9}.cm^{-2}$ (Fig.2.40 (a) et (b)), et un diamètre moyen de 50 nm (Fig.2.41). Pour un recuit de 10 minutes sous ammoniac, la rugosité est fortement augmentée et on observe la formation d'agrégats de taille importante (Fig.2.40 (c) et (d)). La densité des gouttes diminue à $3.10^{9}.cm^{-2}$.

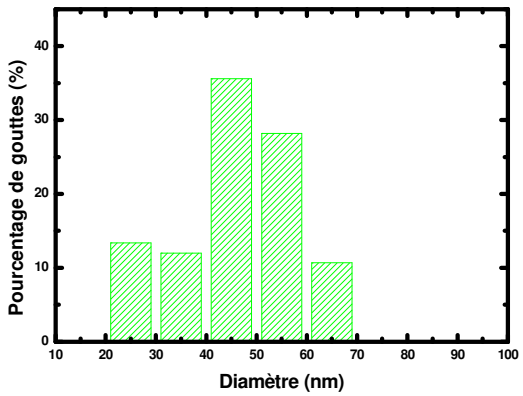


FIGURE 2.41 - Distribution des diamètres des gouttes déposées par évaporation sous UHV sur substrat saphir plan-c sans ammoniac.

Influence de la nitruration sur la croissance :

La croissance de GaN a été effectuée avec un flux vecteur mixte H_2/N_2 de 1960 $cm^3.min^{-1}$, un rapport V/III = 7, 40 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{add} et 20 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{Ga} dilué dans 83 $cm^3.min^{-1}$ d'azote à une température de 980 °C. Nous rappelons que dans ces conditions, la croissance des nanofils de GaN est favorisée et la vitesse de la couche 2D sur saphir plan-c est de 3 µm/h. La durée de la croissance est de 30 minutes. Nous rappelons aussi que notre objectif est de synthétiser des nanofils longs avec des durées de croissance courtes.

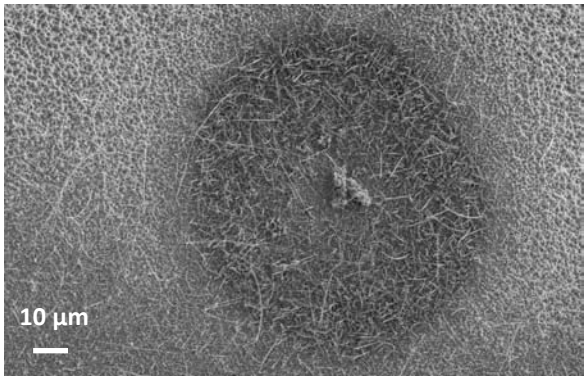


FIGURE 2.42 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus après 30 minutes de croissance à 980 °C et à un rapport V/III = 7 sur un catalyseur Au-Ni nitruré.

La figure 2.42 présente une croissance des nanofils GaN obtenus à partir de substrat nitruré. On observe la formation d'une couche de GaN perturbée entre la surface du substrat et les nanofils. Cette couche rugueuse en dessous des nanofils a été formée par condensation avec une vitesse de 3 µm/h. Les nanofils obtenus sont parfaitement cylindriques avec des diamètres variant entre 20 et 200 nm et des longueurs entre 10 et 65 µm. La vitesse de croissance peut être alors estimée à 130 µm/h. Aucune corrélation entre le diamètre des gouttes métalliques et les dimensions des nanofils a été observée. De même que précédemment, les caractérisations MEB et AFM sont réalisées sur des échantillons post-recuits « froids ». L'objectif de ces expériences est de contrôler les quantités de catalyseur déposées. La croissance gouvernée par le mécanisme VLS a lieu à 980°C, au-dessus de l'eutectique Au-Ni. Nous n'avons aucun moyen de mesurer in-situ la composition du catalyseur.

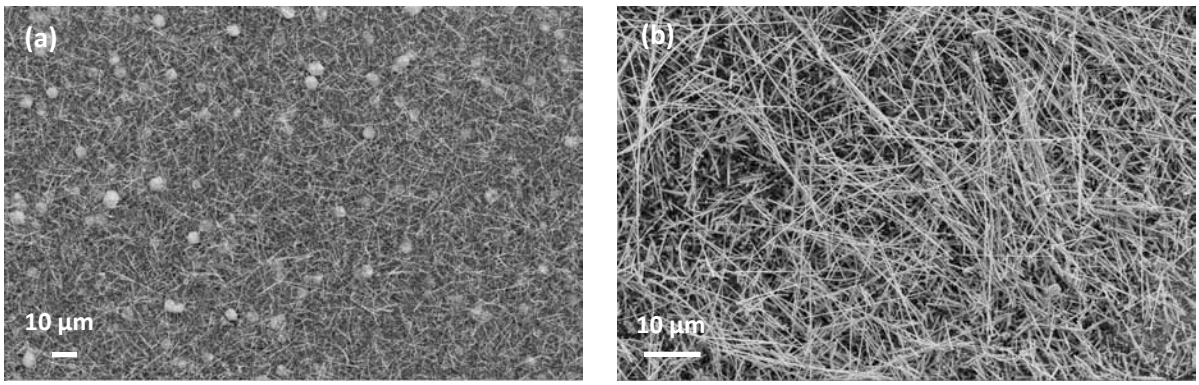


FIGURE 2. 43 - Images MEB des nanofils de GaN obtenus après 30 minutes de croissance à 980 °C et à un rapport V/III = 7 sur un catalyseur Au-Ni non nitruré.

Après, nous avons réalisé des expériences sans nitrurer la surface des substrats Au-Ni/saphir plan-c avant croissance. Une nette augmentation de la densité a été observée (Fig 2.43 (a) et (b)). On n'a pas observé un changement des diamètres ou des longueurs. Le diamètre des nanofils semble demeurer constant depuis leur base jusqu'à leur sommet. On observe aussi l'absence de la croissance de la couche de GaN 2D entre le substrat et les nanofils, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la croissance sur un catalyseur avec nitruration.

Plusieurs études ont montré que les catalyseurs favorisent la décomposition de l'ammoniac [Grunze81 ; Grunze83 ; Bassignana86 ; Chrysostonou99 ; Yina04 ; Shalish09]. Cependant, la décomposition de l'ammoniac dans la HVPE est très faible [Aujol01], estimée à 0.5 % à partir des expériences de Siefert [Siefert81]. En présence du catalyseur, nous attendons une augmentation de cette valeur. Cela peut expliquer la faible densité des nanofils sur les substrats nitrurés, et la croissance de la couche 2D entre le substrat et les nanofils. Le nombre de sites d'azote sur la surface du substrat saphir nitruré en présence du catalyseur augmente probablement. Les atomes du gallium adsorbés sur la surface du substrat sont facilement capturés par les sites d'azote pour former la couche de GaN 2D. Sans nitruration, le nombre de sites d'azote est très faible pour favoriser la croissance de la couche GaN. Dans ce cas, la nucléation est favorisée à l'interface entre la goutte catalytique et la surface du substrat.

Compte-tenu des résultats, la suite de l'étude expérimentale sera réalisée sur substrat saphir plan-c sans nitruration préalablement à la croissance.

2.4.2.2. Influence de la température et du rapport V/III

La croissance de GaN en utilisant l'alliage Au-Ni comme catalyseur a été étudiée, pour un temps constant de 30 minutes, en fonction de la température de croissance et le rapport V/III afin de déterminer l'influence de ces conditions expérimentales sur la morphologie des nanofils.

Influence de la température

Dans cette partie, nous allons considérer l'effet de la température de croissance en conservant tous les autres paramètres expérimentaux présentés précédemment, identiques par ailleurs (soit un rapport V/III = 7, vecteur mixte H_2/N_2 de 1960 cm^3, 20 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{Ga} dilué dans 83 $cm^3.min^{-1}$ d'azote). La température de croissance varie de 740 °C à 1020 °C (Fig.2.44 (a) - (c)). La croissance en fonction de la température a été étudiée sur les substrats non nitrurés.

A 740 °C, nous avons la croissance des fils de GaN avec un diamètre qui varie entre 150 et 700 nm et des longueurs entre 1,5 et 2 µm. Quand on augmente la température de croissance à 980 °C, nous observons la croissance des nanofils de GaN avec un grand rapport de forme. Les diamètres sont compris entre 30 et 200 nm et les longueurs entre 10 et 65 µm. A plus haute température de croissance, 1020 °C, la croissance des nanofils est quasiment nulle.

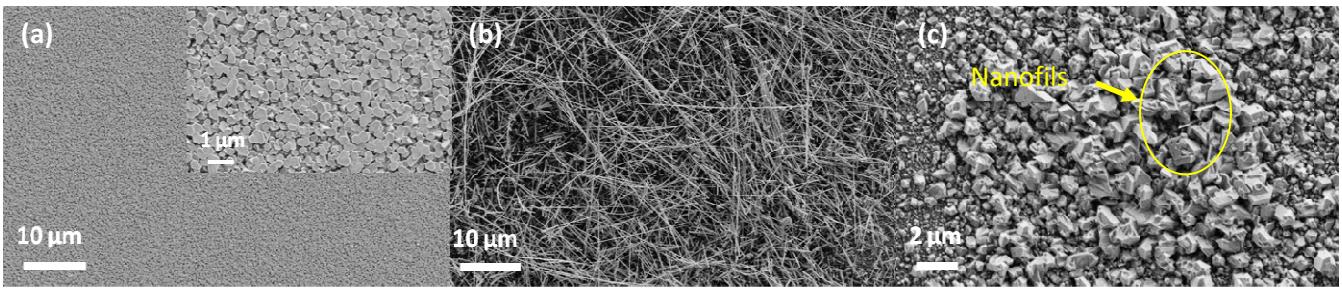


FIGURE 2.44 - Images MEB du GaN obtenus après 30 minutes de croissance avec un rapport V/III = 7 ; (a) 740 °C, (b) 980 °C et (c) 1020 °C.

Influence du rapport V/III

Ces expériences sont réalisées avec une température de 980 °C, vecteur mixte H_2/N_2 de 1960 cm^3, 20 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{Ga} dilué dans 83 $cm^3.min^{-1}$ d'azote et sans nitrurer le substrat. La croissance en fonction du rapport V/III a été étudiée, pour un temps constant de 30 minutes.

Pour un rapport V/III égal à 55, des fils de GaN obtenus ont des diamètres entre 1 et 3 µm et des longueurs entre 1 et 4 µm (Fig.2.45 (d)). Avec un rapport V/III de 33, la croissance des nanofils avec des diamètres qui varient entre 50 et 100 nm et des longueurs entre 3 et 10 µm est favorisée (Fig.2.45 (c)). Une couche de GaN très perturbée a été obtenue entre les nanofils et le substrat. Lorsque qu'on diminue le rapport V/III à des valeurs égales à 3 et 7, nous n'observons pas la croissance de la couche 2D (Fig.2.45 (a) et (b)). Des nanofils présentant des diamètres entre 50 et 150 nm et des longueurs entre 2 et 10 µm ont été obtenus pour un rapport V/III égal à 3. Pour un rapport V/III égal à 7, les nanofils obtenus ont des diamètres qui varient entre 20 et 200 nm et des longueurs entre 10 et 65 µm. Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la croissance des nanofils avec le Ni (température de 980 °C et un rapport V/III = 7) la vitesse de croissance des nanofils avec l'alliage Au-Ni augmente jusqu'à des valeurs jamais égalées de 130 µm/h.

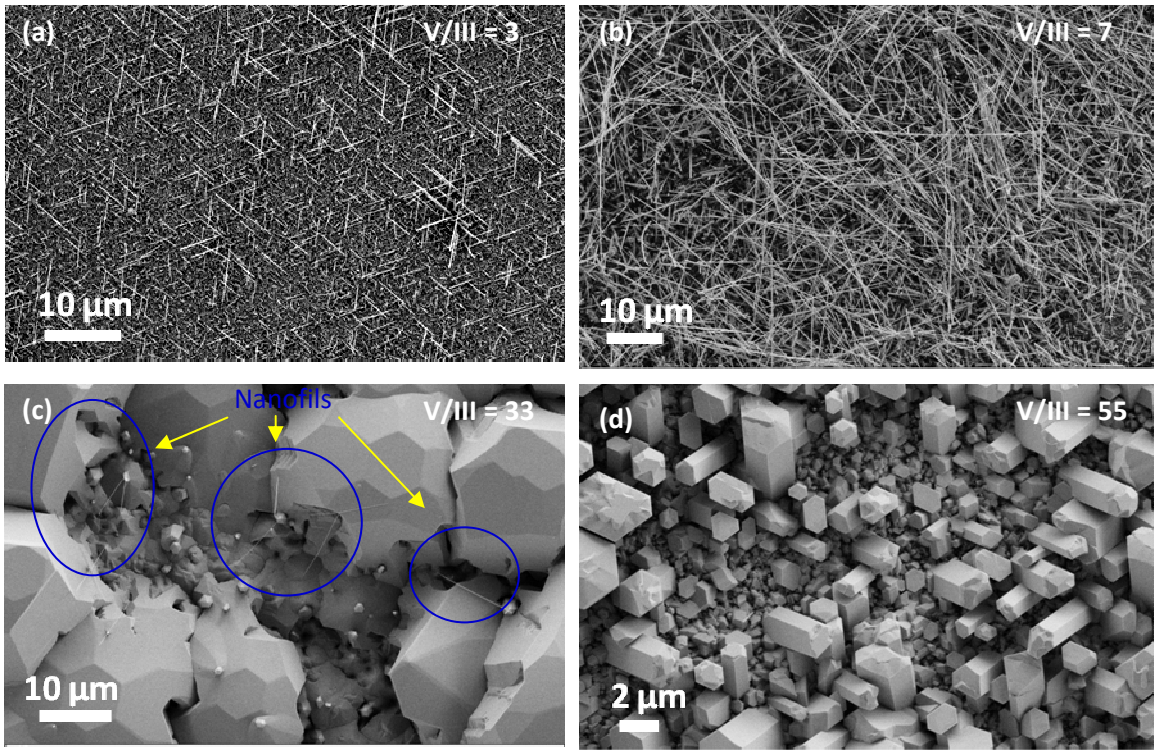


FIGURE 2.45 - Images MEB du GaN obtenu après 30 minutes de croissance à T = 980 °C (a) V/III = 79, (b) V/III = 55, (c) V/III = 33 et (d) = 7.

2.4.2.3. Etude structurale des nanofils par TEM

Les nanofils réalisés à partir de l'alliage Au-Ni à 980 °C et un rapport V/III égal à 7 ont été observés en HRTEM. Ces analyses HRTEM, réalisées au CEA/INAC à Grenoble, ont montré que les nanofils obtenus sur substrat saphir plan-c avec nitruration sont bien monocristallins. La figure 2.46 (a) montre un nanofil cassé de 7 µm de long et de 70 nm de diamètre.

Les clichés de diffraction des nanofils ont été indexés dans la structure wurtzite, qui est la structure de base du GaN, et la direction de croissance des nanofils est identifiée comme étant la direction $[0001]$. Un point remarquable est que le fil maintient un diamètre constant pendant la croissance et une structure wurtzite.

La figure 2.46 (b) montre une image HRTEM d'une partie d'un nanofil de la figure 2.46 (a). On s'aperçoit que les flancs du nanofil correspondent à des plans cristallographiques bien définis. Les clichés de diffraction correspondants sont présentés sur la figure 2.46 (c) et (d). Les clichés montrent des taches circulaires très bien définies ce qui indique l'absence des défauts de type fautes d'empilement.

Après la croissance, nous avons remarqué l'absence des gouttes métalliques aux sommets des nanofils. Seryogin et al. [Seryogin05] ont aussi observé la disparition des gouttes du sommet des nanofils par la consommation du catalyseur pendant la croissance. En VLS-MOVPE, l'absence de la goutte au sommet des nanofils a été aussi observée par KuyKendall et al [Kuykendall03]. Les auteurs proposent que la goutte ait été consommée. Les nanofils sont triangulaires entourés par les facettes $(11\bar{2}2)$, $(\bar{1}\bar{1}22)$ et (0001). Qian et al. [Qian04] ont obtenus des nanofils GaN de section triangulaire entourés par la facette (0001) et deux facettes $\{1\bar{1}01\}$.

Les analyses chimiques EDX que nous avons effectuées montrent l'absence de Au et Ni au sommet et dans les nanofils. Dans la suite, nous allons étudier l'origine de la disparition de la goutte catalytique après la croissance.

Des analyses TEM ont montré que le sommet des nanofils est facetté (Fig.2.46 (e)). Les nanofils sont limités par les faces $(1\bar{1}00)$ non polaires et verticales, et le sommet est limité par les faces (0001), $(1\bar{1}01)$ et $(12\bar{3}1)$. L'évolution des facettes verticales du nanofil est due probablement à la diminution de la température de croissance ou à la modification du flux des gaz à la fin de la croissance. Le développement des faces est présenté en figure 2.47.

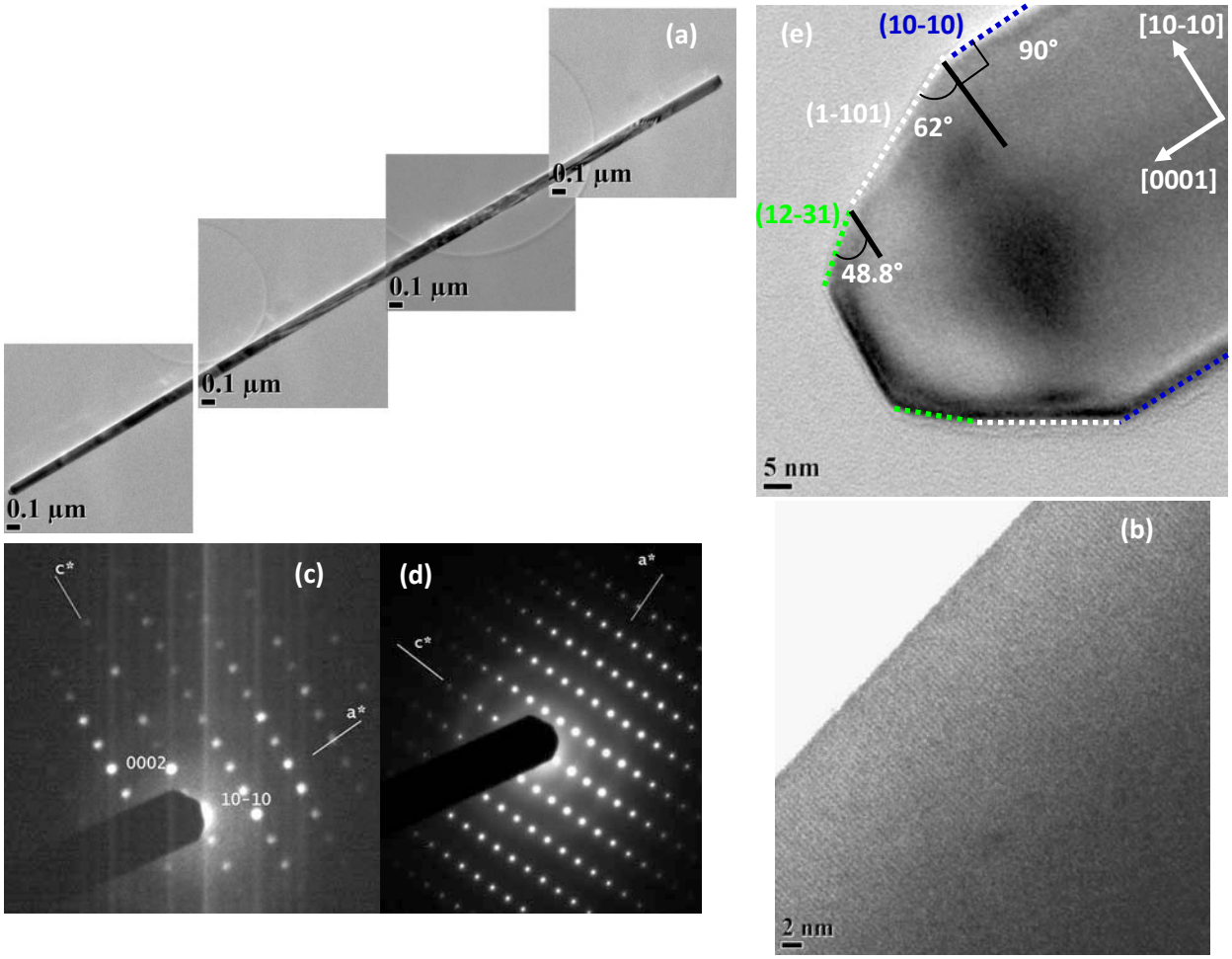


FIGURE 2.46 - (a) Image TEM d'un nanofils de 70 nm de diamètre et 7 µm de long. (b) images TEM haute résolution (HRTEM). (c) et (d) clichés de diffraction d'électrons. (e) Image TEM montre le sommet du nanofil.

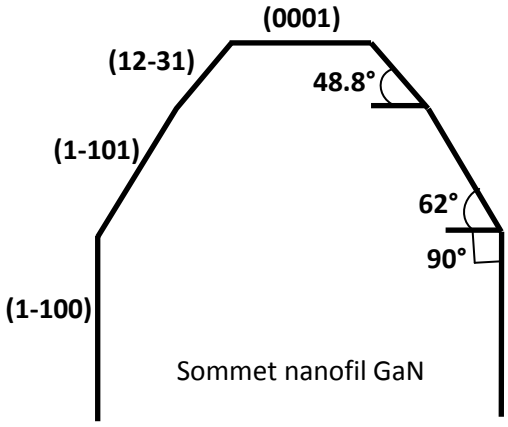


FIGURE 2.47 – Schéma illustrant le sommet du nanofil avec les faces cristallographiques de hauts indices.

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus en croissance sélective d'objets nanométriques par HVPE [Tourret08]. Nous avons montré que les morphologies de croissance sont sensibles à la température, au rapport V/III et aux substrats utilisés. A une température de croissance de 980 °C, les structures de croissance sont limitées par les faces (0001), $(1\bar{1}00)$ et $(1\bar{1}01)$. Lorsque la température diminue à 960 °C, les morphologies de croissance sont composées des faces (0001), $(1\bar{1}00)$ et $(2\bar{2}03)$.

La qualité cristalline des nanofils de GaN obtenus dans ce travail dépend fortement de la température de croissance utilisée. La première étude a montré que les nanostructures de GaN obtenues directement sur substrat saphir plan-c et Si(111) à basse température contiennent des fautes d'empilement qui s'étendent le long des fils. Une meilleure qualité cristalline sans fautes d'empilement a été obtenue sur les nanofils obtenus par la croissance catalytique à 980 °C. Cela peut être dû à la faible température de croissance utilisée ou à la faible concentration des atomes de gallium dans la goutte.

Dans la littérature, il n'y a pas à notre connaissance des nanofils GaN obtenus par VLS-HVPE sans fautes d'empilements. Des fautes d'empilement dans les nanofils GaN obtenus par VLS par les procédés MBE [Chèze10], MOVPE [Wang09] et VPE [Jacobs07] ont été aussi observées.

Récemment, l'étude de Zhou et al. [Zhou12] du groupe de Gradecak '' Massachusetts Institute of Technology'' (Cambridge, USA) montrent l'influence de la nature du catalyseur sur les propriétés cristallographiques et optiques. Les nanofils obtenus avec Au contiennent un grand nombre de fautes d'empilement qui s'étalent d'une manière non homogène sur leur longueur. La vitesse de croissance des nanofils est de 3 µm/h. Par contre, les nanofils obtenus avec Ni ont des vitesses de croissance plus rapides et n'ont pas de fautes d'empilement. La formation des fautes d'empilement dans les nanofils obtenus par MOVPE utilisant Au comme catalyseur a été aussi observée par Ahl et al. [Ahl11].

La formation de fautes d'empilement dans les nanofils semiconducteurs III-V est très souvent observée. Des études théoriques et expérimentales [Glas07 ; Cirlin10 ; Ren11] ont montré que la sursaturation est un facteur crucial dans la formation des fautes d'empilement. Une sursaturation élevée favorise la formation de la phase wurtzite et une faible sursaturation favorise la phase cubique. Une grande concentration du Ga a été trouvée dans les gouttes Ni-Ga donc une grande sursaturation, qui favorise la croissance de nanofils wurtzite. Dans le cas de la goutte Au-Ga une

faible concentration en gallium est trouvée, favorisant la formation des phases cubiques dans le nanofil [Zhou12].

Nous avons donc montré dans cette étude, que la nature du catalyseur a un effet sur la vitesse et la direction de croissance des nanofils (Fig.2.48 (a) et (b)). Les nanofils obtenus avec le Ni croissent suivant les directions non polaires $[10\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$ avec une vitesse de 50 µm/h. Dans le cas du catalyseur Au-Ni les nanofils changent d'orientation pour croitre dans la direction $[0001]$ avec une vitesse très élevée jusqu'à 130 µm/h. En effet, à l'heure actuelle, il est extrêmement difficile d'apporter une explication physique à cette observation. Des calculs vont être développés pour essayer d'apporter une réponse.

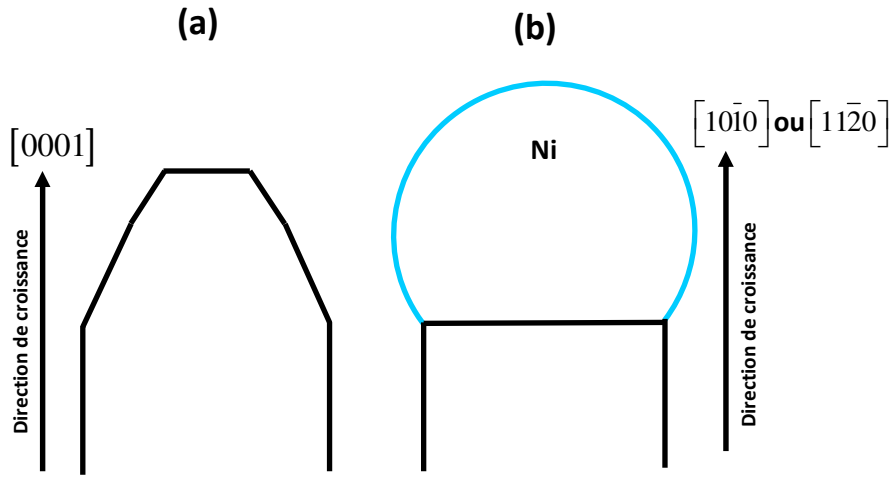


FIGURE 2.48 – Schéma illustre la morphologie et la direction de croissance des nanofils obtenus avec différents catalyseur dans les mêmes conditions de croissance (T = 980 °C et du rapport V/III = 7) (a) avec l'alliage Au-Ni et (b) avec Ni.

2.4.2.4. Etude optique par microphotoluminescence

Les mesures µPL ont été effectuées à 10 K avec un laser YAG quadruplé (266 nm) continu. Le diamètre du spot d'excitation est 2 µm. Afin de pouvoir caractériser un nanofil unique, nous avons séparé ces derniers des substrats. La procédure a consisté à frotter le substrat avec les nanofils contre un substrat silicium nu préalablement nettoyé chimiquement. La figure 2.49 montre le spectre de µPL d'un nanofil GaN isolé. Un aspect remarquable de ce spectre est la présence d'un pic intense à 3.470 eV, avec une largeur à mi-hauteur '' Full Width at half Maximum : FWHM'' de 1 meV, qui résulte de la recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre (D°, X). Cette faible largeur à mi-

hauteur, exceptionnelle pour un nanofil obtenu par VLS HVPE, est comparable à celle obtenue dans des fils élaborés par MOVPE [Chen11] et MBE [Aschenbrenner09] sans catalyseur.

Les spectres de photoluminescence des nanofils obtenus par VLS HVPE sont en général élargis (FWHM > 100 meV) du fait de leur mauvaise qualité cristalline [Seryogin05 ; Byeun06 ; Liu11]. Les publications qui discutent les propriétés des nanofils de GaN obtenus par VLS MOVPE donnent aussi des valeurs de FWHM supérieures à 100 meV. L'article de Zhou [Zhou12] indique une largeur de 300 meV qui a été attribuée aux défauts d'empilement. Sur le spectre de la figure 2.49, on observe à plus haute énergie la présence de deux pics qui sont attribués aux excitons libres X_A et X_B. Ces deux pics excitoniques se situent respectivement à 3.476 eV et 3.483 eV. Dans le cas du GaN massif libre de toute contrainte, la littérature rapporte la position des deux excitons libres aux énergies suivantes : 3.478 eV (X_A) et 3.484 eV (X_B) [Torii99]. On remarque dans notre cas que nous obtenons quasiment les mêmes valeurs, cela nous permet de conclure à l'absence de contraintes dans les nanofils. La faible largeur à mi-hauteur de la transition D°X permet de supposer que les nanofils obtenus par VLS-HVPE sont de très bonne qualité cristalline. Des études plus approfondies sont envisagées pour analyser les rapports d'intensités respectives des transitions excitoniques X_A et X_B.

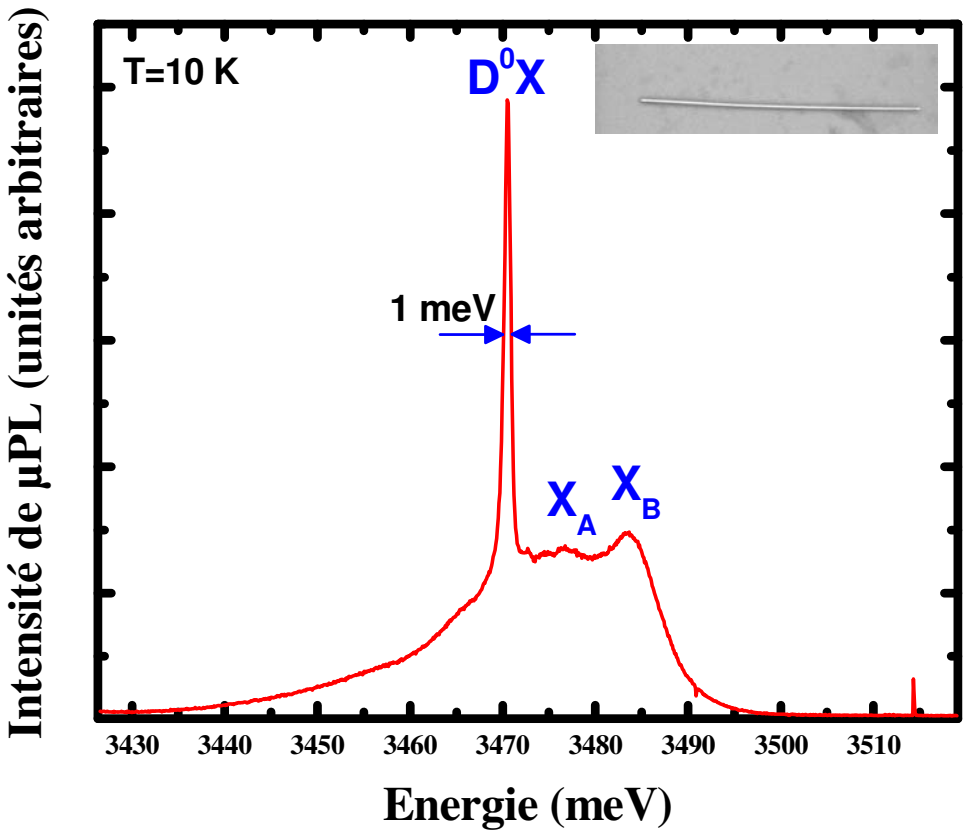


FIGURE 2.49 - Spectre de microphotoluminescence *à 10 K d'un nanofil réalisé par HVPE assisté par le catalyseur Au-Ni.*

2.4.2.5. Mécanisme de croissance

Nous avons vu au paragraphe (2.4.2.2) que la diminution du flux d'ammoniac favorise la croissance axiale des nanofils. La température élevée de la croissance (980 °C) permet une déchloruration rapide du GaCl. Le GaCl se décompose rapidement sur la surface de la goutte Ni, suivi par une incorporation rapide des atomes du gallium dans la goutte. D'après le diagramme de phase Ni-Ga, l'augmentation de la concentration du gallium dans la goutte Ni déplace l'alliage Ni-Ga vers les conditions riche-Ga. Si ce phénomène a lieu, on peut s'attendre à la formation d'un alliage solide-liquide. Nous avons observé que les vitesses de croissance étaient limitées à 50 µm/h. Cela est probablement lié à la présence de la phase solide qui limite la diffusion des atomes du gallium dans la goutte provenant de la partie solide. L'emploi d'un alliage AuNi résout parfaitement ce problème. D'après le diagramme de phase Au-Ni, un alliage avec une concentration de 50 % Ni et 50 % Au à 980 °C forme un liquide. Le point remarquable de la synthèse des nanofils GaN par l'alliage Au-Ni est la grande densité et la forte vitesse de croissance (130 µm/h) observées. Cette vitesse de croissance correspond à une vitesse de solidification, nécessitant une goutte pure liquide (croissance par le mécanisme VLS). La croissance des nanofils ultra-longs par la méthode HVPE est démontrée pour la première fois.

Dans le mécanisme de croissance VLS, les gaz se décomposent sur la surface de la goutte, les espèces volatiles se désorbent et l'espèce à faire croitre s'incorpore et diffuse à l'interface entre le liquide et le solide et participe à la croissance des nanofils. La croissance des nanofils par VLS-MOVPE est gouvernée essentiellement par la diffusion des ad-espèces sur les facettes du nanofil jusqu'à la goutte catalytique [Inoue07]. Les nanofils sont donc fuselés [Wang06 ; Inoue07 ; Weng09]. Pour les nanofils synthétisés dans ce travail, l'absence du fuselage des nanofils et le diamètre qui reste constant de la base jusqu'au sommet, signifie que la croissance est gouvernée essentiellement par l'incorporation directe des espèces dans la goutte Au-Ni liquide. L'alimentation continue en précurseurs, assistée par des cinétiques de décomposition rapide permet de bénéficier d'une grande anisotropie des vitesses selon la direction de croissance (Fig.2.50).

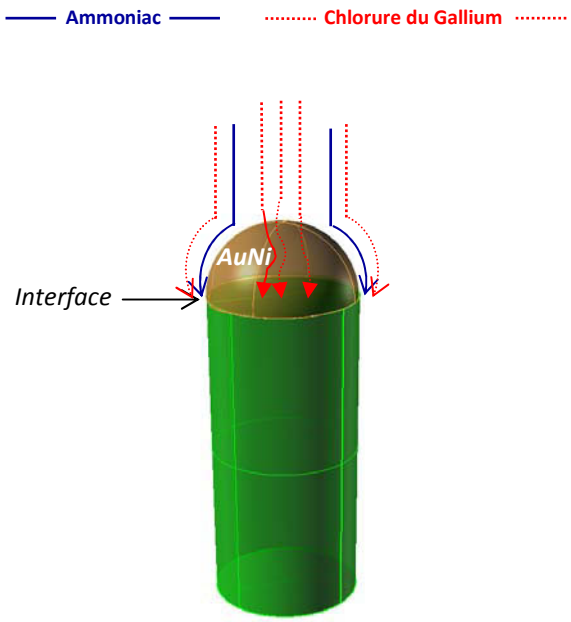


FIGURE 2.50 - Représentation schématique de la croissance catalytique Ni-HVPE. L'élément III diffuse à l'interface par diffusion directe ou sur la surface dans la goutte vers l'interface entre le liquide et la surface du nanofil. L'élément V diffuse probablement sur la surface de la partie solide de la goutte à l'interface.

Cependant, l'absence de la goutte après 30 minutes de croissance indique un mécanisme plus complexe. Afin de comprendre le mécanisme responsable de la croissance des nanofils de GaN obtenus à partir de l'alliage Au-Ni, nous avons mené une étude en fonction du temps de croissance et des analyses EDX pour connaitre la composition chimique de la goutte et du nanofil à différents temps de croissance.

La figure montre des images MEB d'un nanofil de GaN obtenu après 5 minutes de croissance (Fig.2.51 (a)) et 20 minutes de croissance (Fig.2.51 (b)). La présence de la goutte après 5 minutes de croissance suggère que les nanofils sont obtenus par le mécanisme VLS. L'absence de la goutte après 20 minutes et 30 minutes de croissance suggère que la goutte s'est détachée en fin de croissance.

Les analyses EDX de la figure 2.51 confirment que les nanofils synthétisés en 5 minutes de croissance sont du GaN et la goutte est composée de Au et Ni. Nous n'avons pas observé la présence du Ni et Au aux sommets des nanofils obtenus à 20 et 30 minutes de croissance. Des analyses plus approfondies sont en cours.

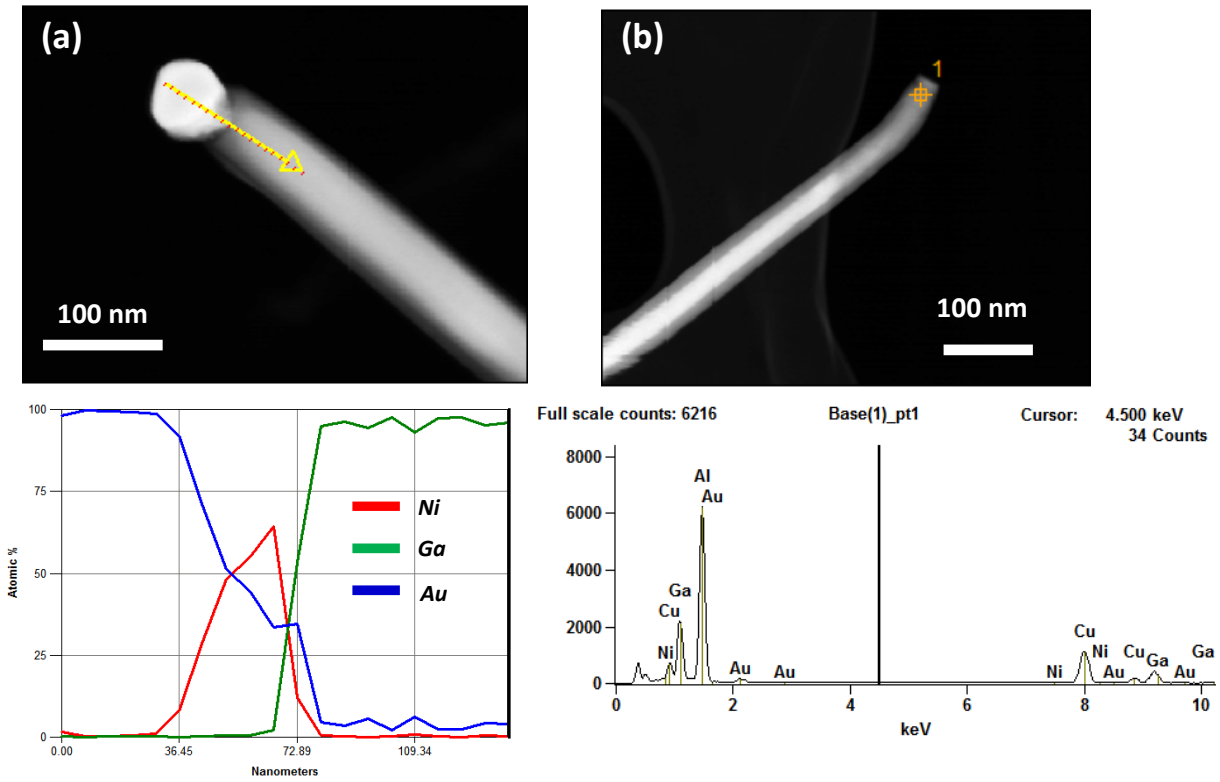


Figure 2.51 - Analyses du catalyseur et du nanofil GaN par EDX. (a) pour 5 minutes de croissance et (b) pour 20 minutes de croissance.

2.5. Conclusion

La faisabilité de la croissance des nanofils GaN sans et avec catalyseur a été démontrée dans un environnement HVPE. Dans la première étude, nous avons montré la croissance des nanostructures et fils de GaN directement sur substrat saphir plan-c et Si(111) sans utilisation du catalyseur. Dans la deuxième étude, nous avons montré la croissance des nanofils en utilisant différents catalyseurs sur substrat saphir plan-c. L'influence des conditions expérimentales de croissance telles que la température, le rapport V/III et le substrat ont été étudiées. Nous avons observé qu'un faible flux d'ammoniac est nécessaire pour la croissance des nanostructures et des nanofils GaN. Concernant l'effet de la température, nous avons trouvé qu'une température de 740 °C et un rapport V/III égal à 7 conduisent à la croissance des fils, tripodes et multibranches de diamètre entre 200 et 300 nm à une vitesse de 4 µm/h directement sur le substrat saphir plan-c et silicium. La croissance catalytique des nanofils GaN a été obtenue à une température de 980 °C et un rapport V/III égal à 7 sur substrat saphir plan-c. L'utilisation du Ni comme catalyseur a conduit à la croissance des nanofils avec un diamètre entre 40 et 150 et des longueurs entre 5 et 25 µm.

La littérature suggère que le mécanisme VLS est responsable de la croissance des nanofils GaN par la HVPE, même si se mécanisme n'est possible que dans des températures et concentration en gallium élevées. En nous basant sur la physique de croissance proche de l'équilibre thermodynamique et les diagrammes de phases Ni-Ga, nous avons conclu qu'un mécanisme mixte VLS/VSS est responsable de la croissance des nanofils GaN catalysés par Ni dans l'environnement HVPE.

Par l'utilisation de l'alliage Au-Ni comme catalyseur, nous avons observé une augmentation de la vitesse de croissance et de la densité des nanofils. Les études optiques ont montré la très bonne qualité optique de ces nanofils et leur potentiel pour des applications en optoélectronique.

Nous avons observé que les propriétés cristallines sont sensibles à la température. Les fils de GaN obtenus à basse température contiennent des défauts d'empilement. Au contraire, les nanofils obtenus à haute température sont de structure pure wurtzite. Nous avons montré la possibilité de contrôler la direction de croissance et d'augmenter la vitesse des nanofils en modifiant le catalyseur.

A ce jour le groupe HVPE de Clermont-Ferrand a engagé des actions en vue d'utiliser ces nanofils. La première action est une collaboration avec des équipes de recherche de Grenoble (CEA-LETI et Institut Néel) dans le cadre d'un projet ANR (FIDEL 2012-2015) portant sur le développement de diodes électroluminescences. Notre groupe explore la croissance de nanofils GaN et InGaN sur des substrats de silicium masqués. Des nanofils organisés sont donc synthétisés actuellement dans le cadre d'une thèse en cours dans l'équipe HVPE. La deuxième action concerne une collaboration avec

des équipes de biologistes de l'Institut Pascal. Ce projet porte sur l'utilisation des nanofils semiconducteurs HVPE qui présentent de grandes surfaces pour la réalisation de bioprocédés innovants : des capteurs fonctionnalisés par des biomolécules (puces) seront développés. L'objectif est d'obtenir des supports susceptibles de détecter des particules biologiques avec un haut niveau de sensibilité et pouvant fonctionner en milieu aqueux.

Bibliographie

[Ahl11] Ahl J P; Behmenburg H; Giesen C; Regolin I; Prost W; Tegude F J; Radnoczi G Z; Pécz B; Kalisch H; Jansen R H; Heuken M 2011 *Physica Status Solidi C* **8** 2315

[Alloing11] Alloing B; Vézian S; Tottereau O; Vennéguès P; Beraudo E; Zuniga-Perez J 2011 *Applied Physics Letters* **98** 011914

[Alver07] Alver U; Kilinc T; Bacaksız E; Kuçukomeroglu T; Nezir S; Mutlu I H; Aslan F 2007 *Thin Solid Films* **515** 3448

[Amano86] Amano H; Sawaki N; Akasaki L; Toyoda Y 1986 *Applied Physics Letters* **48** 3

[Andre07] Andre Y ; Trassoudaine A ; Tourret J ; Cadoret R ; Gil E ; Castelluci D ; Aoude O ; Disseix P 2007 *Journal of Crystal Gro*wth **306** 86

[Aschenbrenner09] Aschenbrenner T; Kruse C; Kunert G, Figge S; Sebald K; Kalden J; Voss T; Gutowski J; Hommel D 2009 *Nanotechnology* **20** 075604

[Aujol01] Aujol E ; Etude expérimentale et théorique de la croissance du nitrure de gallium sur saphir par HVPE, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2001

[Bassignana86] Bassignana I C; Wagemann K; Kiippers J; Ertl G 1986 *Surface Science* **175** 22

[Bengoechea11] Bengoechea-Encabo A ; Barbagini F ; Fernandez-Garrido S ; Grandal J ; Ristic J ; Sanchez-Garcia M A ; Calleja E ; Jahn U ; Luna E ; Trampert A 2011 *Journal of Crystal Growth* **325** 89

[Bergbauer10] Bergbauer W; Strassburg M; Kolper Ch; Linder N; Roder C; Lahnemann J; Trampert A; Fundling S; Li S F; Wehmann H H; Waag A 2010 *Nanotechnology* **21** 305201

[Bergbauer11] Bergbauer W; Strassburg M; Kolper Ch; Linder N; Roder C; Lahnemann J; Trampert A; Fundling S; Li S F; Wehmann H H; Waag A 2011 *Journal of Crystal Growth* **315** 164

[Bertness06] Bertness K A; Roshko A; Sanford N A; Barker J M; Davydov A 2006 *Journal of Crystal Growth* **287** 522

[Bertness07] Bertness K A; Roshko A; Mansfield L M; Harvey T; Sanford N A 2007 *Journal of Crystal Growth* **300** 94

[Bertness08] Bertness K A; Roshko A; Mansfield L M; Harvey T; Sanford N A 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 3154

[Byeun06] Byeun Y K; Han K S; Choi S C 2006 *Journal of Electroceramics* **17** 903

[Calarco07] Calarco R; Meijers R J; Debnath R K; Stoica T; Sutter E; Luth H 2007 *Nano Letters* **7** 2248

[Calleja97] Calleja E; Sanchez-Garcia M A; Monroy E; Sanchez F J; Munoz E; Sanz-Hervas A; Villar C; Aguilar M 1997 *Journal of Applied Physics* **82** 4681

[Calleja00] Calleja E ; Sanchez-Garcıa M A ; Sanchez F J; Calle F; Naranjo F B; Munoz E; Jahn U; Ploog K 2000 *Physical Review B* **62** 16826

[Calleja07] Calleja E; Ristic J; Fernández-Garrido S; Cerutti L; Sánchez-García M A; Grandal J ; Trampert A; Jahn U; Sanchez G; Griol A; Sanchez B 2007 *Physica Status Solidi b* **244** 2816

[Carbone06] Carbone L; Kudera S; Carlino E; Parak W J; Giannini C; Cingolani R; Manna L 2006 *Journal of the American Chemical Society* **128** 748

[Chen00] Chen C C; Yeh C C 2000 *Advanced Materials* **12** 738

[Chen10] Chen X J; Perillat-Merceroz G; Sam-Giao D; Durand C; Eymery J 2010 *Applied Physics Letter* **97** 151909.

[Chen11] Chen X J; Gayral B; Sam-Giao D; Bougerol C; Durand C; Eymery J 2011 *Applied Physics Letters* **99** 251910

[Cherns08] Cherns D; Meshi L; Griffiths I; Khongphetsak S; Novikov S V; Farley N; Campion R P; Foxon C T 2008 *Applied Physics Letters* **92** 121902

[Chèze10] Cheze C ; Geelhaar L ; Trampert A ; Brandt O ; Riechert H 2010 *Nano Letters* **10** 3426

[Chrysostonou99] Chrysostomou D; Flowers J; Zaera F 1999 *Surface Science* **439** 34

[Cirlin10] Cirlin G E; Dubrovskii V G; Samsonenko Y B; Bouravleuv A D; Durose K; Proskurvakov Y Y; Mendes B; Bowen L; Kaliteevski M A; Abram R A; Zeze D 2010 *Physical Review B* **82** 035302

[Deb05] Deb P; Kim H; Rawat V; Oliver M; Kim S; Marshall M; Stach E; Sands T 2005 *Nano Letters* **5** 1847

[Debnath07] Debnath R K; Meijers R, Richter T; Stoica T; Calarco R; Luth H 2007 *Applied Physics Letters* **90** 123117

[Duan00] Duan X F; Lieber C M 2000 *Journal of the American Chemical Society* **122** 188

[Edwards04] Edwards P R; Martin R W; Watson I M; Liu C; Taylor R A; Rice J H; Na J H; Robinson J W; Smith J D 2004 *Applied Physics Letters* **85** 4281

[Gamalski10] Gamalski A D; Tersoff J; Sharma R; Ducati C; Hofmann S 2010 *Nano Letters* **10** 2972

[Geelhaar07] Geelhaar L; Chèze C; Weber W M; Averbeck R; Riechert H; Kehagias Th; Komninou Ph; Dimitrakopulos G P; Karakostas Th 2007 *Applied Physics Letters* **91** 093113

[Glas07] Glas F; Harmand J C; Patriarche G 2007 *Physical Review Letter* **99** 146101

[Gourmala10] O. Gourmala ; Optimisation de la croissance de GaN de bonne qualité par HVPE et ELO-HVPE. Application aux couches épaisses et aux structures de dimensions sub-micrométriques, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2010

[Grunze81] Grunze M; Glaze M; Driscoll R K; Rowben P A 1981 *Journal of Vacuum Science Technology* **18** 611

[Grunze83] Grunze M; Dowben P A; Brundle C R 1983 *Surface Science* **128** 311

[Guillermet91] Guillermet A F and Frisk K 1991 *International Journal of Thermophysics* **12** 2

[Guo10] Guo W; Zhang M; Banerjee A; Bhattacharya P 2010 *Nano Letters* **10** 3355

[Hasegawa01] Hasegawa F; Namerikawa M; Takahashi O; Sato T; Souda R 2001 *Japanese Journal of Applied Physics* **40** 1352

[He00] He M; Minus I; Zhou P; Mohammad S N; Halpern J B; Jacobs R; Sarney W L; Salamanca Riba L; Vispute R D 2000 *Applied Physics Letters* **77** 3731

[He01] He M; Zhou P; Mohammad S N; Harris G; Halpern J; Jacobs R; Sarney W; Salamanca Riba L 2001 *Journal of Crystal Growth* **231** 357

[Hersee06] Hersee S D; Sun X; Wang X 2006 *Nano Letters* **6** 1808

[Hestroffer11] Hestroffer K; Leclere C; Bougerol C; Renevier H; Daudin B 2011 *Physical Review B* **84** 245302

[Howe04] Howe J M; Saka H 2004 *MRS Bulletin* **29** 951

[Inoue07] Inoue Y; Tajima A; Ishida A; Mimura H 2007 *Physica Status Solidi C* **5** 3001

[Jacobs07] Jacobs B W; Ayres V M; Petkov M P; Halpern J B; He M; Baczewski A D; McElroy K; Crimp M A; Zhang J; Shaw H C 2007 *Nano Letters* **7** 1435

[Jeppsson08] Jeppsson M; Dick K A; Wagner J B; Caroff P; Deppert K; Samuelson L; Wernersson L E 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 4115

[Kim02] Kim H M; Kim D S; Kim D Y; Kang T W; Cho Y H; Chung K S 2001 *Applied Physics Letters* **81** 2193

[Kim03] Kim H M; Kang T W; Chung K S; Hong J P; Choi W B 2003 *Chemical Physics Letters* **377** 491

[Kim04] Kim H M; Cho Y H; Lee H; Kim S I; Ryu S R; Kim D Y; Kang T W; Chung K S 2004 *Nano Letters* **4** 1059

[Kishino08] Kishino K; Hoshino T; Ishizawa S; Kikuchi A 2008 *Electronics Letters* **44** 819

[Kishino09] Kishino K; Sekiguchi S; Kikuchi A 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 2063

[kodambaka07] Kodambaka S; Tersoff J; Reuter M C; Ross F M 2007 *Science* **316** 729

[Kong11] Kong X; Ristic J; Sanchez-Garcia M A; Calleja E; Trampert A 2011 *Nanotechnology* **22** 415701

[Koster10] Koester R; Hwang J S; Durand C; Dang D L S; Eymery J 2010 *Nanotechnology* **21** 015602

[Kuykendall03] Kuykendall T; Pauzauskie P; Lee S; Zhang Y; Goldberger J; Yang P 2003 *Nano Letters* **3** 1063

[Kuykandall04] Kuykendall T; Pauzauskie P J; Zhang Y; Goldberger J; Sirbuly D; Denlinger J 2004 *Nature Materials* **3** 524

[Kwon08] Kwon Y H; Lee K H; Ryu Y; Kang T W; You C H; Kim T W 2008 *Applied Surface Science* **254** 7014

[Kwon+09] Kwon H Y; Shin M J; Choi Y J; Moon J Y; Ahn H S; Yi S N; Kim S; Ha D H; Park S H 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 4146

[Largeau12] Largeau L; Galopin E ; Gogneau N ; Travers L ; Glas F ; Harmand J C 2012 *Journal of Crystal Growth and Design* **12** 2724

[Lee08] Lee K H; Kwon Y H; Ryu S Y; Kang T W; Jung J H; Lee D U; Kim T W 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 2977

[Lee10] Lee K H; Lee J Y; Kwon Y H; Ryu S Y; Kang T W; Jung H Y; Park S H; Lee D U; Kim T W 2010 *Solid State Communications* **150** 636

[Lee10A] Lee H J; Yao T; Kim C; Chang 2010 *Crystal Growth and Design* **10** 5307

[Lee10B] Lee Y M; Navamathavan R; Song K Y; Park J H; Kim D W; Kissinger S; Kim J S; Lee C R 2010 *Journal of Crystal Growth* **312** 2339

[Lee+09] Lee S; Sohn Y; Kim C; Lee D R; Lee H H 2009 *Nanotechnology* **20** 215703

[Lee+10] Lee S; Oh T; Shin B; Kim C; Lee D R; Lee H H 2010 *Journal of Crystal Growth* **312** 2038

[Lekhal12] Lekhal K ; André Y ; Trassoudaine A ; Gil E ; Avit G ; Cellier J ; Castelluci D 2012 *Crystal Growth and Design* **12** 2251

[Lekhal12a] Lekhal K; Avit G; André Y; Trassoudaine A; Gil E; Varenne C; Bougerol C; Monier G; Castelluci D 2012 *Nanotechnology* **23** 405601

[Li05] Li H; Chin A H; Sunkara M K 2006 *Advanced Materials* **18** 216

[Lim10] Lim S K; Crawford S; Gradecak S 2010 *Nanotechnology* **21** 345604

[Liu11] Liu Z H; Xiu X Q; Yan H Y; Zhang G R; Xie Z L; Han P; Shi Y; Zheng Y D 2011 *Chinese* Physics Letters **28** 057804

[Manna00] Manna L; Scher E C; Alivisatos A P 2000 *Journal of the American Chemical Society* **122** 12700

[Massalski90] Massalski T B 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams (Nickel–Gallium (Ni–Ga))* vol 3 2nd edn (Materials Park, OH: ASM International) p 1049

[Meijers06] Meijers R; Richter T; Calarco R; Stoica T; Bochem H P; Marso M; Luth H 2006 *Journal of Crystal Growth* **289** 381

[Milliron04] Milliron D J; Hughes S M; Cui Y; Manna L; Li J; Wang L W 2004 *Nature* **430** 190

[Moon09a] Moon J Y; Kwona H Y; Choia Y J; Shina M J; Yi S N; Yunb Y J; Kim S; Ha D H; Sug J Y 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **480** 853

[Moon09b] Moon J Y; Kwon H Y; Shin M J; Choi Y J; Ahn H S; Chang J H; Yi S N; Yun Y J; Ha D H; Park S H 2009 *Materials Letters* **63** 2695

[Newton06] Newton M C; Warburton P A 2007 *Materials Today* **10** 50

[Okamoto08] Okamoto H 2008 *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **29** 296

[Park05] Park Y S; Lee S H; Oh J E; Park C M; Kang T W 2005 *Journal of Crystal Growth* **282** 313

[Park11] Park E; Shim S; Ha R; Oh E; Lee B W; Choi H J 2011 *Materials Letters* **65** 2458

[Plante06] Plante M C and Lapierre R R 2006 *Journal of Crystal Growth* **286** 394

[Qian04] Qian F; Li Y; Gradecak S; Wang D; Barrelet C J; Lieber C M 2004 *Nano Letters* **4** 1975

[Ramdani10] Ramdani M R ; Gil E ; Leroux C ; André Y ; Trassoudaine A ; Castelluci D ; Bideux L ; Monier G ; Goumet C R ; Kupka R 2010 *Nano Letters* **10** 1836

[Ren11] Ren X; Huang H; Dubrovskii V G; Sibirev N V; Nazarenko M W; Bolshakov A D; Ye X; Wang Q; Huang Y; Zhang X; Guo J; Liu X 2011 *Semiconductor Science* and *Technology* **26** 014034

[Ristic08] Ristic J; Calleja E; Fernandez-Garrido S; Cerutti L; Trampert A; Jahn U; Ploog K H 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 4035

[Rosa06] Rosa A L and Neugebauer J 2006 *Physical Review B* **73** 205314

[Samanta12] Samanta C; Chander D S; Ramkumar J; Dhamodaran S 2012 *Materials Research Bulletin* **47** 952

[Schemetterer10] Schmetterer C; Flandorfer H; Lengauer C L; Bros J P; Ipser H 2010 *Intermetallics* **18** 277

[Schumann11] Schumann T; Gotschke T; Limbach F; Stoica T; Calardo R 2011 *Nanotechnology* **22** 095603

[Seifer81] Seifert W; Fitzl G; Butter E 1981 *Journal of Crystal Growth* **52** 257

[Sekiguchi07] Sekiguchi H; Kikuchi A; Kishino K 2007 *Journal of Crystal Growth* **300** 259

[Sekiguchi08] Sekiguchi H; Kishino A; Kikuchi A 2008 *Applied Physics Express* **1** 124002

[Seryogin05] Seryogin G; Shaliish I; Moberlychan W; Narayanamurti V 2005 *Nanotechnology* **16** 2342

[Shalish09] Shalish I ; Seryogin G; Yi W; Bao J M; Zimmler M A ; Likovich E ; Bell D C ; Capasso F ; Narayanamurti V 2009 *Nanoscale Research Letters* **4** 532

[Shin10] Shin M J; Moon J Y; Kwon H Y; Choi Y J; Ahn H S; Yi S N; Ha D H; Huh Y 2010 *Materials Letters* **64** 1238

[Simpkins10] Simpkins B S; Kansal A D; Pehrsson P E 2010 *Crystal Growth and Design* **10** 3887

[Sohn09] Sohn Y and Kim C 2009 *Applied Surface Science* **256** 1078

[Songmuang07] Songmuang R ; Landré O ; Daudin B 2007 *Applied Physics Letters* **91** 251902

[Tang09] Tang T Y; Shiao W Y: Lin C H; Shen K C; Huang J J; Ting S Y; Liu T C; Yang C C; Yao C L; Yeh J H; Hsu T C; Chen W C; Hsu H C; Chen L C 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 023501

[Tchernycheva07] Tchernycheva M ; Sartel C ; Cirlin G ; Travers L ; Patriarche G, Harmand J C; Dang L S; Renard J; Gayral B; Nevou L; Julien F 2007 *Nanotechnology* **18** 385306

[Torii99] Torii K ; Deguchi T ; Sota T ; Suzuki K ; Chichibu S ; Nakamura S 199 *Physical Review B* **60** 4723

[Tourret08] Tourret J ; Etude de l'epitaxie sélective de GaN/Saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE, Application à la croissance de structures périodiques de faible dimentionnalité, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2010

[Tourret09] Tourret J ; Gourmala O ; André Y ; Trassoudaine A ; Gil E ; Castelluci D ; Cadoret R 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 3882

[Tréglia90] Tréglia G; Legrand B; Maugain P 1990 *Surface Science* **225** 319

[Varenne09] Varenne C ; 2009 Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Research (s.l. : Nova Science Publishers) 978-1-60692-462-4

[Vézian11] Vézian S; Alloing B; Zuniga-Pérez J 2011 *Journal of Crystal Growth* **323** 326

[Wang05] Wang J; Lu X G; Sundman B; Su X 2005 *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **29** 263

[Wang06] Wang G T; Talin A A; Werder D J; Creighton J R; Lai E; Anderson R D; Arshan I 2006 *Nanotechnology* **17** 5776

[Wang08] Wang N; Cai Y; Zhang R Q 2008 *Materials Science and Engineering: R: Reports* **60** 1

[Wei10] Wei J D; Li S F; Atamuratov A; Wehmann H H; Waag A 2010 *Applied Physics Letters* **97** 172111

[Weng09] Weng X; Burke R A; Redwing J M 2009 *Nanotechnology* **20** 085610

[Xu05] Xu C X and Sun X W 2005 *Journal of Crystal Growth* **277** 330

[Xue03] Xue C; Yang L; Wang C; Zhuang H 2003 *Applied Surface Science* **217** 78

[Yina04] Yina S F; Xub B Q; Zhouc X P; Au C T 2004 *Applied Catalysis A: General* **277** 1

[Yoshida83] Yoshida S; Misawa S; Gonda S 1983 *Applied Physics Letters* **42** 1

[Zervos11] Zervos M and Othonos A 2011 *Nanoscale Research Latters* **6** 262

[Zhong03] Zhong Z; Qian F; Wang D; Lieber C M 2003 *Nano Letters* **3** 343

[Zhou12] Zhou X; Chesin J; Crawford S; Silvija Gradecak 2012 *Nanotechnology* **23** 285603

Chapitre 3

Croissance de nanofils de GaAs

3.1. Introduction

Les nanofils III-V (Ga, In) - (As, P), de par leurs propriétés remarquables, grande mobilité électronique et gap direct, ont rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique. Les nanofils de GaAs sont d'excellents candidats pour réaliser des intégrations tridimensionnelles de dispositifs de transport électronique [Park08], des diodes électroluminescentes [Tomioka10], des diodes Laser [Hua09] ou des cellules photovoltaïques [Czaban09 ; Ren11 ; Colombo11].

Contrairement à leur structure la plus stable en massif qui est zinc blende (ZB), les nanofils GaAs et autres semiconducteurs III-V (InAs, InP) adoptent une structure wurtzite (WZ) et présentent des instabilités : des fautes d'empilement wurtzite/zinc blende sur la longueur des nanofils [Larsson07 ; Plante08 ; Patriache08 ; Dheeraj08 ; Moewe08 ; shtrikman09 ; Caroff09]. Dans le cas du GaAs massif, la différence d'énergie de cohésion entre la structure zinc blende et wurtzite est de 24 meV/paire [Yeh92 ; Cirlin10]. Pour surmonter cette différence et obtenir du GaAs massif de structure wurtzite, il faut appliquer une forte pression de l'ordre de plusieurs dizaines de GPa [McMahon05]. En géométrie de type nanofil, la contribution du volume à l'enthalpie de formation est compensée par le gain en énergie de surface. En plus de ce facteur de stabilité morphologique intrinsèque, les conditions de nucléation [Cirlin10], puis les paramètres de croissance (sursaturation de la phase gazeuse/sursaturation dans la goutte catalytique) et enfin la stabilité ou l'instabilité des conditions de croissance semblent jouer également un rôle sur la structure des nanofils, sur les changements de structure et sur la densité de défauts introduits en cours de croissance.

Il a été montré que l'existence de fautes d'empilement affectent considérablement les propriétés optiques et électroniques des nanofils [Bao08 ; Pemasiri09 ; Woo08]. En effet, les structures de bande de la phase zinc blende et de la phase wurtzite sont différentes [Zanolli07 ; Cahangirov09 ; Maharjan09 ; Belabbes12]. Le contrôle de la structure et de la qualité cristallographique est donc actuellement l'un des défis majeurs de la synthèse des nanofils semiconducteurs III-V.

Dans ce chapitre, nous développons la croissance de nanofils GaAs par HVPE assistée par catalyseur d'or. L'or mouille la surface du substrat GaAs pour former des gouttes Au-Ga liquides. Le procédé par suite est de type VLS. La propriété la plus caractéristique du procédé HVPE est la grande vitesse de condensation due à l'utilisation des précurseurs chlorés GaCl dont la fréquence de déchloruration est élevée. On s'attend donc à des vitesses de croissance des nanofils (décomposition rapide des précurseurs gazeux et solidification à l'interface liquide-solide) élevées. Il va être intéressant de comparer les caractéristiques morphologiques (forme et structure cristallographique) des nanofils synthétisés par VLS-HVPE et celles des nanofils obtenus par MOVPE. Après avoir établi un état de

l'art pertinent de la croissance de nanofils de GaAs par les procédés MOVPE et MBE, nous présentons en deuxième partie de ce chapitre 3 les résultats expérimentaux de la croissance de nanofils de GaAs par VLS-HVPE et leurs caractérisations. Nous terminons par une discussion sur les mécanismes de croissance mis en jeu en environnement VLS-HVPE pour le matériau GaAs.

3.2. Structure cristalline des nanofils de GaAs

L'arséniure de gallium présente une structure cubique lorsqu'il cristallise en couche plane, contrairement au GaN qui cristallise préférentiellement selon la structure wurtzite. Cependant, différentes structures cristallographiques sont observées en cas de synthèse de nanofils de GaAs.
Plusieurs études ont montré que les nanofils de GaAs obtenus par MBE et MOVPE pouvaient adopter soit la structure zinc blende à maille cubique à face centrée, soit la structure wurtzite à maille hexagonale. Comme le montre la figure 3.1, les structures zinc blende et wurtzite sont constituées par un empilement de bicouches dans la direction $\langle 111 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$, respectivement. Chaque bicouche (A, B et C) est composée de deux atomes du groupe III et groupe V. Du point de vue cristallographique ces deux structures sont équivalentes mais empilées selon deux séquences différentes. La structure zinc blende (dans la direction $\langle 111 \rangle$) est formée par la superposition de séquences ABCABC et la wurtzite par la succession de bicouches ABABAB.
La différence énergétique entre ces deux structures résulte de la différence de distance du troisième atome voisin le plus proche, qui est plus courte dans la structure wurtzite. Dans le cas de la croissance VLS, le nanofil est censé croître couche par couche à l'interface entre la goutte et le substrat (puis le nanofil), donc un faible changement dans l'empilement des séquences dans la direction de croissance conduit à un changement entre les structures zinc blende et wurtzite.

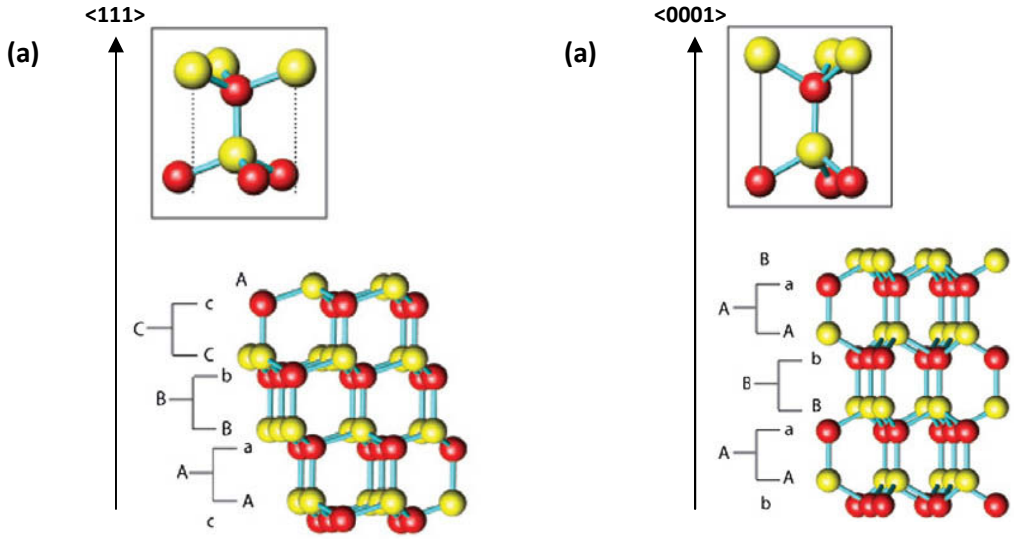


FIGURE 3.1 - Les deux structures cristallines observées dans les nanofils semiconducteurs III-V. (a) La structure zinc blende est représentée par des empilements ABCABC le long de la direction $\langle 111 \rangle$ *et (b) la structure wurtzite est représentée par des empilements ABAB le long de la direction* $\langle 0001 \rangle$ *[Dick10].*

3.3. Etat de l'art

Contrairement aux nanofils nitrures, les études théoriques sur les matériaux III-V sont plus avancées. Les méthodes les plus répandues pour la synthèse des nanofils de GaAs sont bien entendu la MOVPE et la MBE. Les nanofils sont réalisés via deux procédés : par croissance sélective (SAG) ou par croissance assistée par catalyseur VLS, voire VSS. La littérature est trop dense pour établir un état de l'art exhaustif dans un chapitre de thèse. Nous nous limiterons donc à présenter les groupes majeurs et les résultats les plus pertinents de la croissance de nanofils de GaAs en deux temps : la croissance assistée catalytique et la croissance sélective sur substrat masqué.

3.3.1. Croissance avec catalyseur

3.3.1.1. Procédé MOVPE

L'observation d'objets de GaAs à géométrie filaire a été publiée pour la première fois en 1990 quand Fujii [Fujii90] et Hiruma [Hiruma91] obtiennent des aiguilles de GaAs pendant une expérience de croissance en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (MOVPE). Depuis, plusieurs équipes se sont intéressées à la croissance de micro- et nanofils de GaAs par la technique MOVPE. Parmi les travaux les plus importants depuis l'émergence de ce sujet ceux du ''Nanometer Structure

Consortium'' de l'Université de Lund sont les plus connus. Le groupe de Lund a stabilisé la croissance de nanofils de GaAs sur substrat GaAs $(111)_B$ à des températures entre 350 - 550 °C en utilisant des colloïdes d'or comme catalyseur [Dick05 ; Johansson06 ; Dick10 ; Lehmann12]. Ils ont montré que l'énergie d'activation pour la croissance des nanofils assistée par les gouttes d'or et celle de la croissance de couches de GaAs est environ la même (67 $kJ.mol^{-1}$). Les auteurs supposent que la goutte n'est pas un catalyseur mais agit en réservoir accumulant la matière première nécessaire à la croissance [Johansson06].

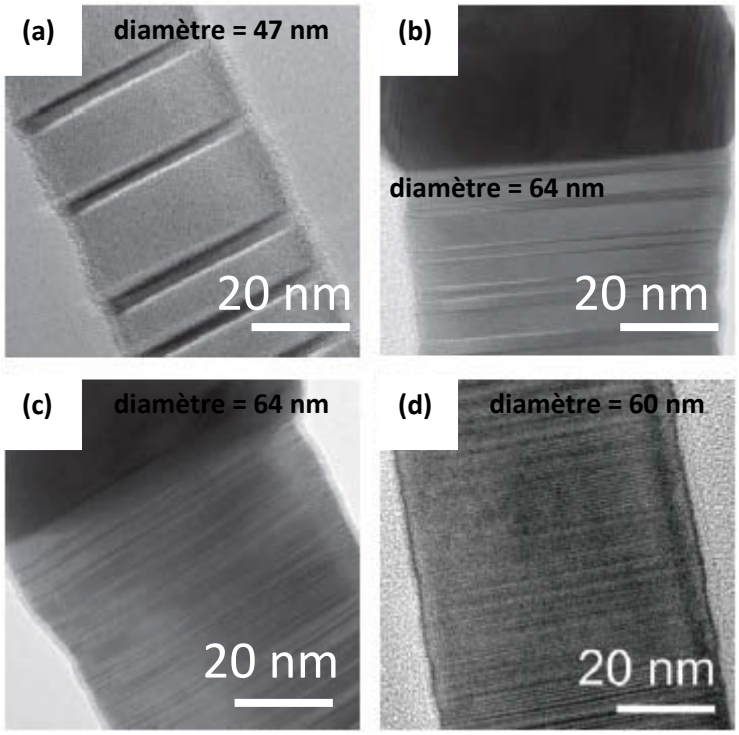


FIGURE 3.2 - Images TEM de nanofils de GaAs synthétisés par VLS-MOVPE sur substrats GaAs $(111)_B$ à différentes températures de croissance (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C et (d) 550 °C [Dick10].

L'étude de la structure cristalline par HRTEM a montré que les nanofils de diamètre supérieur à 50 nm obtenus à basse température sont de structure zinc blende mais contiennent des macles (Fig.3.2a). Lorsque la température de croissance augmente à 450 °C, la densité des macles diminue et les fautes d'empilement (formation de segments de structure wurtzite) augmentent (Fig.3.2 (b) et (c)). A haute température de croissance (550 °C), les nanofils sont majoritairement wurtzite (Fig.3.2 (d)).

Le groupe du ''Department of Electronic Materials Engineering'' du l'Université Nationale d'Australie a aussi contribué de manière importante au développement de la croissance de nanofils de GaAs par

la technique MOVPE. Les nanofils de GaAs ont été synthétisés sur substrat GaAs $(111)_B$ en utilisant des colloïdes d'or entre 375 - 500 °C. En étudiant les propriétés structurales des nanofils de diamètre supérieur à 50 nm obtenus à différentes températures, ils ont observé que la diminution de la température de croissance diminue la densité de macles dans les nanofils de structure zinc blende [Joyce 07; Joyce11], en contradiction avec le résultat de Dick [Dick10]. Ceci sera discuté plus loin dans le manuscrit.

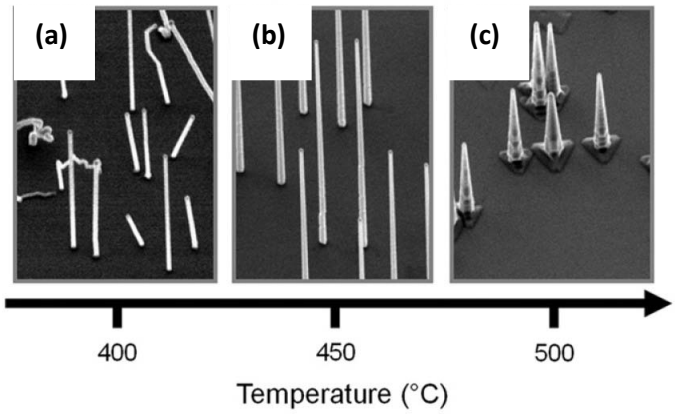


FIGURE 3.3 - Images MEB de nanofils de GaAs obtenus par VLS-MOVPE sur substrats GaAs $(111)_B$ à différentes températures de croissance (a) 400 °C, (b) 450 °C et (c) 500 °C [Joyce11].

La figure 3.3 montre l'effet de la température sur la morphologie des nanofils obtenus. L'augmentation de la température de croissance (> 450 °C), augmente la vitesse de croissance radiale des nanofils, ainsi que celle de la couche 2D, et diminue la vitesse de croissance axiale des nanofils. Par conséquent, les nanofils adoptent une forme d'aiguille. La croissance des nanofils sous une forme d'aiguille n'est pas souhaitable pour des applications en optoélectronique, tel que les lasers, où un diamètre uniforme le long du nanofil est nécessaire. A basse température (< 450 °C), les nanofils sont coudés (Fig.3.4 (a)). Pour obtenir des nanofils sans coude et sans macle, les auteurs ont joué sur la température pendant la croissance.

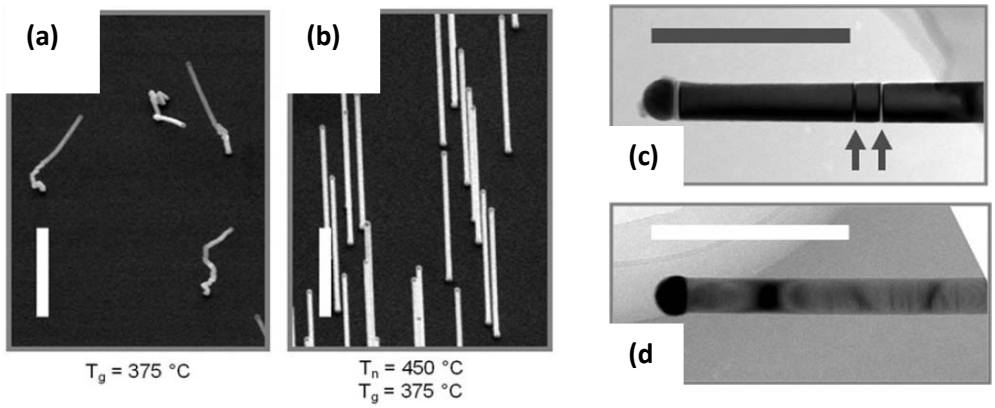


FIGURE 3.4 - Images MEB de nanofils de GaAs obtenus (a) en une seule étape de croissance T = 375 °C et (b) en deux étapes de croissance : la nucléation à T = 450 °C et la croissance à T = 375 °C. (c) Image TEM d'un nanofil obtenu en une seule étape de croissance à T = 450 °C, qui montre des macles et (b) Image TEM d'un nanofil obtenu en deux étapes, ne présentant pas de défauts de macle. D'après [Joyce07, Joyce11].

Tout d'abord, ils nucléent le nanofil à une température de 450 °C, pendant 1 minute. Puis, la température est rapidement diminuée à 375 °C pendant le reste de la croissance. Les figures 3.4 (a) et (b) montrent la comparaison entre les nanofils obtenus pour une et pour deux températures de croissance. Les figures TEM (Fig.3.4 (c) et (d)) montrent que les nanofils obtenus par la procédure simple à une température de croissance de 375 °C, contiennent des macles. Alors que les nanofils obtenus à deux températures de croissance, ne présentent aucun défaut de macle.

Les mêmes auteurs ont réalisé une autre étude afin de réduire la densité des macles et améliorer la morphologie des nanofils. Ils ont observé que l'augmentation des flux de l'élément III et V simultanément ou l'augmentation du flux de l'élément V (augmentation du rapport V/III) diminuaient la densité de macles et réduisaient l'apparition de la forme en aiguille des nanofils [Joyce09]. En VLS MOVPE la croissance axiale est limitée par le transfert de masse. Une augmentation des flux précurseurs (TMGa, AsH_3) augmente la croissance axiale et radiale, ce qui tend à donner une forme d'aiguille aux nanofils. Comme la croissance est limitée essentiellement par la diffusion des ad-espèces en surface du substrat, les nanofils peuvent recevoir plus de précurseurs à leur base qu'à leur sommet [Dick06]. Dans l'étude reportée par Joyce et al. en 2009 [Joyce09], les auteurs ont montré que la croissance radiale des nanofils est cinétiquement limitée, et ils deviennent moins sensibles aux flux précurseurs lorsque les débits de ceux-ci augmentent.

D'autres groupes se sont intéressés au développement de la croissance de nanofils de GaAs sur substrat de silicium [Bao08 ; Huang10 ; Breuer11]. Bao et al. [Bao08] du ''Department of Electrical

and Computer Engineering'' de l'Université de Californie San Diego ont synthétisé des nanofils de GaAs sur substrat Si(111) par la technique MOVPE. La température de croissance est comprise entre 388 et 488 °C. La croissance des nanofils verticaux a été observée seulement pour des températures entre 417 et 455 °C. Les nanofils obtenus dans cet intervalle de température adoptent une forme d'aiguille.

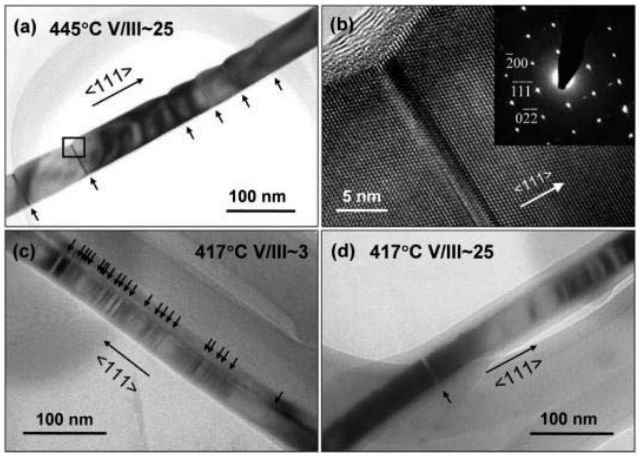


FIGURE 3.5 - Images TEM et HRTEM de nanofils de GaAs obtenus par VLS-MOVPE sur substrat Si(111) à différentes températures et rapports V/III. (a) T = 445 °C et V/III ~ 25, (b) image HRTEM de la région marquée par un rectangle, (c) T = 417 °C et V/III ~ 3 et (d) T = 417 °C et V/III ~ 25 [Bao08].

Les analyses TEM et HRTEM montrent des macles et des fautes d'empilement le long des nanofils (Fig.3.5 (a) - (d)).

Banerjee et al. font état en 2006 de nanofils de GaAs synthétisés par VLS-MOVPE, de diamètre compris entre 10 et 40 nm [Banerjee06]. Ces nanofils présentent des variations locales de structure cubique/wurtzite, dues à de grandes densités de macles dans les nanofils. Les résultats les plus remarquables ont été publiés par Ren et al. [Ren11a] qui ont synthétisé par MOVPE assistée par catalyseur or des nanofils de GaAs de diamètre 24 nm à 36 µm/h sur substrat GaAs$(111)_B$, pour une température de croissance de 464°C et un rapport V/III=70. Les nanofils sont de structure zinc blende, sans faute d'empilement sur 4 µm de longueur.

En résumé, il est acquis que les nanofils synthétisés par MOVPE assistée par catalyseur sont, pour des diamètres supérieurs à 40 nm, de structure cubique, de longueur moyenne de 5 µm pour des temps de procédé raisonnables, de morphologie en forme d'aiguille pour la majorité des résultats présentés dans la littérature, avec des densités de dislocations, de macles ou de fautes d'empilement variables. Les nanofils de diamètre inférieur à 30 nm présentent une structure cubique ou une structure wurtzite, avec pour certains des variations wurtzite/zinc-blende le long des nanofils. Le groupe de Ren et al. possèderait le record de diamètre (24 nm) en structure cubique pour le procédé de synthèse MOVPE. Les procédures expérimentales mises en oeuvre pour réduire les défauts structuraux montrent qu'augmenter la température de croissance aurait un effet bénéfique sur l'homogénéité structurale des fils, au détriment de la morphologie (effet d'aiguille plus prononcé). Il a été montré qu'augmenter la sursaturation de la phase vapeur et travailler à vitesse de croissance plus élevée pouvait améliorer la qualité cristalline des nanofils [Joyce09]. Il est certain que les paramètres expérimentaux de température et de composition de la phase vapeur jouent un rôle, mais la littérature relative à la MOVPE ne permet pas de tirer un sens de variation commun. Un même groupe arrive à des conclusions opposées (groupe de Jagadish, Joyce et al.) entre les premières études et les études actuelles. Concluons pour l'instant que la forme en aiguille des nanofils peut être attribuée à une compétition entre une croissance radiale et axiale des nanofils, et que le fait qu'aucune tendance claire ne puisse être tirée entre les groupes MOVPE quant aux effets des paramètres de croissance sur la qualité cristallographique des nanofils, peut être attribué à l'importance des conditions locales propres à chaque bâti MOVPE, voire à des instabilités de ces conditions pendant le run de croissance.

3.3.1.2. Procédé MBE

Les travaux de recherche menés au ''Laboratoire de Photonique et Nanostructures'' (LPN) ont fortement contribué au développement de la croissance de nanofils de GaAs par MBE. Ils ont montré que la croissance de nanofils de GaAs par VLS-MBE est seulement possible à des températures de croissance comprises entre 420 et 620 °C [Harmand07]. Les nanofils obtenus dans cet intervalle de température présentent des fautes d'empilement [Glas07].

Le groupe du LPN propose un modèle de croissance adapté aux mécanismes mis en jeu lors de la croissance des nanofils de GaAs par VLS-MBE (voir chapitre 1) [Dubrovskii08]. Ce modèle a permis de valider les observations expérimentales de la croissance par VLS-MBE : (i) la croissance des nanofils par le mécanisme VLS n'est possible que dans un intervalle de température bien limité, (ii) la morphologie des nanofils obtenus dépend fortement de la température.

Plante et al. [Plante06 ; Plante08] ont aussi démontré la croissance de nanofils de GaAs par VLS-MBE à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Ils ont observé que la morphologie et la structure des nanofils dépendent fortement de la température de croissance et du rapport V/III. A des températures de croissance entre 400 et 500 °C, les nanofils obtenus ont une forme d'aiguille avec une grande densité de fautes d'empilement. A haute température de croissance de 600 °C, la densité, la morphologie et la structure des nanofils deviennent plus sensibles au rapport V/III. Un fort flux de l'élément V et un faible flux d'élément III ont conduit à la diminution de la forme en aiguille des nanofils. Un résultat important : ils observent une même tendance que Dick [Dick11] pour la croissance des nanofils de GaAs par VLS-MOVPE, l'augmentation de la température de croissance conduit à la diminution des fautes d'empilement et les nanofils obtenus de diamètres de 20 - 70 nm sont majoritairement de structure wurtzite (Fig.3.6 (a) et (b)).

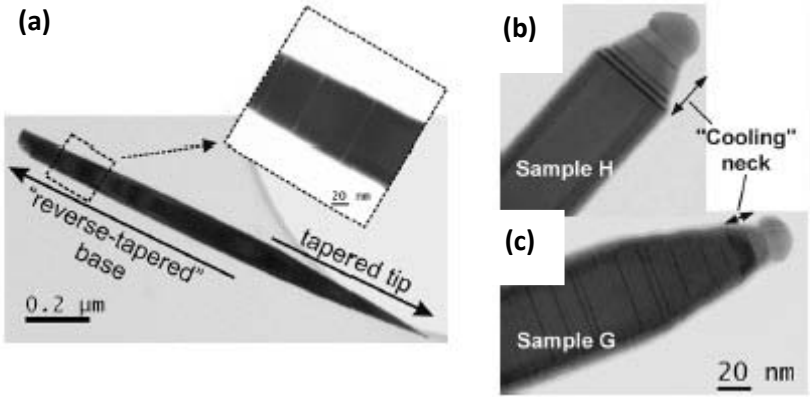


FIGURE 3.6 - Images TEM des nanofils de GaAs obtenus par VLS-MBE sur substrat GaAs $(111)_B$ (a) à une température de 400 °C et (b) à une température de 600 °C et un rapport V/III = 2,3 [Plante08].

Récemment, Dubrovskii et al. [Dubrovskii09] ont démontré que l'augmentation de la température de croissance en VLS-MBE favorise la formation de nanofils de structure zinc blende.

D'autres groupes montrent la possibilité de faire croître des nanofils de GaAs en utilisant des gouttes de gallium. Fontcuberta et al. [Foncuberta08 ; Spirkoska09] de l'EPFL (Lausanne, Suisse) obtiennent des nanofils de GaAs sur substrats GaAs (001) et $(111)_B$ couverts avec une couche de SiO_2 à une température élevée de 630 °C. Cette étude démontre l'effet du flux d'arsenic sur la structure des nanofils : la structure zinc blende a été obtenue uniquement à fort flux d'arsenic (Fig.3.7). Ils pensent que la pression de la phase vapeur affecte considérablement les barrières d'énergie de formation des germes 2D à l'interface entre la goutte et le nanofil, donc une sursaturation élevée favorise la

formation de germes de type zinc blende. Ces observations sont en contradiction avec le modèle de Glas [Glas07] dans le cas de la croissance de nanofils de GaAs par VLS-MBE en utilisant l'or comme catalyseur. Glas a montré qu'une sursaturation élevée favorise la formation de germes de type wurtzite.

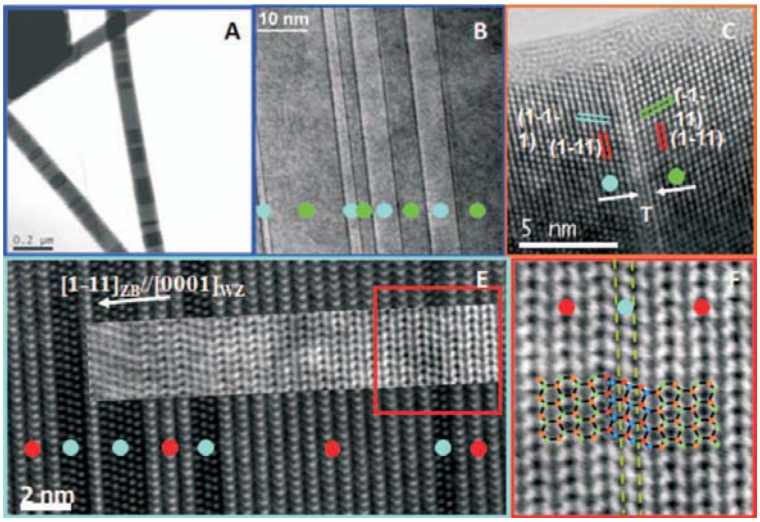


FIGURE 3.7 - Images TEM et HRTEM de nanofils de GaAs obtenus par VLS-MBE en utilisant des gouttes de gallium sur substrat SiO2/GaAs $(111)_B$ *. Les cercles bleus et verts indiquent la structure zinc blende et les cercles rouges la structure wurtzite. (a) - (c) Images TEM et HRTEM de nanofils obtenus avec un flux d'arsenic de 3,5.10*$^{-6}$ *mbar qui montrent que les nanofils sont de structure zinc blende mais présentent une grande densité de macles. (e) et (f) Images HRTEM d'un nanofil obtenu après la diminution du flux d'arsenic à 8,8.10*$^{-7}$ *mbar, le nanofil contient des fautes d'empilement [Spirkoska08].*

3.3.2. Croissance sélective

3.3.2.1. Procédé MOVPE

Les travaux de recherche du ''Research Center for Integrated Quantum Electronics'' de l'Université d'Hokkaido (Sapporo, Japon) publiés dans les articles [Motohisa04 ; Noborisaka05 ; Hiruma11] concernent la croissance de nanofils de GaAs sur substrat GaAs $(111)_B$ par épitaxie sélective par MOVPE. Les substrats ont été masqués par un film de SiO_2 contenant des trous de 50 - 200 nm de diamètre réalisés par lithographie. La température de croissance est de 750 °C. Les nanofils obtenus sont délimités par six faces de type $\{110\}$ sur les flancs et un plan $\{111\}_B$ au sommet

(Fig.3.8 (a)). Les images HRTEM montrent que les nanofils de 50 nm de diamètre contiennent des fautes d'empilement de structure wurtzite/zinc blende (Fig.3.8 (b)).

Récemment, le même groupe a réussi à faire croître des nanofils de GaAs sur substrat silicium (111) masqués par SiO_2 [Tomioka09, Tomioka10]. Les fils ont été obtenus à une température de 750 °C. La figure 3.8 (c) montre que les nanofils de 30 nm de diamètre sont hexagonaux délimités par six faces de type $\{110\}$ et un plan $\{111\}_B$ au sommet. Les fils présentent des fautes d'empilements de structures wurtzite/zinc blende (Fig.3.8 (d)).

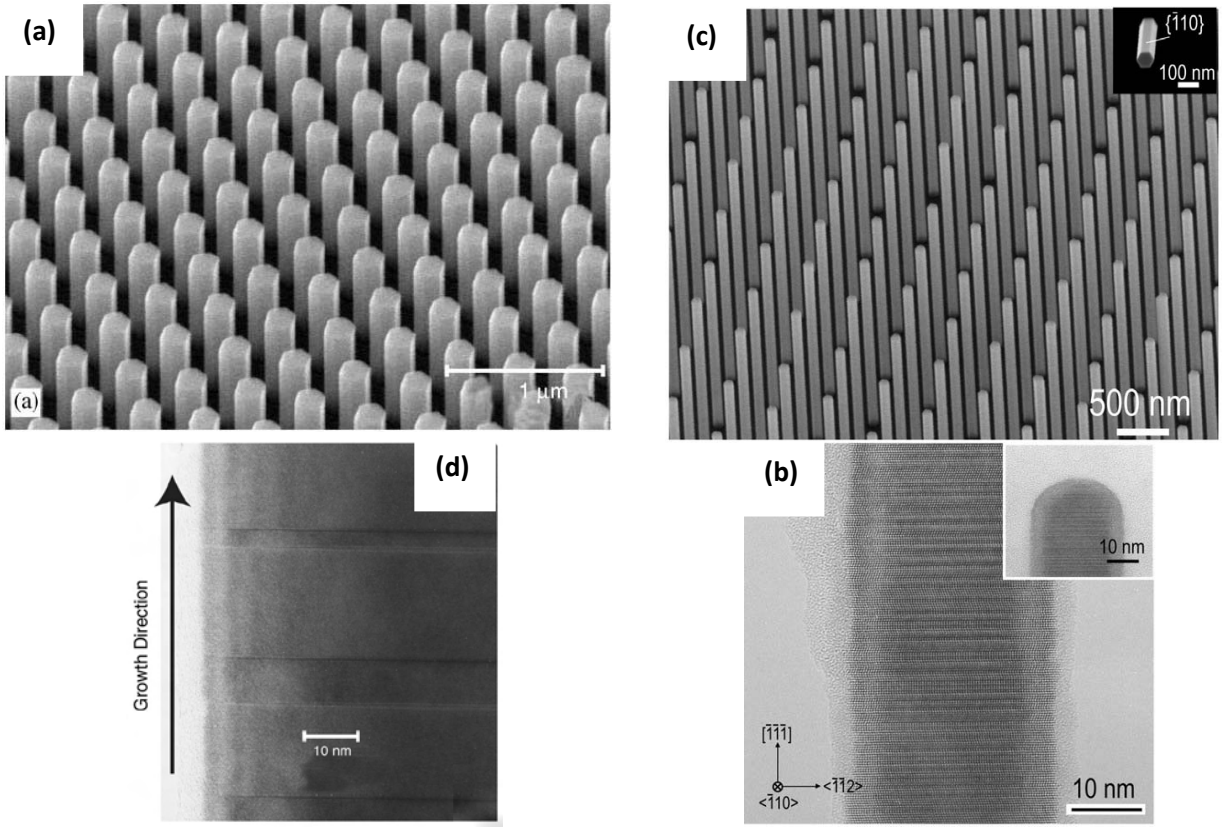


FIGURE 3.8 - (a) et (c) Images MEB de nanofils de GaAs obtenus par VLS-MOVPE en utilisant un masque de SiO_2 sur substrats Si (111) et GaAs $(111)_B$, respectivement. (b) et (d) Images TEM d'un nanofil de GaAs obtenu sur substrats Si (111) et GaAs $(111)_B$, respectivement [Motohisa04 ; Tomioka09].

3.3.2.2. Procédé MBE

Bauer et al. [Bauer10] du "Institute for Experimental and Applied Physics" (Regensbourg, Allemagne) et Plissard et al. [Plissard10] de l'"Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie IEMN" (Lille, France) déposent du SiO_2 sur du GaAs$(111)_B$ pour les premiers et sur Si(111) pour les seconds, puis gravent par lithographie un réseau de trous afin de contrôler la position des nanofils (Fig.3.9 (a) et (c)). Dans les deux études, les nanofils ayant des diamètres compris entre 45 et 150 nm présentent des fautes d'empilement de structures wurtzite/zinc blende (Fig.3.9 (b) et (d)).

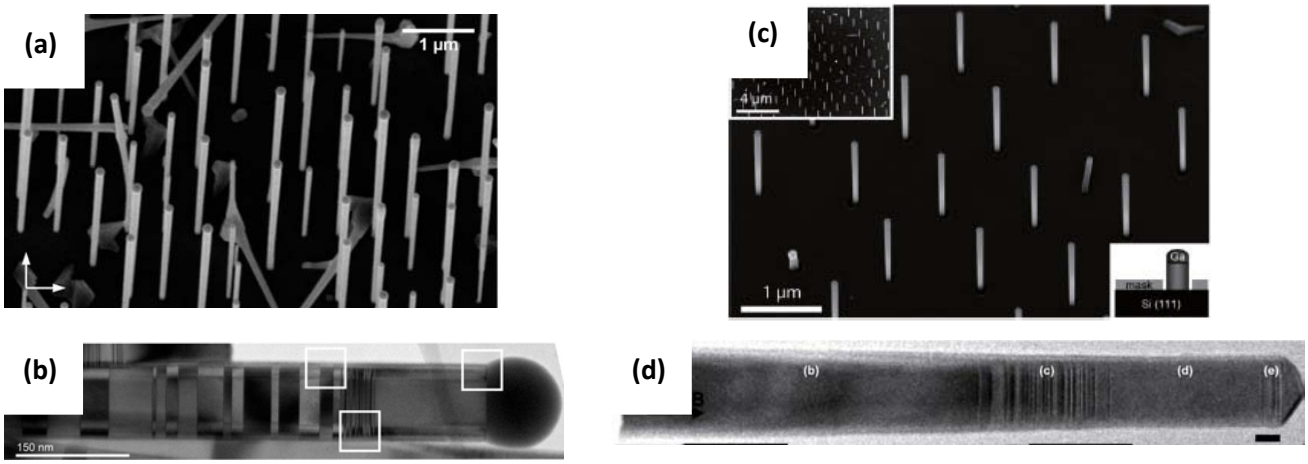


FIGURE 3.9 (a) et (c) Images MEB des nanofils de GaAs obtenus par SAG-MBE en utilisant un masque de SiO_2 sur substrat GaAs$(111)_B$ et Si(111), respectivement. (b) et (d) Images TEM d'un nanofil de GaAs obtenu sur substrat GaAs$(111)_B$ et Si(111), respectivement [Bauer10 ; Plissard10].

Ces travaux (MOVPE ou MBE) sont remarquables au regard de la maîtrise de la densité des nanofils et de leur ordre ou localisation en surface des substrats. Une telle organisation contrôlée des nanofils ne peut être obtenue qu'à partir d'une technique de masquage qui induit une localisation précise des objets synthétisés par épitaxie sélective. Cette procédure trouve ses limites lorsque le diamètre des trous dans le masque diélectrique doit être inférieur à 30 nm. Les nanofils les plus fins sont donc produits par croissance assistée VLS où le diamètre de la goutte catalytique, qui peut être de l'ordre de 10 nm, détermine le diamètre du nanofil. Cependant, sans contrôle précis de la position des nanofils.

Quelle que soit la technique utilisée, les nanofils obtenus présentent des macles et des fautes d'empilement. La structure cristalline des nanofils dépend fortement des conditions de croissance. Dans la suite nous allons montrer les effets qui sont à l'origine de l'instabilité de la structure dans les nanofils GaAs.

3.3.3. Structure et formation des fautes d'empilement dans les nanofils de GaAs

Plusieurs hypothèses sont proposées afin d'anticiper la structure adoptée par les nanofils de GaAs et d'expliquer l'origine de la formation des fautes d'empilement dans les nanofils. Elles sont basées sur les propriétés d'énergie intrinsèques, les conditions de nucléation et de sursaturation pendant la croissance, ou encore de la structure de la goutte catalytique.

Considérations énergétiques

L'énergie de surface joue un rôle crucial dans la stabilité des nanofils. Le grand rapport surface/volume, d'autant plus grand que le diamètre du nanofil est petit, est responsable de la formation de la phase wurtzite d'énergie de surface plus faible que la phase zinc blende, phase wurtzite observée presque systématiquement pour des diamètres inférieurs à 20 nm [Moewe08].

Cahangirov et Ciraci [Cahangirov09] ont calculé les énergies de cohésion des nanofils de très faible diamètre : de structure zinc blende avec des facettes $\{\bar{1}10\}$ et $\{1\bar{1}2\}$, et de structure wurtzite avec des facettes $\{1\bar{1}00\}$ et $\{11\bar{2}0\}$. Ils déterminent que l'énergie de cohésion de la structure wurtzite est plus élevée, en particulier de la facette {1-100}. Akiyama et al. [Akiyama06] ont comparé l'énergie des facettes $\{1\bar{1}00\}$ de la structure wurtzite et $\{110\}$ de la structure zinc blende. Ils ont montré que les nanofils de la structure wurtzite ont une énergie plus faible, cette énergie de surface est prédominante pour des diamètres inférieurs à 11,2 nm. La structure wurtzite affiche des surfaces avec un plus petit nombre de liaisons pendantes que la structure cubique sur les flancs des nanofils, résultant en un gain d'énergie de surface de 25% pour une transition directe $\left(2\bar{1}\bar{1}\right)$ ZB vers $\left(1\bar{1}00\right)$ WZ, ou encore de 13% pour une transition indirecte (avec rotation de 30°) $\left(2\bar{1}\bar{1}\right)$ ZB vers $\left(11\bar{2}0\right)$ WZ [Cirlin10].

Shtrikman et al. [Shtrikman09] ont vérifié expérimentalement l'effet du diamètre sur la structure des nanofils de GaAs obtenus par VLS-MBE. La figure montre 3.10 (a) la variation de l'énergie libre de la structure wurtzite et de la structure zinc blende pour un nanofil GaAs. La structure wurtzite est plus stable lorsque le diamètre des nanofils de GaAs est faible (Fig.3.10 (b)).

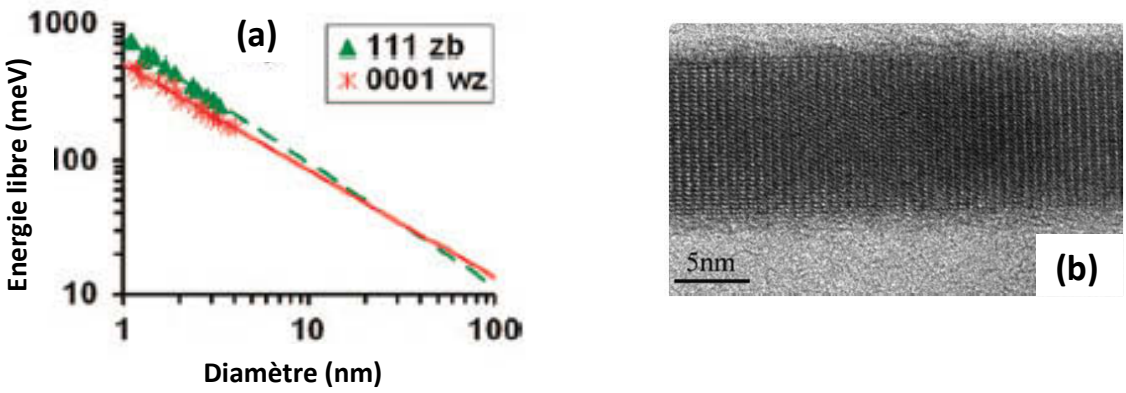


FIGURE 3.10 (a) Energie libre par paire atomique des nanofils de GaAs en fonction de leur diamètre. Image TEM d'un nanofil de GaAs de 13 nm de diamètre de structure wurtzite [Shtrikman09].

Conditions expérimentales de nucléation et de sursaturation

Glas et al. [Glas07] ont développé un modèle théorique basé sur la théorie classique de nucléation pour expliquer leurs résultats expérimentaux. Les observations TEM sur un nanofil obtenu par VLS-MBE à un temps de croissance très court montrent qu'au début de la croissance, le GaAs forme une pyramide de structure zinc blende, puis au dessus d'une certaine hauteur critique, le nanofil change de morphologie et de structure pour donner une colonne de GaAs de structure wurtzite (Fig.3.11 (a)). La sursaturation contribue à cette variation de structure. En effet, le remplissage de la goutte par les atomes du gallium et probablement de l'arsenic, n'est pas instantané. Donc la structure zinc blende est formée quand la sursaturation en Ga est faible. L'augmentation des atomes dans la goutte augmente la sursaturation et favoriserait la formation de la structure wurtzite. Les auteurs déduisent que la sursaturation est un paramètre clé pour contrôler la structure dans les nanofils.

Ils ont également montré que la ligne triple constitue un lieu privilégié pour la nucléation. La formation de la structure cristalline wurtzite ou zinc blende dépend de l'endroit où le germe va nucléer. La structure zinc blende est favorisée si le germe se forme au centre de la goutte, c'est-à-dire lorsqu'il est complètement entouré par la goutte liquide (Fig.3.11 (b)). En revanche, si le germe se forme à la ligne de phase triple en bord de la goutte (Fig.3.11 (c)), c'est-à-dire lorsqu'une partie de surface latérale de germe est entourée par la phase vapeur, la structure wurtzite est favorisée.

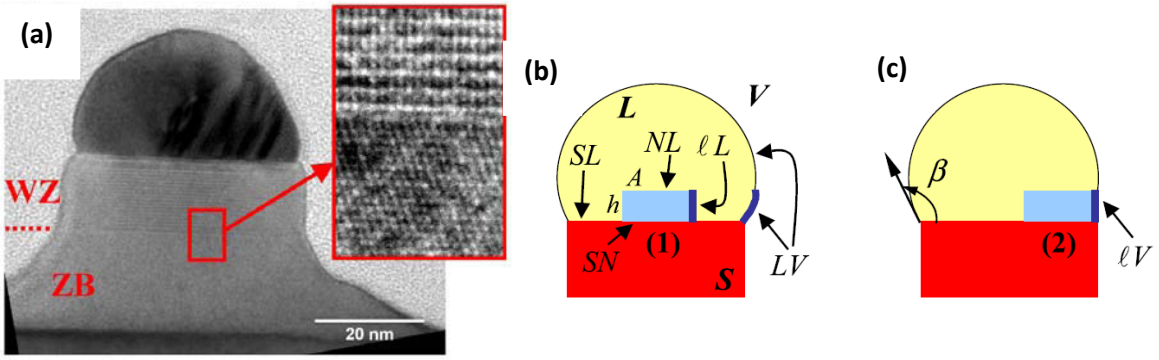


FIGURE 3.11 - (a) Image TEM d'un nanofil de GaAs obtenu par VLS-MBE. (b) et (c) Schémas montrant la formation d'un germe à l'interface entre la goutte et le nanofil, soit au centre soit au bord de la goutte à la ligne de phase triple [Glas07].

Ces conclusions ont été appuyées expérimentalement par un autre groupe (Shtrikman et al. [Shtrikman09a]). Les auteurs ont proposé deux approches pour réduire la sursaturation dans la goutte. La première approche consiste à déposer une couche épaisse d'or sur substrat GaAs $(111)_B$, puis de la recuire, afin d'obtenir des gouttes d'Au de deux types : des petites gouttes (~30 et 50 nm de diamètre) en faible densité formées parmi des gouttes larges (~100-200 nm de diamètre) en densité supérieure. Les atomes de gallium qui arrivent sur la surface du substrat sont plus probablement absorbés par les gouttes larges, conduisant à la réduction de la sursaturation dans les gouttes de petits diamètres. La deuxième approche est d'utiliser un substrat GaAs $(311)_B$, qui est composé de plusieurs marches atomiques courtes. Les atomes de gallium sur la surface sont plus probablement pris au piège par les bords des marches atomiques avant d'atteindre les gouttes, ce qui conduit à la réduction de la sursaturation. Les deux approches ont conduit à la formation des nanofils de diamètre entre 30 – 200 nm de structure zinc blende.

Dans la littérature, la sursaturation représente soit la sursaturation de la goutte liquide soit celle de la phase vapeur, enfin soit en élément Ga, soit en élément As, donc il faut l'interpréter avec prudence. Les résultats de recherche du "Key Laboratory of Information and Optical Communications" (Beijing, Chine) [Ren11a] sur la croissance des nanofils GaAs par VLS-MOVPE sont en contradiction avec le modèle de Glas [Glas07]. Les auteurs ont observé que l'augmentation de la sursaturation de la phase vapeur augmente la sursaturation dans la goutte et conduit à la croissance des nanofils avec une vitesse élevée de 38 µm/h, sans faute d'empilement, et de structure zinc blende.

Ces auteurs ne sont pas les premiers à observer ce phénomène. Dans une étude réalisée par Joyce et al. [Joyce09], lorsqu'ils ont tenté en procédé MOVPE d'augmenter les flux des précurseurs de croissance (la sursaturation dans la phase vapeur) dans l'idée d'augmenter la vitesse de croissance des nanofils de GaAs et InAs, ils ont observé qu'une augmentation de la sursaturation diminuait fortement la densité des fautes d'empilement. Encore, Spirkoska et al. [Spirkoska09] ont observé que l'augmentation de la sursaturation en MBE en utilisant des gouttes de gallium favorisait la structure zinc blende.

Structure de la goutte catalytique

Les travaux de recherche publiés récemment dans les articles [Han11 ; Han11a], décrivent l'influence de la structure de la phase de la goutte catalytique. Les nanofils ont été obtenus par la technique CVD (dans un réacteur à murs froids, du GaAs en poudre a été chauffé pour obtenir du Ga et As) en utilisant le Ni comme catalyseur à 600 °C. Les nanofils présentent un diamètre moyen de 21 nm et une longueur de ~ 10 µm. Ils ont observé que les gouttes cubiques NiGa conduisent à la croissance de nanofils de structure zinc blende et les gouttes hexagonales Ni_2Ga_3 conduisent à la croissance de nanofils wurtzite sur un même substrat.

En résumé, les nanofils de GaAs de diamètre égal ou inférieur à 10 nm sont supposés cristalliser préférentiellement en structure wurtzite. Pour des diamètres légèrement supérieurs, les conditions de croissance, sans tendance vraiment claire sur les conditions de sursaturation qui il est vrai sont difficiles à comparer entre les procédés VPE et la MBE, et la structure de la goutte catalytique jouent un rôle important. Au paragraphe suivant, nous présentons les travaux de croissance de nanofils de GaAs par HVPE assistée catalytiquement par gouttes d'or. Il va être intéressant de comparer les résultats obtenus par le procédé HVPE avec le procédé VPE aux organométalliques. Les principales différences entre les deux techniques sont : une température de croissance HVPE élevée (plus de 700°C) afin de pouvoir bénéficier de fréquences élevées de décomposition des précurseurs gazeux, par suite une forte vitesse de croissance attendue. Quelles seront les propriétés structurales des nanofils en fonction de leur diamètre dans de telles conditions ? Quelle sera la densité de défauts ?

3.4. Croissance de nanofils de GaAs par VLS-HVPE

Au début de ma thèse, la croissance de nanofils de GaAs était maitrisée pour des diamètres supérieurs à 100 nm [Ramdani10]. Un des objectifs majeur de cette partie expérimentale est la démonstration de la croissance de nanofils de diamètres très faibles.

Nous présentons l'étude expérimentale de la croissance de nanofils de GaAs en deux temps : i) synthèse de nanofils de gros diamètre (entre 50 nm et 200 nm), ii) synthèse de nanofils de diamètre inférieur à 40 nm et record de diamètre. Les gouttes catalytiques AuGa sont obtenues à partir d'un procédé de recuit d'une couche d'Au déposée préalablement sous ultravide à froid, procédé décrit au paragraphe suivant.

3.4.1. Autostructuration de la surface Au/Ga du substrat avant croissance

Les expériences ont été effectuées sur des substrats GaAs (001) désorientés de 4° vers $(\bar{1}10)$ dans le réacteur HVPE de configuration trois pouces dédié à la croissance des composés semiconducteurs (Ga, In) - (As, P). Sur les substrats, nous avons déposé dans un premier temps une submonocouche d'or de ~ 1 Å (~ 2/5 monocouche) dans une chambre d'évaporation sous ultravide (pour la calibration de la source voir Annexe B). Les substrats ont été ensuite introduits dans le réacteur HVPE où ils ont été portés à la température de croissance de 715 °C sous une atmosphère sous-saturée en arsine afin de favoriser le mouillage de l'Au avec le Ga. Ce recuit du substrat Au/GaAs avant croissance dure 7 min. Nous avons effectué des caractérisations de surface des substrats par AFM avant la croissance. Sur la figure 3.12 on peut voir la formation des gouttes avec un diamètre moyen de 90 nm, une hauteur moyenne 40 nm et une densité de 6.10^8 cm^{-2}. Ces gouttes correspondent à la formation de l'alliage Au-Ga.

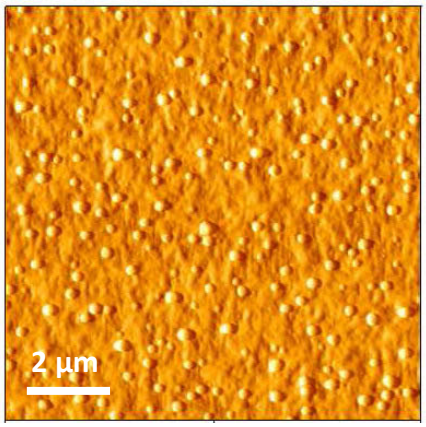


FIGURE 3.12 Image AFM d'une couche d'or de 1 Å (~ 2/5 monocouche) déposée sur substrat GaAs (001) après avoir été portée à la température de croissance de 715 °C pendant 7 minutes.

3.4.2. Croissance de nanofils de GaAs de diamètre supérieur à 50 nm

3.4.2.1. Etude expérimentale de la croissance HVPE

La croissance des nanofils de GaAs est effectuée dans un premier temps à 715 °C avec un flux vecteur d'H_2 de 3000 $cm^3.min^{-1}$, 2 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl_{add}, 10 $cm^3.min^{-1}$ d'HCl dilué dans 10 $cm^3.min^{-1}$ d'hydrogène, 60 $cm^3.min^{-1}$ d'arsine diluée à 15 % dans H_2 (soit 9 $cm^3.min^{-1}$ d'arsine réelle qui se décompose totalement en espèces As_{2g}/As_{4g} dans le réacteur à murs chauds), ce qui donne au dessus du substrat un rapport III/V des pressions partielles de $GaCl_g/As_{2g}$ de 4,4.

Dans ces conditions de croissance HVPE standard, la vitesse de croissance de la couche 2D est de 38 µm/h sur substrat GaAs (001) et de 24 µm/h sur substrat $(111)_B$. La figure 3.13 (a) illustre les clichés MEB des nanofils de GaAs obtenus après 30 minutes de procédé. Les nanofils présentent des diamètres variant entre 50 et 200 nm et des longueurs entre 10 et 80 µm. Nous avons également observé que certains nanofils présentaient des longueurs exceptionnelles supérieures à 100 µm (Fig.3.13 (b)).

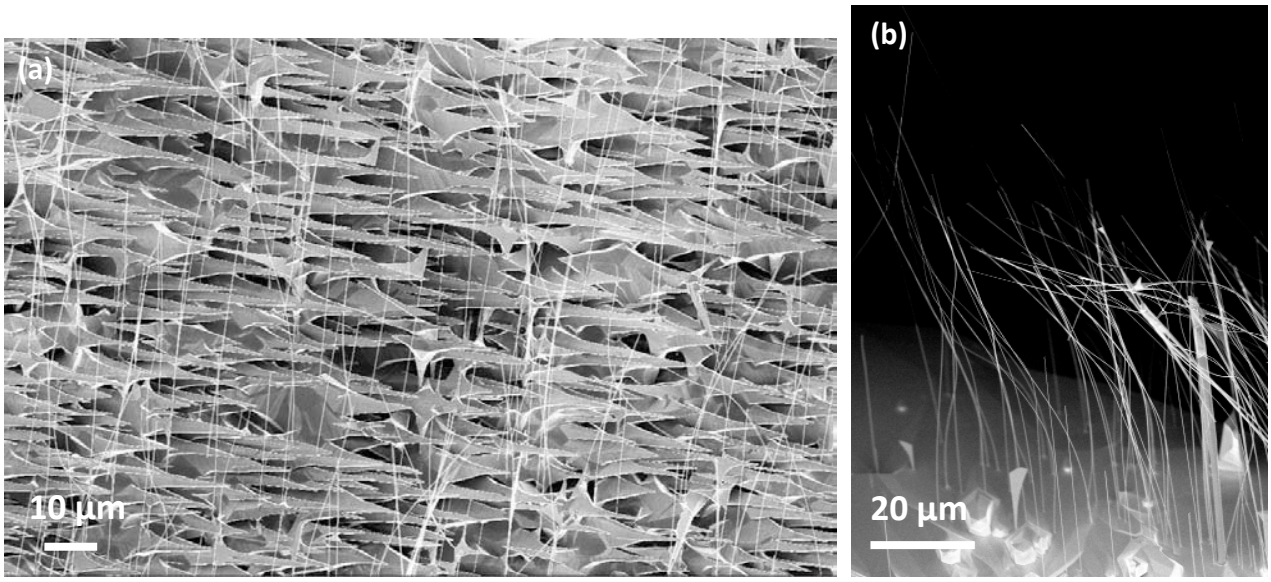


FIGURE 3.13 - Images MEB des nanofils de GaAs obtenus après 30 minutes de croissance à 715 °C et à un rapport III/V = 4,4 sur substrat GaAs(001). (a) Vue générale et (b) cliché MEB des nanofils remarquables de longueur ~ 100 µm.

Croissance de la couche 2D

Une caractéristique de la croissance de GaAs par VLS-HVPE sur substrat GaAs(001), est la formation d'écailles entre les nanofils et le substrat, quelles que soient les conditions de croissance appliquées. Afin d'étudier la formation de ces écailles, des essais, à une température de 715 °C et un rapport III/V = 4,4 ont été effectués à différents temps de croissance sur substrat GaAs(001). Une même quantité d'Au de 2/5 de monocouche a été déposée sur les différents substrats.

Après 4 minutes de croissance, on observe la présence des gouttes sur la surface du substrat et la croissance des nanofils de GaAs de longueur comprise entre 1 et 8 µm avec une densité de 10^3 cm^{-2} (Fig.3.14 (a)). On observe aussi la croissance de pyramides au sommet desquelles on peut trouver des gouttes (Fig.3.15).

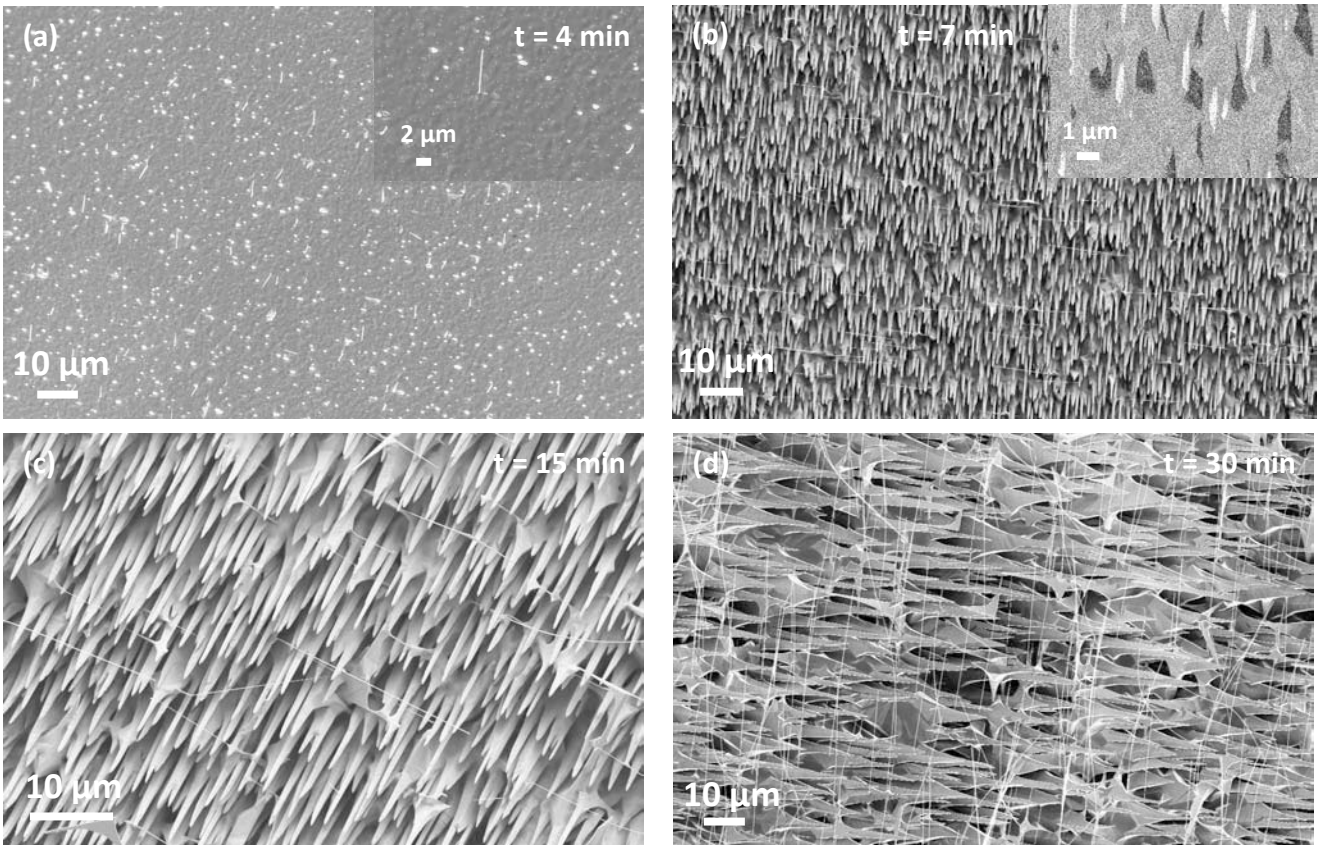


FIGURE 3.14 - Images MEB des nanofils de GaAs obtenus à T = 715 °C et à un rapport III/V = 4,4 sur substrat GaAs (001) à différents temps de croissance : (a) t = 4 min, (b) t = 7 min, (d) t = 15 min et (d) t = 30 min.

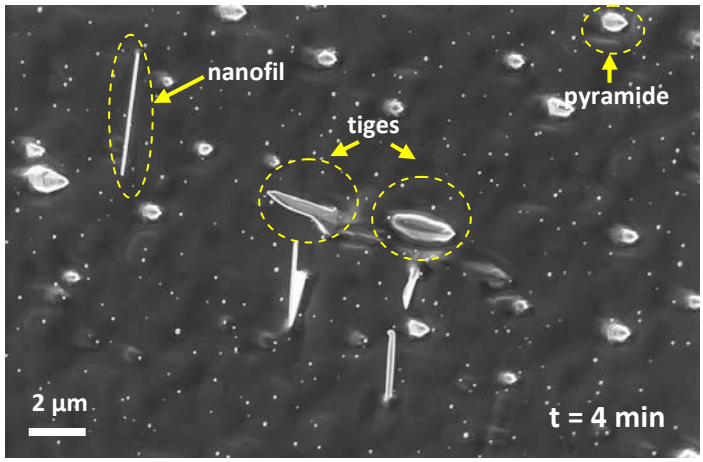


FIGURE 3.15 - Image MEB des nanofils, tiges et pyramides obtenus après 4 minutes de croissance à T = 715 °C et à un rapport III/V = 4,4. Zoom de la figure 3.14 (a).

Après 7 minutes de croissance, les pyramides évoluent vers des formes de tiges (Fig.3.14 (b)) ou « écailles » pour les plus grosses. Plus important, leur densité augmente et on retrouve toujours les gouttes en leur sommet. La longueur des nanofils est comprise entre 2 et 17 µm avec une densité de 10^5 cm^{-2}. Après 15 minutes de croissance, des nanofils de longueur entre 2 et 30 µm ont été obtenus (Fig.3.14 (c)). La densité est mesurée à 10^5 cm^{-2}. Après 30 minutes de croissance, les nanofils sont plus longs (Fig.3.14 (d)). La longueur varie entre 10 et 80 µm avec une densité de $5{,}2.10^5$ cm^{-2}. Le fond des substrats est toujours perturbé. La croissance en écailles est attribuée à une croissance de GaAs en condition de surface riche Gallium du fait du recuit du substrat en condition sous saturée en gaz arsine et de la présence de l'or qui modifient la stoechiométrie Ga-As de la surface du substrat. Notons que dans la littérature, les images de microscopie des fonds de substrat sont rarement montrées. Seul, Xu et al. [Xu12] qui donne un cliché MEB du fond d'un substrat de GaAs $(111)_B$ après croissance de nanofils de GaAs par MBE assistée or à 450°C et rapport V/III=46. On peut y remarquer des figures de croissance en pyramides ou écailles de même morphologie que celles qui sont observées en HVPE assistée or sur substrat GaAs $(111)_B$ (non présenté dans ce manuscrit).

Longueur des nanofils

Nous avons tracé la variation de la longueur moyenne des nanofils en fonction du temps de croissance (Fig.3.16). On en déduit une vitesse de ~ 85 µm/h pour les nanofils de diamètre entre 50 et 120 nm. Comme nous le verrons au paragraphe 3.4.2.2, les nanofils sont orientés selon la direction $\langle 111 \rangle_B$. La vitesse de croissance de 85 µm/h ne correspond pas à la vitesse de croissance de la couche 2D par condensation sur GaAs $(111)_B$ (24 µm/h) dans ces conditions expérimentales. Ceci est dû à la présence de l'alliage Au-Ga liquide à l'interface avec le nanofil, qui induit un procédé VLS et donc une solidification à l'interface avec le nanofil.

La variation (Fig.3.16) ne représente qu'une tendance collective des nanofils, car nous avons observé que certains nanofils de gros diamètre (>120 nm) poussent avec des vitesses exceptionnelles supérieures à 160 µm/h. Les différences observées dans les longueurs des nanofils sont analysées dans les paragraphes suivants. D'ores et déjà, nous pouvons dire que ces différences s'expliquent principalement par un départ de croissance différent : la croissance de certains nanofils s'amorce très tôt quand d'autres nanofils ne commencent à croître qu'après un certain temps.

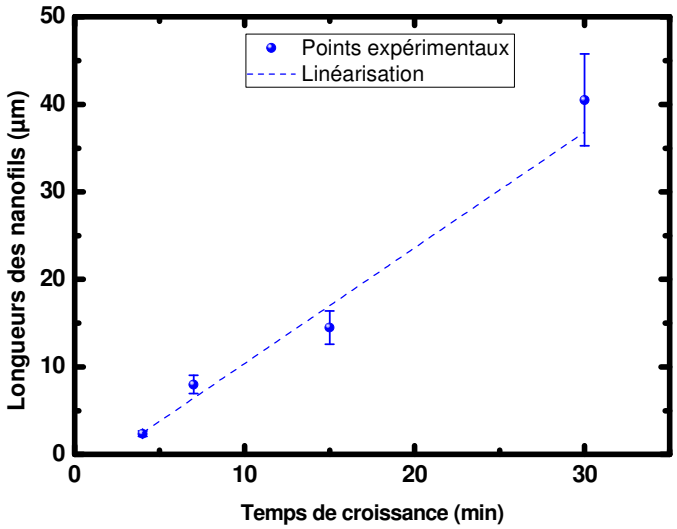


FIGURE 3.16 - Variation de la longueur moyenne des nanofils de GaAs en fonction du temps de croissance, sur substrat GaAs (001) obtenus à T = 715 °C et à un rapport III/V = 4,4.

Nous avons vu que la morphologie et la structure des nanofils de GaAs obtenus par MBE et MOVPE dépendent fortement de la température de croissance et des rapports des flux de l'élément V et III. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de ces deux paramètres sur la longueur, le diamètre et la densité des nanofils obtenus par HVPE.

Influence de la température

Dans un premier temps nous allons présenter l'effet de la température sur la croissance catalytique des nanofils de GaAs. La croissance est réalisée sur substrat GaAs (001) (désorienté) à un flux vecteur égal à 3000 $cm^3.min^{-1}$ et un rapport V/III constant égal à 4,4. La figure 3.17 présente des images MEB des nanofils de GaAs obtenus en 30 minutes de procédé pour des températures de croissance égales à 700 °C, 715 °C et 735 °C.

En VLS MOVPE, il a été montré que l'effet morphologique d'aiguille du nanofil augmente avec la température de croissance [Borgstrom04 ; Soci08 ; Dick08 ; Joyce11]. Comme décrit dans l'état de l'art, la croissance des nanofils à faible température (< 400 °C) était nécessaire pour réduire l'effet d'aiguille. Joyce et al. [Joyce10] ont montré que la croissance à faible température couplée à un haut rapport V/III permet l'obtention de nanofils de structure zinc blende avec un diamètre constant. Ce principe a été étendu pour la croissance des nanofils de InAs. Dick et al. [Dick10] ont obtenu des

nanofils de InAs de structure zinc blende de diamètre constant en utilisant une faible température (380 °C) et un haut rapport V/III.

L'étude de l'effet de la température sur la croissance des nanofils de GaAs par VLS MBE a montré aussi que la morphologie des nanofils dépend fortement de la température de croissance [Harmand07 ; Plante08]. Généralement, les nanofils obtenus par VLS MBE ont une forme d'aiguille. Contrairement à la MOVPE, Dubrovskii et al. [Dubrovskii09] ont montré que la croissance de nanofils de GaAs par VLS MBE à haute température favorisaient la structure zinc blende.

Dans l'étude HVPE, nous avons observé la croissance de nanofils uniformes en diamètre quelle que soit la température utilisée. Le diamètre reste constant le long du nanofil. La température a un effet sur la longueur, le diamètre et la densité des nanofils, mais pas sur leur morphologie.

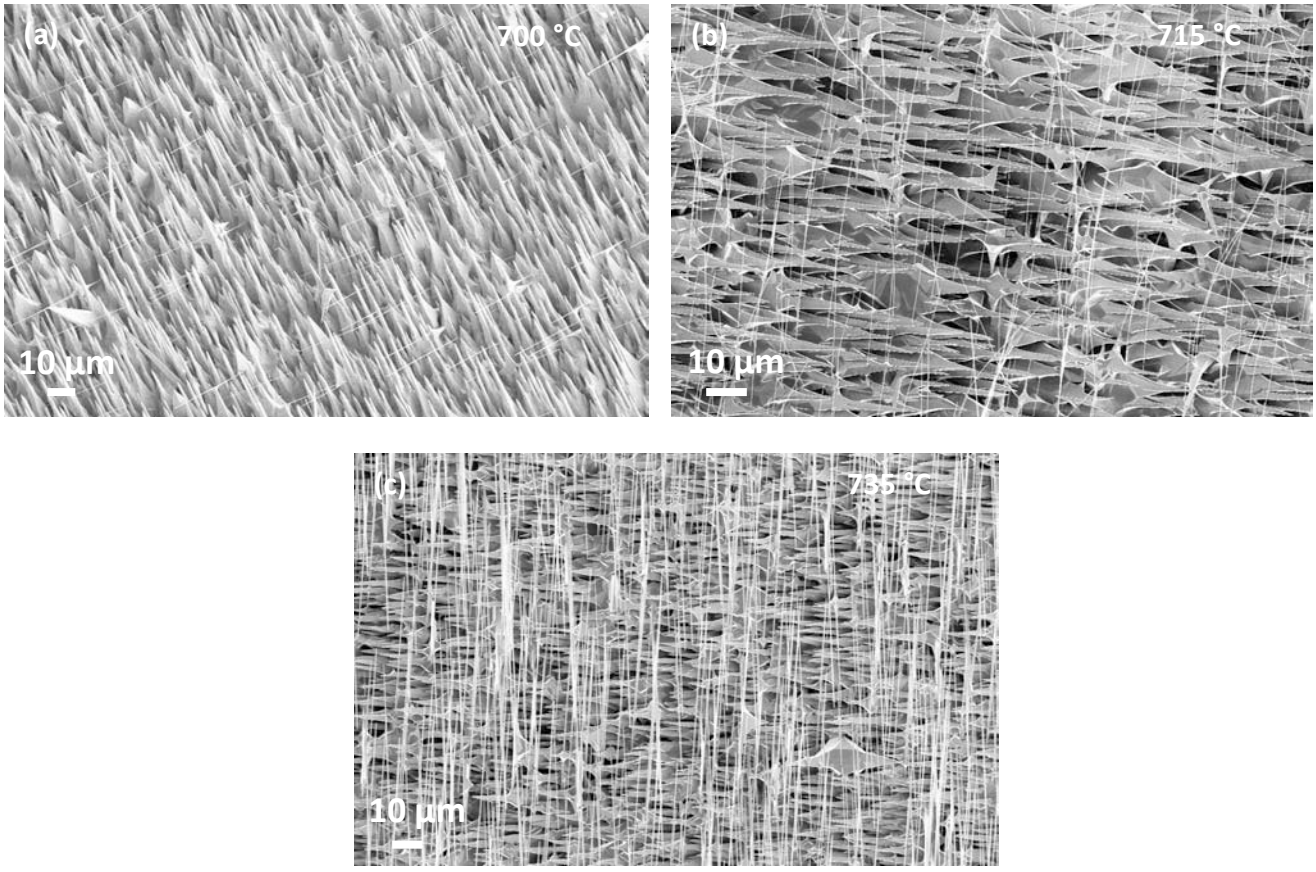


FIGURE 3.17 - Images MEB des nanofils de GaAs obtenus avec un rapport III/V = 4,4 sur substrat GaAs (001) *à différentes températures : (a) 700 °C ; (b) 715 °C et (c) 735 °C.*

Les figures 3.18 (a) et (b) montrent la variation de la longueur moyenne et du diamètre moyen des nanofils en fonction de la température de croissance. Les longueurs et les diamètres sont estimés à partir des images MEB. La longueur moyenne des nanofils augmente avec l'augmentation de la température de 28,9 µm/h pour une température de 700 °C à 55 µm/h pour une température de 735 °C. Les mesures du diamètre moyen des nanofils sur ces échantillons nous révèlent que les nanofils sont en moyenne les plus fins pour une température de 715 °C (Fig.3.1 (b)). La densité des nanofils augmente de 2.10^5 cm^{-2} à la température de croissance de 700 °C à 5.10^7 cm^{-2} à 735 °C.

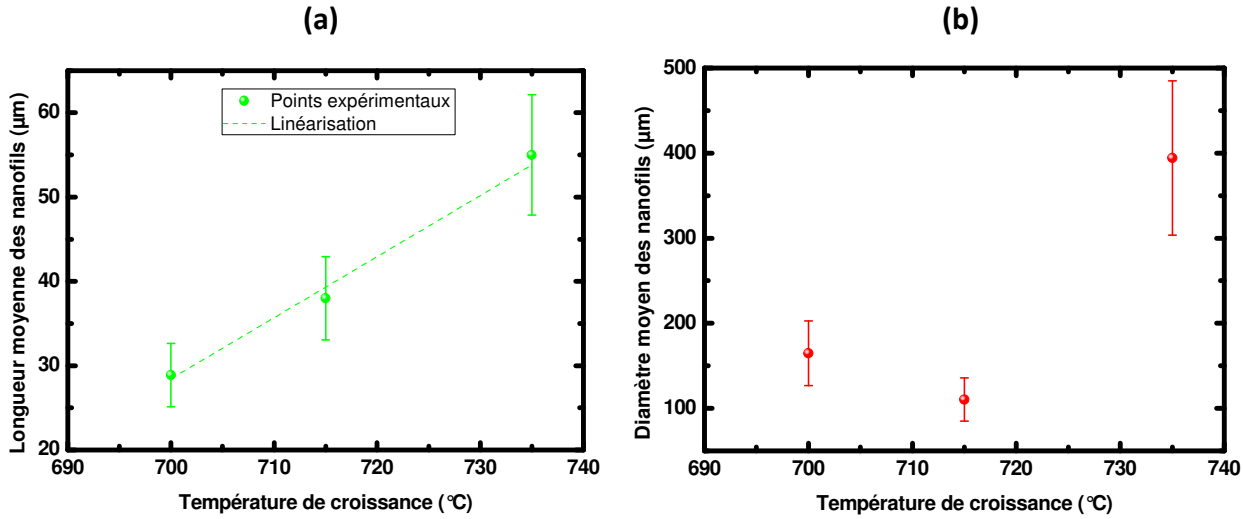


FIGURE 3.18 - (a) Variation de la longueur moyenne des nanofils de GaAs en fonction de la température de croissance. (b) Variation du diamètre moyen des nanofils de GaAs en fonction de la température de croissance. Nanofils obtenus sur substrat GaAs (001) *avec un rapport III/V = 4,4 pendant 30 minutes.*

Le fait que la longueur moyenne des nanofils augmente avec la température de croissance corrobore l'hypothèse d'un régime de croissance limitée par la cinétique de décomposition des précurseurs $GaCl_g$. La décomposition, i.e. la dé-chloruration, est activée thermiquement. A l'instar de la croissance HVPE par condensation, la vitesse de croissance est fonction de la température : elle augmente avec la température tant que l'on reste en régime cinétique pour des températures inférieures à 770°C. Nous rappelons qu'après 770-780°C, l'adsorption des précurseurs $GaCl_g$ ne s'effectue tout simplement plus et aucune croissance n'a lieu. L'hypothèse de travail du groupe HVPE clermontois, à savoir conserver pour la VLS le régime de croissance gouvernée par la cinétique des mécanismes élémentaires et en jouer, est donc vérifiée. En ce qui concerne les diamètres des nanofils, il est difficile de tirer une conclusion car il s'agit tout d'abord du diamètre des gouttes d'Au-Ga (les diamètres des nanofils correspondant au diamètre de la goutte catalytique, voir paragraphe

3.4.2.2). La structuration de la couche d'Au par recuit in-situ n'est pas contrôlée et conduit à la création de gouttes présentant des diamètres variés. Seule une étude expérimentale statistique sur un grand nombre de runs permettra de dégager une tendance, ou de confirmer le caractère aléatoire de la distribution des diamètres des gouttes Au-Ga dans les conditions de recuit de la couche Au avant croissance appliquées ici. Nous verrons au paragraphe 3.4.3. que l'outil « durée » du recuit peut être utilisé pour favoriser la formation de gouttes de très faible diamètre.

L'augmentation marquée de la densité des nanofils avec la température (x10 000 de 700 à 735°C) montre l'importance du paramètre de température sur le départ catalytique des nanofils par les gouttes Au-Ga sur les écailles de fond de substrat.

Influence du rapport III/V

Le rapport III/V correspond au rapport de la pression partielle de l'élément III GaCl à celle de l'élément V As_2/As_4, l'arsine introduite dans le réacteur à mur chaud étant totalement décomposée en espèces As_2/As_4 que l'on peut considérer à l'équilibre dans un premier temps au dessus du substrat. Le flux d'arsine, en entrée du réacteur est maintenu constant. Seul le flux de GaCl varie entre 5 et 15 $cm^3.min^{-1}$. Ces expériences ont été réalisées avec une température en zone dépôt à 715°C et un flux vecteur égal à 3000 $cm^3.min^{-1}$, le temps de procédé est de 30 min. Quelle que soit la valeur du rapport III/V, la croissance des nanofils sur substrat GaAs (001) est obtenue (Fig.3.19 (a) - (c)).

Plusieurs groupes ont montré que la morphologie des nanofils de GaAs dépend fortement des flux de l'élément III et V. En VLS MOVPE, il a été montré que l'augmentation des flux précurseurs favorisait une morphologie en aiguille des nanofils à 580 °C [Seifert04 ; Dick06].

Joyce et al. [Joyce09] ont observé le contraire, l'augmentation des flux de croissance III et V diminue l'effet d'aiguille à une température de croissance de 450 °C. Dans une publication récente [Kang12], le groupe du ''Department of Electronic Materials Engineering'' de l'Université Nationale d'Australie ont montré qu'en utilisant des flux forts de l'élément III et V, les défauts structuraux tels que les macles et les défauts d'empilement peuvent être supprimés. Il a été établi que le flux de l'élément III (TMGa) est plus important dans la détermination de la morphologie du nanofil que l'élément V (AsH_3). Les nanofils obtenus avec un fort flux d'élément III ont une grande vitesse de croissance, un diamètre constant et une structure zinc blende. La morphologie des nanofils de GaAs obtenus par VLS MBE est aussi sensible aux flux d'éléments III et V. Plante et al. [Plante08] ont montré qu'à haute température de croissance (~ 600 °C), un fort flux d'arsine et un faible flux de gallium diminuent l'effet d'aiguille.

En VLS HVPE, nous avons observé que les nanofils obtenus à différents rapports III/V sont uniformes de diamètre constant de la base au sommet. L'augmentation du flux de gallium a un effet sur la longueur, le diamètre et la densité des nanofils, mais pas sur leur morphologie.

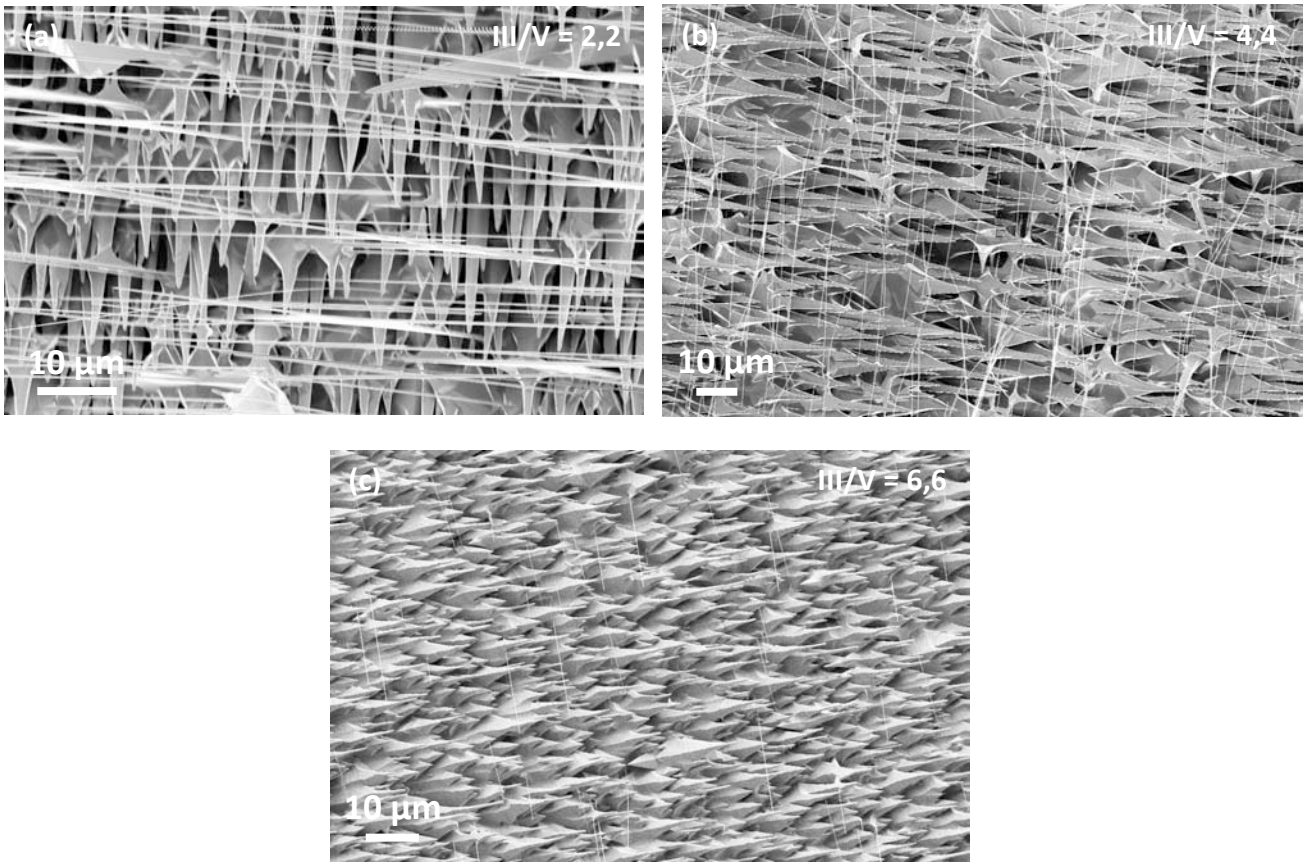


FIGURE 3.19 - Images MEB des nanofils de GaAs obtenus à T = 715 °C sur substrat GaAs (001) *à différents rapport III/V : (a) III/V = 2,2 ; (b) III/V = 4,4 et (c) III/V = 6,6.*

Les figures 3.20 (a) et (b) montrent la variation de la longueur moyenne et du diamètre moyen des nanofils en fonction du rapport III/V. Les longueurs et les diamètres sont estimés à partir des images MEB. La longueur moyenne des nanofils diminue avec l'augmentation de la pression partielle de GaCl, de 47,7 µm pour un rapport III/V = 2,2 jusqu'à 19,5 µm pour un rapport III/V = 6,6 pour un temps de croissance de 30 minutes. Les mesures du diamètre moyen des nanofils sur ces échantillons nous révèlent que les nanofils sont en moyenne les plus fins pour un rapport III/V égale à 4,4 (Fig.3.20 (b)). La densité des nanofils diminue de 6.10^5 cm^{-2} pour un rapport III/V =2,2 à $1,6.10^5$ cm^{-2} pour III/V = 6,6.

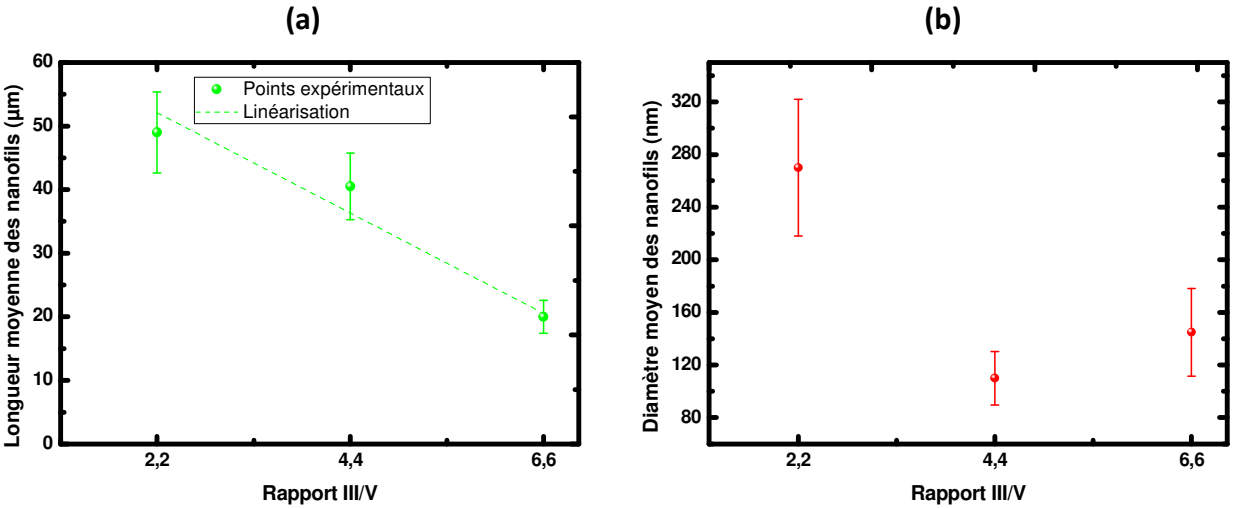


FIGURE 3.20 - (a) Variation de la longueur moyenne des nanofils de GaAs en fonction du rapport III/V. (b) Variation du diamètre moyen des nanofils de GaAs en fonction du rapport III/V. Obtenus sur substrat GaAs (001) *à T = 715 °C pendant 30 minutes.*

La croissance HVPE de GaAs massif en régime cinétique montre bien dans un premier temps une augmentation de la vitesse de croissance avec la pression partielle de $GaCl_g$ (augmentation du rapport III/V), puis par effet de saturation de la surface en élément III, la vitesse de croissance demeure constante voire diminue à pression partielle de $GaCl_g$ élevée [Gil03]. La même explication peut être donnée pour la diminution de la longueur moyenne des nanofils par diminution de la vitesse de croissance quand le rapport III/V augmente, du fait de la saturation des surfaces en espèces GaCl non décomposées. Il est important de comprendre ce qui se passe en croissance couche par couche massive : il s'agit d'une compétition entre les mécanismes d'adsorption, de décomposition et de désorption des produits de décomposition en surface de substrat. Cette compétition est cinétique : du flux d'adsorption (produit de la pression partielle de l'élément par la constante cinétique de la réaction d'adsorption), de la fréquence de désorption et de la fréquence de décomposition dépendra la vitesse de remplissage des couches (rappel : en travaillant sur substrat désorienté, la diffusion de surface n'est pas l'étape limitante du fait du réseau périodique de marches d'incorporation présentes en densité élevée en surface de substrat). Si le flux d'adsorption est plus important (à pression partielle élevée donc) que la fréquence de décomposition, la surface est bloquée en attendant que les ad-espèces soient décomposées. Nous verrons au paragraphe 3.5, que nous supposons une alimentation en matière première Ga et As des nanofils par la goutte

catalytique après adsorption des espèces gazeuses en surface des gouttes, puis décomposition des ad-espèces (déchloruration), puis diffusion des espèces Ga et As vers l'interface liquide-solide avec le nanofil. Les aires d'adsorption sur les gouttes sont très faibles par rapport à l'aire d'un substrat en croissance pleine plaque « massive », la saturation arrive plus tôt pour une pression partielle de $GaCl_g$ plus faible qu'en croissance pleine surface massive. D'où l'effet marqué de la diminution de la longueur moyenne des nanofils avec l'augmentation du rapport III/V par augmentation de la pression partielle de $GaCl_g$.

En ce qui concerne la variation du diamètre moyen avec le rapport III/V, comme pour la variation en température, il est difficile de trouver une explication à la diminution puis à l'augmentation du diamètre avec le rapport III/V. Nous ne savons pas quelle est la part à attribuer à l'auto-structuration spontanée de la couche Au/Ga au recuit avant croissance. Pour la densité de nanofils en diminution légère quand le rapport III/V augmente, on peut évoquer les phénomènes de sur-saturation en éléments GaCl et de blocage déjà discutés.

3.4.2.2. Analyse structurale des nanofils par TEM, HRTEM et EDX

La microscopie TEM et la spectroscopie EDX, réalisées à L2MP de l'Université du Sud Toulon-Var, ont été utilisées pour identifier la structure, l'orientation cristallographique et la composition chimique des nanofils GaAs obtenus à 715 °C et un rapport III/V égal 4,4. La figure 3.20 montre des images TEM de deux nanofils de 37 µm (Fig.3.21 (a)) et 21 µm (Fig.3.21 (b)) de long et de 50 nm de diamètre. La caractéristique remarquable des nanofils est le maintien d'un diamètre constant sur leur longueur. Il a été montré que les nanofils cylindriques ont des propriétés optiques meilleures que les nanofils en forme d'aiguille [Joyce07 ; Joyce09].

Le diamètre des nanofils correspond au diamètre de la particule catalytique retrouvée en leur sommet (Fig.3.21 (c)). La forme de la particule varie légèrement d'un nanofil à l'autre. Les analyses EDX effectuées ex-situ post-croissance, ont montré que les particules étaient composées d'or : il a été détecté moins de 1 % de Ga et aucune trace d'élément As. Il a été rapporté dans la littérature que le Ga est expulsé de la goutte Au-Ga pendant l'étape de refroidissement (ou fin de croissance) [Joyce07 ; Joyce08]. Nous aurons une autre interprétation (paragraphe 3.5).

On peut remarquer sur le cliché TEM de la figure 3.21 (c) que la zone de croissance (ou fin de croissance) forme un étranglement, un ''cou''. Ce phénomène est également observé sur des nanofils synthétisés par MOVPE et MBE.

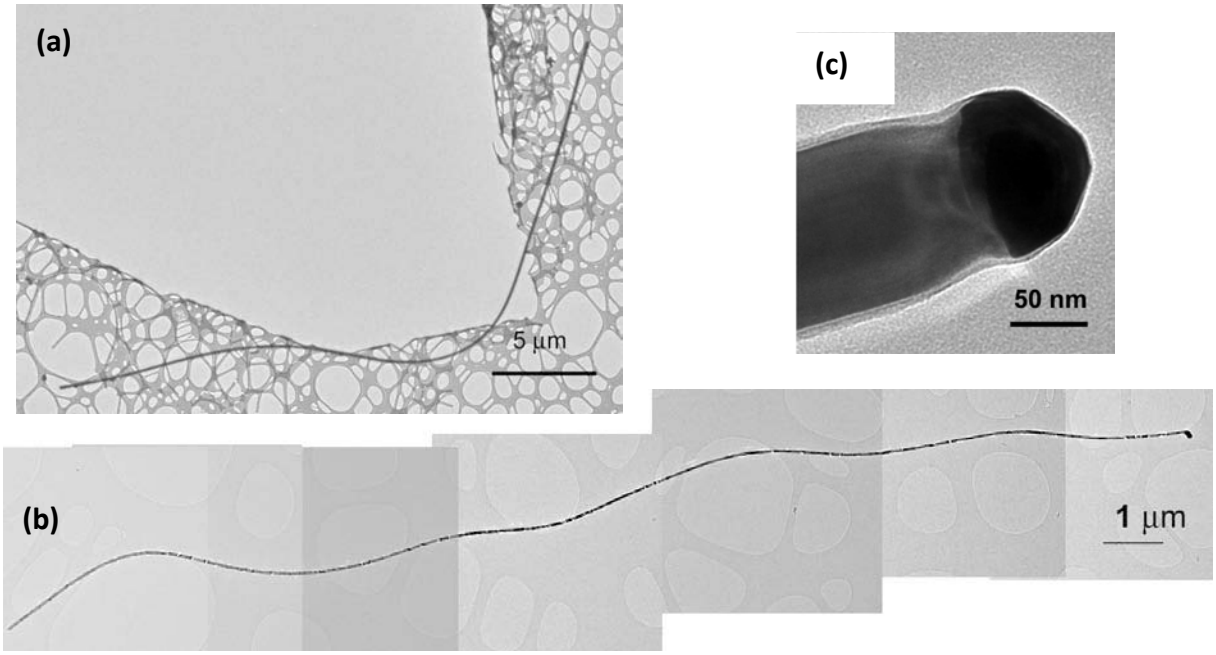


FIGURE 3.21 - Images TEM acquises sur des nanofils de GaAs de 50 nm de diamètre obtenus à T = 715 °C et un rapport III/V = 4,4. (a) Longueur 37 µm, (b) Longueur de 21 µm, uniformes de la base au sommet. (c) Image TEM du sommet d'un nanofil de 120 nm de diamètre, montrant la goutte d'or.

Les nanofils ont été indexés dans la structure cubique zinc blende, qui est la structure de GaAs massif, et la direction de croissance des nanofils est identifiée comme étant la direction $\langle 111 \rangle_B$. Les clichés de diffraction d'électrons sont présentés sur la figure 3.22 (a) et (b). Les figures ont été obtenues sur la même partie d'un nanofil, en réalisant une rotation autour de la direction de croissance $\langle 111 \rangle$. [Verheijen07] et [Zou07] ont montré que la morphologie des nanofils de GaAs obtenus par MOVPE dont la direction de croissance est $\langle 111 \rangle$ était hexagonale, facettée $\{121\}$. Les images HRTEM des nanofils que nous avons obtenues sont cohérentes avec ce modèle. La figure 3.22 (c) montre une image HRTEM d'une partie d'un nanofil prise le long de l'axe de zone $\left[1\bar{2}1\right]$. Les facettes des nanofils correspondent à des plans cristallographiques bien définis. Les angles des facettes des nanofils ont été mesurés à 60°, ce qui correspond à une morphologie hexagonale. Les facettes des nanofils sont non rugueuses, i.e. elles ne présentent pas de décrochement. Ceci est dû à la phase cristallographique cubique maintenue homogène sur la longueur des nanofils. L'observation HRTEM des nanofils (en les orientant selon une direction $\langle 011 \rangle$ n'a montré aucun défaut (dislocation, faute d'empilement) sur des longueurs allant jusqu'à 37 µm. C'est un résultat qui marque l'état de l'art et qui témoigne de la qualité cristallographique des nanofils synthétisés par HVPE.

Dans la région proche de la goutte (Fig.3.22 (d)), des fautes d'empilement sont observées. Comme nous l'avons déjà stipulé, cette zone étranglée est observée sur la partie proche de la goutte, soit là où s'effectue le processus de solidification (dans l'hypothèse où la goutte est bien en phase liquide), quelle que soit la technique utilisée. Cette zone perturbée demeure l'objet de discussion dans la communauté des épitaxieurs de nanofils par solidification VLS. Nous donnerons une interprétation de la présence de ces perturbations au paragraphe 3.5.

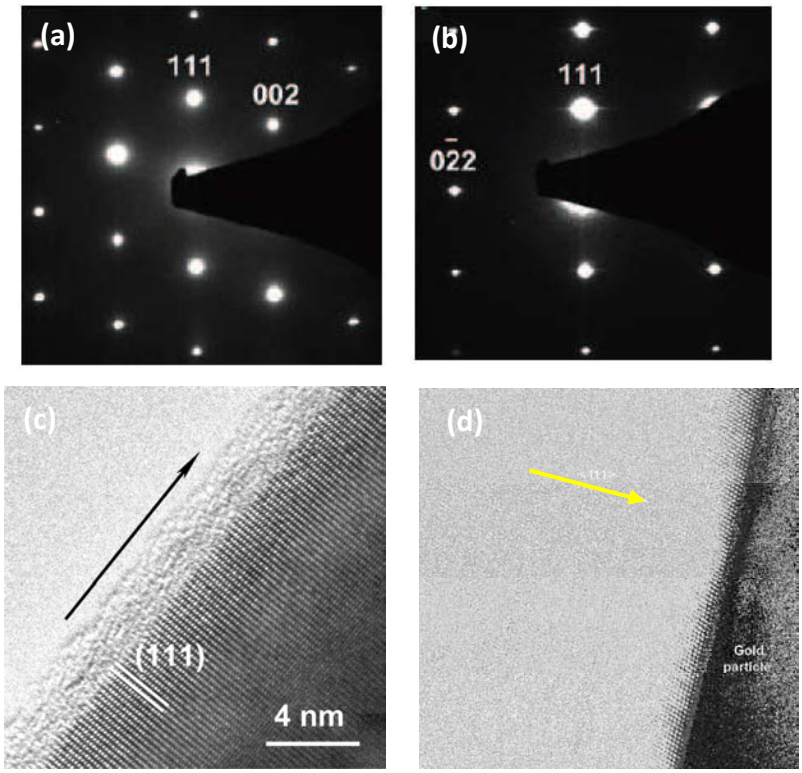


FIGURE 3.22 - (a) et (b) Clichés de diffraction d'électrons obtenus sur un seul nanofil selon $[\bar{1}10]$ *(a) et* $[\bar{2}11]$ *(b) dans la structure cubique zinc blende. Images HRTEM (c) sur le flanc d'un nanofil, (d) dans la région étranglée en dessous de la goutte d'or.*

La structure cubique des nanofils de GaAs a été confirmée par spectroscopie Raman.

3.4.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

En collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 UBP/CNRS/ENSCCF, nous avons étudié des nanofils GaAs individuels par la spectroscopie Raman afin de déterminer leur structure [Brewster09 ; Yazji11 ; Peng12]. Les mesures ont été réalisées avec une raie excitatrice à 514,5 nm de puissance de 1 mW et un temps d'acquisition de 200 s. Un microscope optique est couplé à l'appareillage pour permettre le suivi du spot du laser sur l'échantillon. Le diamètre du spot mesure environ 1 µm, tandis que les nanofils étudiés présentaient un diamètre compris entre 50 et 100 nm.

Nous avons effectué les mesures en balayant différents points d'un nanofil pour connaitre sa structure cristallographique et vérifier l'homogénéité sur toute la longueur (Fig.3.23 (a)). Deux bandes principales sont observées à 268,7 cm^{-1} et 292,2 cm^{-1} qui correspondent aux modes Transverses Optiques (TO) et au mode Longitudinal Optique (LO) du GaAs zinc blende cubique (Fig.3.23 (b)). Le spectre Raman montre également une bande à 300 cm^{-1} attribuée au substrat silicium sur lequel sont déposés les nanofils.

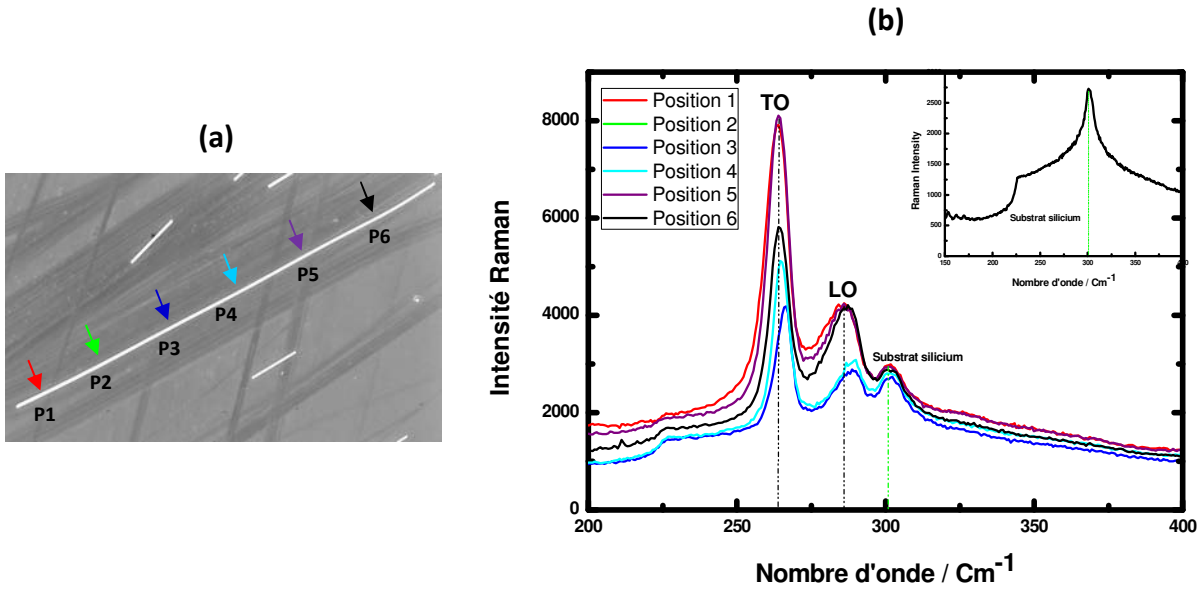


FIGURE 3.23 - (a) Image MEB d'un nanofil de GaAs détaché et posé sur substrat silicium. (b) Spectre Raman effectué en plusieurs points sur un nanofil de GaAs isolé.

3.4.2.4. Caractérisation électrique

La caractérisation a été réalisée au LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) de Grenoble. Les nanofils ont été dispersés sur un substrat SiO_2/Si et le contact ohmique Ti/Au/Ge/Au a été réalisé par lithographie électronique suivie par le dépôt de métal par évaporation et le lift-off [Salem09]. La figure 3.24 présente le dispositif réalisé et la caractéristique I-V effectuée sur un nanofil de GaAs. Nous constatons que la caractéristique I-V est linéaire sur l'intervalle [-2.5 V, +2.5 V]. Le courant mesuré est de l'ordre du picoampère. Cette linéarité traduit le comportement ohmique du nanofil. Ces premières caractérisations des nanofils non-dopés ont révélé que la concentration des porteurs libres est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}. Des études plus poussées en éliminant l'oxyde natif sur la surface des nanofils avant la métallisation afin d'améliorer le contact, sont en cours.

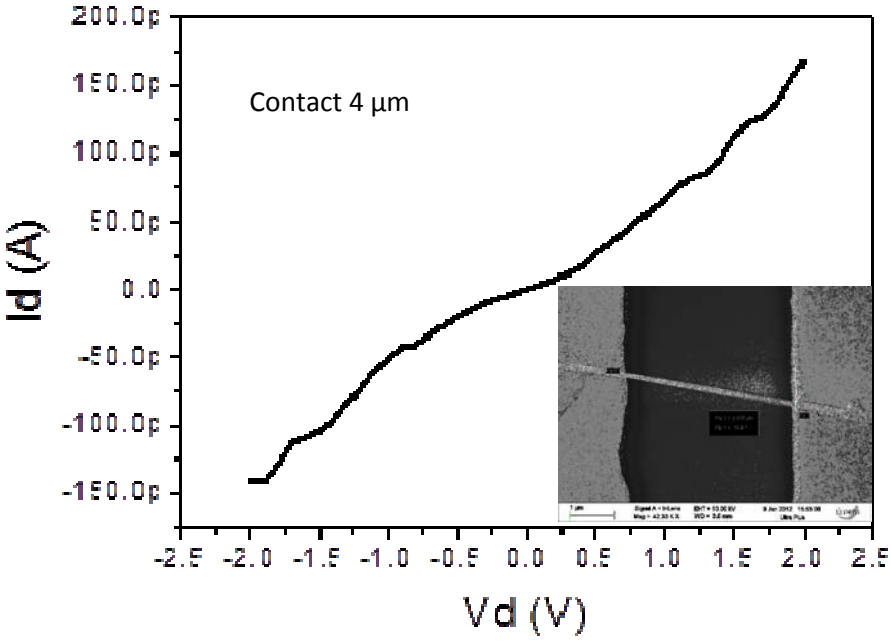


FIGURE 3.24 - Courbe tension-courant sur un nanofil de GaAs non-dopé.

3.4.2.5. Bilan

La croissance par VLS-HVPE de nanofils de GaAs de diamètre compris entre 50 et 250 nm, dont la faisabilité avait été démontrée en 2009 (thèse M.R. Ramdani 2010, Nano Letters 2010, 10, 1836), a été confirmée. La reproductibilité des propriétés remarquables des nanofils de GaAs synthétisés par VLS-HVPE est bien observée : longueur exceptionnelle de plusieurs dizaines de micromètres, diamètre constant, structure cubique constante, absence de dislocations et de fautes d'empilement si l'on excepte la zone proche de la goutte catalytique.

Si l'on tient pour correcte l'hypothèse que les nanofils les plus courts d'un substrat processé sont dus à un départ de croissance tardif, les nanofils les plus longs obtenus en 30 min de procédé permettent d'évaluer la vitesse de croissance des nanofils à 170 µm/h, montrant que la qualité structurale (absence de variation de structure ZB/WZ et de défaut cristallin) n'est pas affectée par la vitesse de croissance axiale : les nanofils synthétisés par VLS-HVPE croissent à vitesse élevée et sont de qualité cristallographique exceptionnelle, démontrée sur des dizaines de micromètres en longueur. Rappelons que des résultats expérimentaux similaires ont été reportés par Park et al. (groupe de C.M. Lieber, [Park08]) sur des nanofils de silicium synthétisés à 1860 µm/h sans défaut sur des longueurs de plus de 2 mm. Nous avons pu confirmer la même conclusion sur un composé binaire GaAs : des nanofils peuvent croître à vitesse élevée sans nuire à leur qualité structurale. Une autre

hypothèse de travail communément admise et mise en oeuvre en MOVPE et MBE est également remise en question par les travaux en HVPE : il est possible, et en tout cas obligatoire en HVPE pour pouvoir bénéficier de cinétiques élevées, de faire croître des nanofils GaAs à haute température (supérieure à 700°C). Nous pouvons même supposer que la bonne qualité monocristalline et sans défaut des nanofils est liée à la cristallogénèse à haute température.

Il est difficile de tirer des conclusions de l'analyse statistique des données expérimentales de densité et de diamètre moyen des nanofils à partir des croissances effectuées à température et rapport III/V variables. Nous attribuons ce fait au caractère non contrôlé de la structuration de la couche d'or, cette structuration s'effectuant par auto-organisation par recuit préalablement à la croissance. Il en ressort une variété des diamètres des gouttes qui conduit par suite à une variété des diamètres des nanofils dont il est difficile de tirer des corrélations avec les paramètres expérimentaux de croissance (température et composition de la phase vapeur). Par contre, pour les longueurs des nanofils, même si nous observons une variété des longueurs attribuée pour l'instant à des instants initiaux de croissance différents entre nanofils, il existe des tendances nettes de la valeur *moyenne* de la longueur : elle augmente quand la température augmente, elle diminue quand le rapport III/V augmente. L'augmentation de la longueur moyenne des nanofils avec la température peut être attribuée à une augmentation de la vitesse de croissance en régime cinétique contrôlé par la température. La diminution de la longueur moyenne avec le rapport III/V est pour l'instant expliquée par un effet de saturation des surfaces d'adsorption en espèces non déchlorurées. Ce qui est acquis est qu'il n'y a pas de limite due au transport de masse en réacteur HVPE : la couche bi-dimensionnelle riche Ga en fond de surface capte beaucoup de précurseurs gazeux, il n'y a pas de compétition de matières premières entre cette couche ou entre nanofils (tendance qui serait observée en MOVPE et MBE). Cette absence de limitation de masse est due à la physique de la croissance HVPE : les cinétiques de décomposition des précurseurs (en phase gazeuse et en surface) sont suffisamment rapides pour qu'il n'y ait aucun blocage dramatique (même à pression partielle de $GaCl_g$ telle que le rapport III/V=6.6, la vitesse de croissance moyenne des nanofils est de 40 µm/h) et une incorporation quasi-instantanée de la matière première apportée en continue en quantité largement supérieure au besoin (comme dans tout procédé VPE). Nous approfondissons cette discussion au paragraphe 3.5.

Le caractère aléatoire d'une part, de la distribution sur la surface et de la géométrie volumique des gouttes, d'autre part, du départ de croissance des nanofils, est bien entendu un point négatif : nous savons à l'heure actuelle produire des nanofils longs de GaAs cubiques d'excellente qualité structurale, nanofils détachables et isolables, donc manipulables pour d'éventuelles

fonctionnalisations (bio-chimiques...) mais pas des réseaux organisés de nanofils. Ce devra être la prochaine étape.

Après avoir confirmé la reproductibilité de la croissance de nanofils GaAs de diamètre supérieur à 50 nm par VLS-HVPE, nous avons voulu développer une procédure permettant de synthétiser des nanofils de faible diamètre (< 40 nm). L'étude est présentée au paragraphe suivant.

3.4.3. Croissance de nanofils de GaAs de diamètre inférieur à 40 nm

Il a été montré que les nanofils GaAs adoptent une structure wurtzite ou une structure variante wurtzite/zinc blende lorsque leur diamètre devient inférieur à 40 nm. Shtrikman et al. [Shtrikman09] ont synthétisé par croissance MBE catalytique assistée Au les nanofils de GaAs les plus fins publiés dans la littérature avec un diamètre de 13 nm et de structure wurtzite sur une longueur de 5 µm.

Nous avons cherché à synthétiser des nanofils de petit diamètre par VLS HVPE afin d'étudier leur propriété structurale et vérifier si la structure wurtzite était liée à des propriétés intrinsèques morphologiques dues au grand rapport surface/volume des nanofils de petit diamètre, ou si elles étaient liées au procédé de croissance. En effet, le diamètre constant des nanofils synthétisés par HVPE amène à penser à une alimentation homogène de la matière III et V sur toute la longueur du nanofil, ce qui exclue dans un premier temps, l'hypothèse d'une alimentation par diffusion des éléments à partir du substrat qui conduirait à une morphologie en aiguille. De plus, nous pouvons arguer d'une croissance axiale qui serait prédominante (jusqu'à 170 µm/h), la croissance radiale étant négligeable, si ce n'est inexistante. Johansson et al. [Johansson09] et Cirlin et al. [Cirlin10] ont montré par ailleurs que les variations de structure zinc-blende/wurtzite observées sur des nanofils de III-V obtenus par MOVPE et MBE respectivement étaient dues à des variations des paramètres expérimentaux (sursaturation) pendant la croissance. En cherchant à produire des nanofils très fins par HVPE, nous souhaitons déterminer si la structure zinc-blende est conservée ou pas. Cette étude doit permettre d'apporter des réponses aux questions actuellement en suspens quant à la morphologie et à la qualité structurale des nanofils fins : les nanofils de diamètre inférieur à 40 nm adoptent-ils tous une structure wurtzite, ce qui confirmerait l'hypothèse de structure intrinsèque stable de type WZ pour des objets GaAs à grand rapport surface/volume ? Les changements de structure seraient-ils dus à la compétition entre la croissance axiale et la croissance radiale des nanofils qui semble être observée pour les procédés MBE et MOVPE ? Seraient ils dus à des modifications locales des paramètres expérimentaux (sursaturation de la phase vapeur/sursaturation de la goutte) ?

Dans le but de réduire le diamètre des nanofils HVPE, nous avons réalisé une étude de l'influence du recuit pré-croissance de la couche d'or pour une température et un rapport III/V donnés, la taille et la densité des gouttes étant très liées aux conditions de recuit des substrats [Chang07 ; Xu12].

Des croissances ont été réalisées après différents temps de recuit : 7 min, 27 min, 40 min et 60 min de la couche d'or sur le substrat. Il est à noter que 7 min est un temps de recuit incompressible dû au protocole lié au temps de stabilisation des flux de croissance dans le réacteur. Les conditions expérimentales étaient : une température de croissance de 715 °C, un rapport III/V de 4,4 et un temps de croissance de 30 min. Les images MEB correspondant à ces expériences sont données en figure 3.25 (a) - (d).

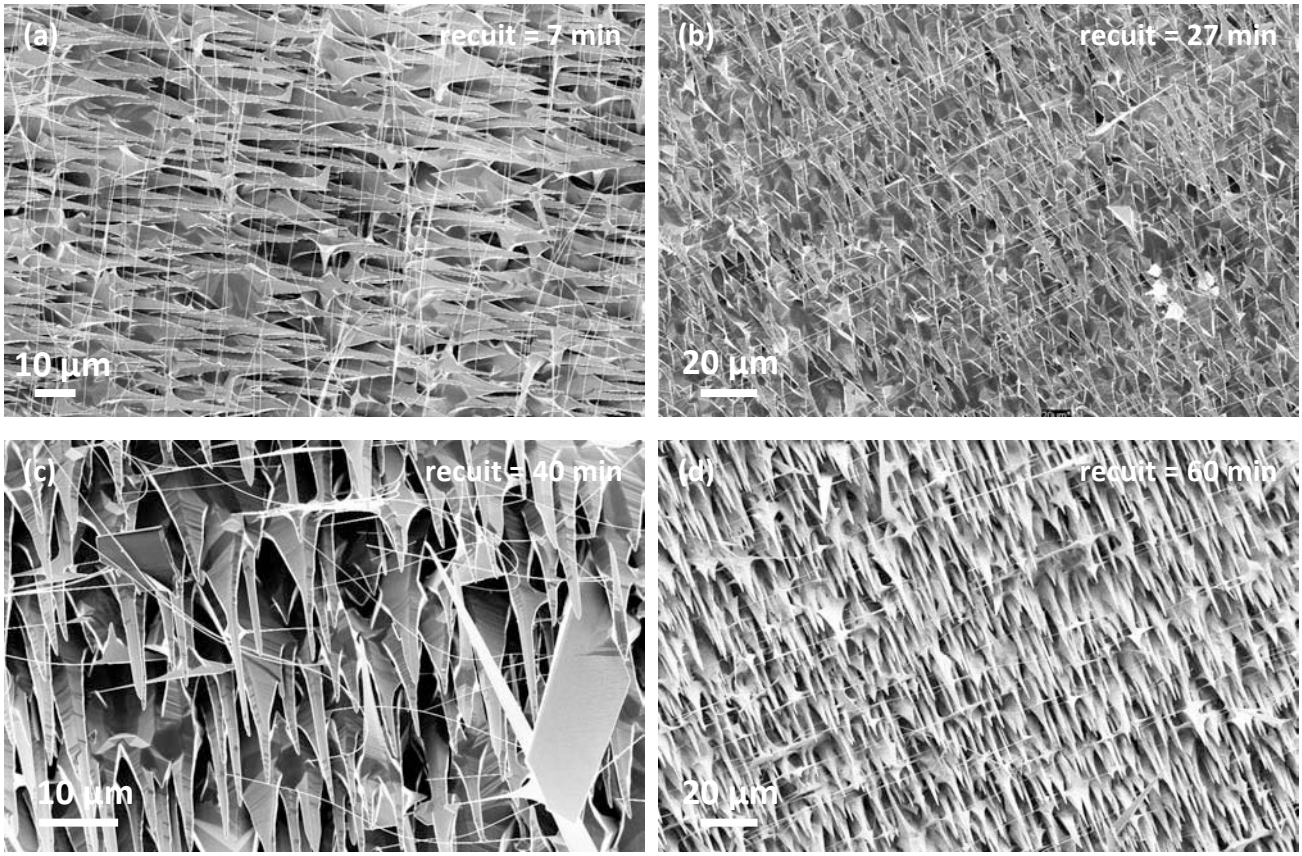


FIGURE 3.25 - Images MEB des nanofils de GaAs obtenus à T = 715 °C et un rapport III/V = 4,4 à différents temps de recuit avant la croissance. (a) 7 min recuit, (b) 27 min recuit, (c) 40 min recuit et (d) 60 min recuit.

Afin de mettre en évidence le rôle du temps de recuit sur les dimensions des nanofils obtenus, nous avons exprimé en pourcentage le diamètre des nanofils. La figure 3.26 (a) représente la distribution en pourcentage des diamètres pour différents temps de recuit. Le résultat marquant de cette étude est la faisabilité de nanofils de très petit diamètre, inférieur à vingt nanomètres (plus de 15 %), pour un temps de recuit de 60 minutes.

En l'absence de relation entre la longueur et le diamètre des nanofils, nous avons exprimé indépendamment en pourcentage les longueurs des nanofils dans des intervalles de dix microns pour différents temps de recuit (Fig 3.26 (b)). Pour un temps de recuit élevé, des nanofils de très petit diamètre sont générés, ils sont plus courts ; quand le temps de recuit augmente, le pic de densité des nanofils évolue vers des diamètres plus élevés, et ces nanofils sont plus longs.

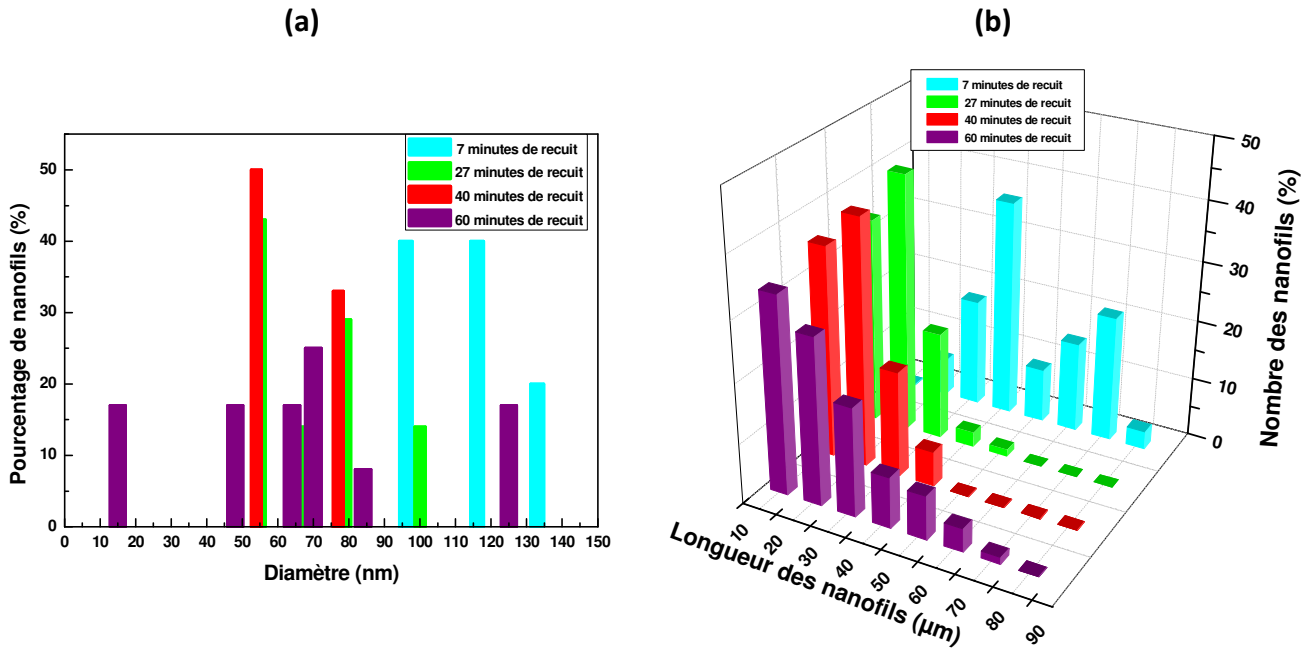


FIGURE 3.26 - Distribution des longueurs (a) et des diamètres (b) des nanofils de GaAs obtenus à T = 715 °C et un rapport III/V = 4,4 après différents temps de recuit de la couche d'or : 7 min, 27 min, 40 min et 60 min. Le temps de croissance des nanofils est de 30 min.

Nous avons précédemment suggéré que les gouttes d'or formées sur le substrat GaAs jouaient un rôle fondamental dans la croissance cristalline des nanofils. Pour réduire le diamètre des fils, des études plus poussées sur les étapes pré-croissance ont été menées depuis 2010.

Dans un bâti UHV, nous avons déposé sur différents substrats GaAs(001), des épaisseurs d'or de 0.07 Å, 0.15 Å et 0.3 Å, puis les substrats ont été recuits pendant 1 heure dans le réacteur HVPE à 715 °C. Les images de ces substrats obtenues par MEB et AFM en mode oscillant sont présentées sur la figure 3.27. Nous pouvons constater que plus l'épaisseur de la couche d'or est élevée, plus la densité des nanofils est importante après croissance (toute condition égale par ailleurs). Nous avons également constaté que les quantités d'or les plus élevées, conduisent à la formation de gouttes de surface plus grande, donc de surface de collecte de matière plus importante. Les nanofils obtenus pour les conditions de la figure 3.27 (c) sont les plus longs. La conclusion majeure de cette étude est que les conditions de dépôt d'or et de recuit optimisées nous ont permis de synthétiser des nanofils de diamètres inférieurs à 50 nm. En l'occurrence, nous avons identifié que le facteur déterminant pour obtenir des gouttes de très petit diamètre (<20 nm) était le recuit de 60 minutes quelle que soit l'épaisseur de la couche d'or initiale (voir Fig.3.26 (a)).

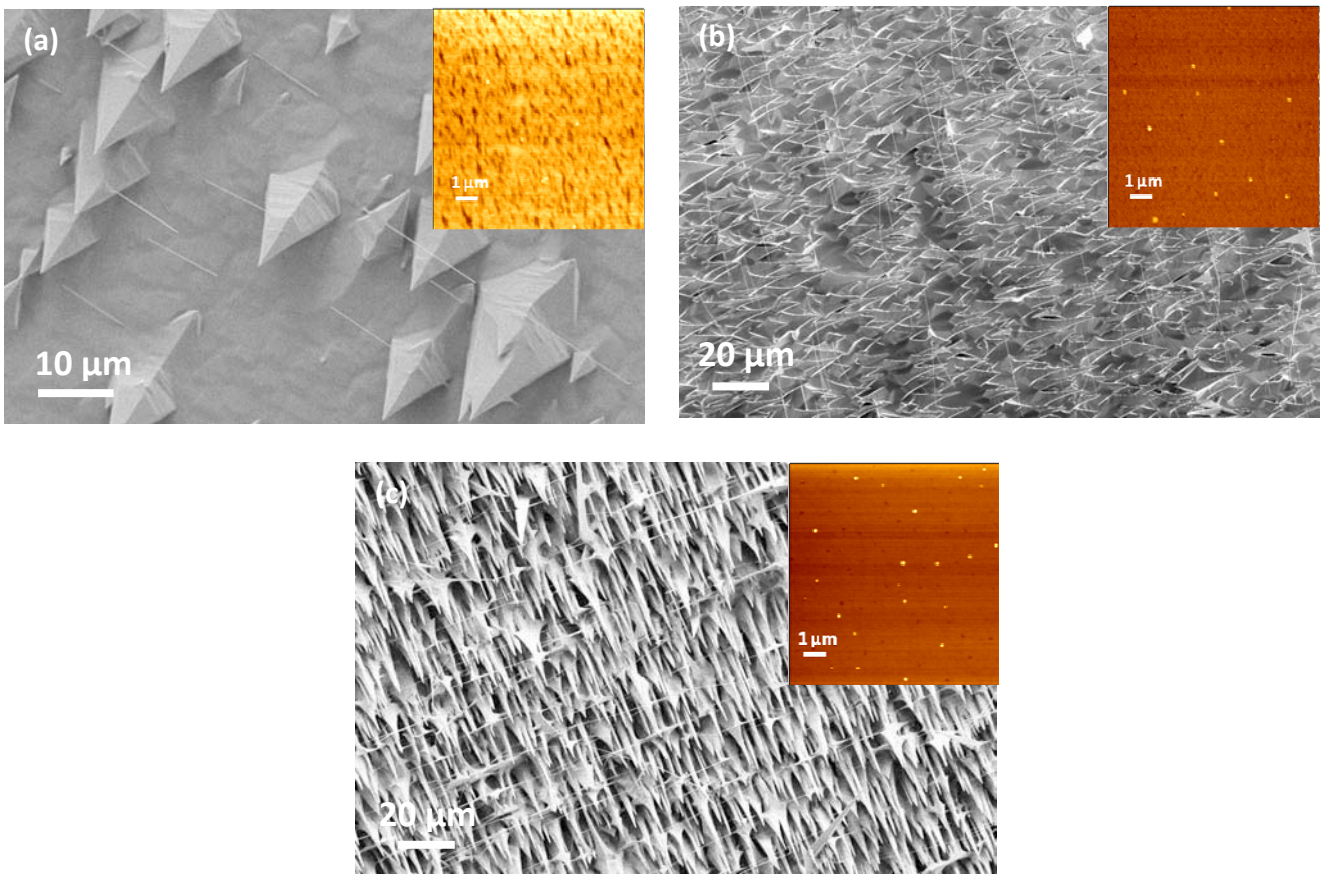


FIGURE 3.27 - Images MEB de nanofils de GaAs obtenus à T = 715 °C et avec un rapport III/V = 4,4 pendant 30 minutes de croissance pour différentes épaisseurs d'or. (a) 0.07 Å (~1/40 monocouche), (b) 0.15 Å (~1/20 monocouche) et (c) 0.3 Å (~ 1/10 monocouche). Les images AFM insérées correspondent aux états de surface des substrats de GaAs (001) *ayant subi un recuit de 60 min.*

Trois nanofils de diamètre de 30 nm, 22.5 nm et 10 nm ont été étudiés par HRTEM. Les nanofils possèdent une structure zinc blende stable de la base au sommet avec un axe de croissance orienté selon $<111>_B$ (Fig.3.28 (a) - (c)). Ces résultats sont inédits, car la structure des nanofils de GaAs de très faible diamètre (< 40 nm) est censée être d'une part instable [Harmand05 ; Duvrovskii08 ; Johansson09 ; Shtrikman09 ; Dick10], d'autre part, il est attendu qu'à une vitesse de croissance des nanofils très élevée (ici plusieurs dizaines de µm/h) due à une forte sursaturation dans la goutte, la vitesse de nucléation à l'interface entre la goutte et le nanofil augmente, ce qui est censé favoriser la croissance de nanofils de structure wurtzite [Glas07].

A notre connaissance, la croissance de nanofils de GaAs de 10 nm de diamètre, de structure pure cubique n'a jamais été reportée dans la littérature.

Les nanofils fins présentent les mêmes caractéristiques structurales que les gros nanofils : absence de dislocations sur les longueurs observées au HRTEM.

En conclusion, retenons que l'existence et la stabilité de la phase cubique zinc-blende ont été démontrées pour des nanofils de GaAs de diamètre de 10 nm sur des longueurs de quelques dix micromètres par le procédé de croissance VLS-HVPE. Ce résultat est nouveau : à notre connaissance et jusqu'à aujourd'hui, les nanofils de GaAs de diamètre de 13 nm produits par MBE sont de structure wurtzite [Shtrikman09]. Ce résultat est analysé au regard des mécanismes de croissance au paragraphe suivant.

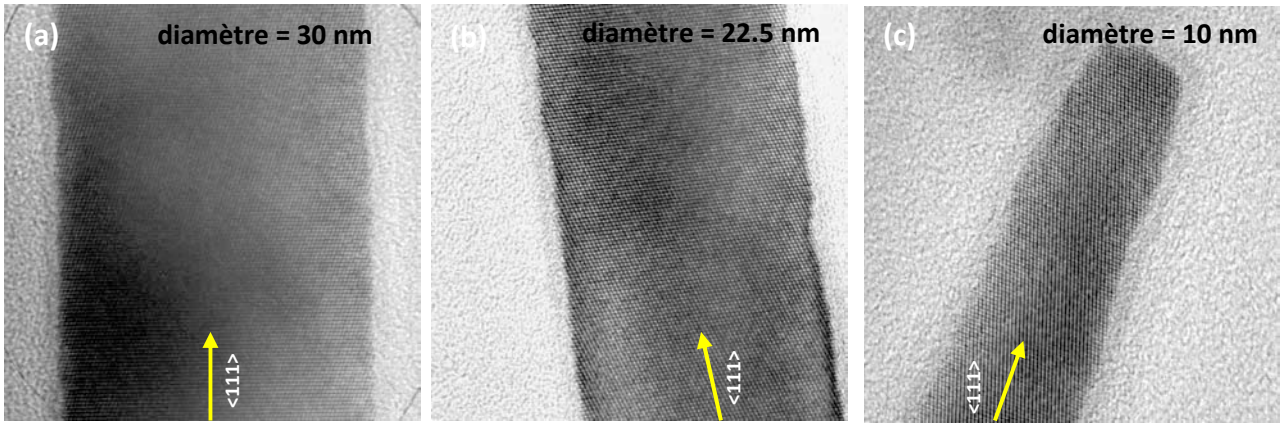


FIGURE 3.28 - Images HRTEM des nanofils de GaAs de différents diamètres inférieurs à 40 nm obtenus à T = 715°C et avec un rapport III/V = 4,4. (a) d = 30 nm, (b) d = 22,5 nm et (c) d = 10 nm.

3.5. Discussion : mécanisme de croissance et modélisation

Le principe général de la croissance assistée par gouttes catalytiques a été décrit au chapitre 1. Il implique une alimentation de la matière par diffusion à travers la goutte, et/ou par la surface de la goutte, et/ou par les flancs du nanofil depuis la surface du substrat, jusqu'à l'interface avec le nanofil, interface qui peut être liquide, partiellement liquide et solide, ou solide (VSS).

La croissance catalytique de semiconducteurs III-V par MBE et MOVPE est essentiellement gouvernée par le mécanisme de diffusion des atomes à partir de la surface du substrat [Seifert04 ; Jensen04 ; Dubrovskii05 ; Harmand07]. Sauf dans certains cas en MOVPE, où à une sursaturation élevée, l'apport de matière s'effectue de la phase vapeur dans la goutte, les flux de surface étant alors négligés [Dubrovskii09 ; Huang10 ; Ren11a]. Il a été montré que dans le cas de la croissance catalytique régie par l'apport de matière par diffusion de surface (depuis le substrat), la longueur des nanofils est inversement proportionnel à leur diamètre, tandis que la contribution des flux provenant directement de la phase vapeur ''direct impingement'' ont tendance à rendre la longueur et le diamètre indépendants [Schubert04 ; Johansson06 ; Plante06 ; Dubrovskii08 ; Huang10 ; Huang10a].

Dans le cas de la croissance en phase vapeur, l'étape de la décomposition des précurseurs sur la surface de la goutte occupe une place prépondérante qui peut ralentir le flux d'atomes pénétrant dans la goutte. Elle constitue donc une étape cinétiquement déterminante. En MOVPE, la décomposition de l'alkyle-Ga est très lente provoquant un blocage de la surface. L'hypothèse de la croissance VLS limitée par le cracking lent du TMGa (trimethylgallium) à basse température a été longuement discutée [Borgstrom04; Fortuna08]. La décomposition lente des précurseurs alkyles-Ga va alors diminuer l'anisotropie entre la croissance axiale et latérale des nanofils.

En HVPE, cette réaction de décomposition ne constitue pas une étape limitante. Les fréquences élevées de déchloruration du GaCl lui permet de se décomposer rapidement, probablement à l'adsorption sur la surface de la goutte Au-Ga. Nous pouvons nous attendre à une incorporation instantanée du Ga, et peut être de l'élément arsenic (voir l'analyse de la phase de la goutte catalytique ci-après), dans la goutte suivie par une diffusion rapide vers l'interface liquide-solide. La vitesse de croissance des nanofils (jusqu'à 170 µm/h) est significative de l'épitaxie liquide-solide, sans limitation de transport de masse : les pressions partielles de GaCl et d'As_2 sont suffisamment élevées en HVPE, et il y a une alimentation continue sur les nanofils en croissance. L'alimentation continue en précurseurs, assistée par des cinétiques de décomposition rapide permet de bénéficier d'une anisotropie de vitesse de croissance très grande entre la solidification axiale et la croissance latérale vapeur-solide (condensation). Ce régime de croissance limité par les cinétiques de décomposition des

réactants a été démontré par Park et al. [Park08] pour la croissance VLS de nanofils de silicium de longueur millimétrique avec des vitesses de croissance de 31 µm/min.

Cette première analyse repose sur le fait que la goutte Au-Ga est bien liquide. Qu'en est il exactement ?

Persson et al. [Persson04] ont mis en évidence un mécanisme de type VSS : les analyses in situ de la goutte d'Au-Ga par TEM ont montré que l'alliage demeure solide pendant la croissance de nanofils GaAs à température de 540°C par CBE (Chemical Beam Epitaxy). En 2005, Dick et al. [Dick05] ont montré qu'il n'y avait pas de croissance de nanofils de InAs par MOVPE à des températures où la goutte Au-In est considérée comme liquide, la croissance n'étant possible que si la goutte Au-In est solide pendant la croissance. Cette observation a été étendue sur une majorité des matériaux de semiconducteurs III-V synthétisés par la méthode MOVPE, y compris GaAs, GaP et InP [Dick05a]. Indépendamment, dans la même période Harmand et al. [Harmand05], par une analyse de la goutte par TEM, ont démontré que l'alliage Au-In était liquide pendant la croissance de nanofils d'InAs par MBE. Ils ont conclu que le procédé responsable de la croissance de nanofils InAs est le mécanisme VLS. Dayeh et al. [Dayeh07] se sont opposés à l'hypothèse de Dick qui suppose que la particule était solide pendant la croissance, et mettent en évidence un mécanisme VLS pour la croissance de nanofils InAs. Tchernycheva et al. [Tchernycheva07] ont montré au RHEED que la particule Au-In était liquide pour des températures supérieures à 425 °C pendant la croissance de nanofils InAs par VLS-MBE. D'après ces études, on trouve des contradictions et le mécanisme de croissance de nanofils par catalyseur n'est pas encore clairement établi.

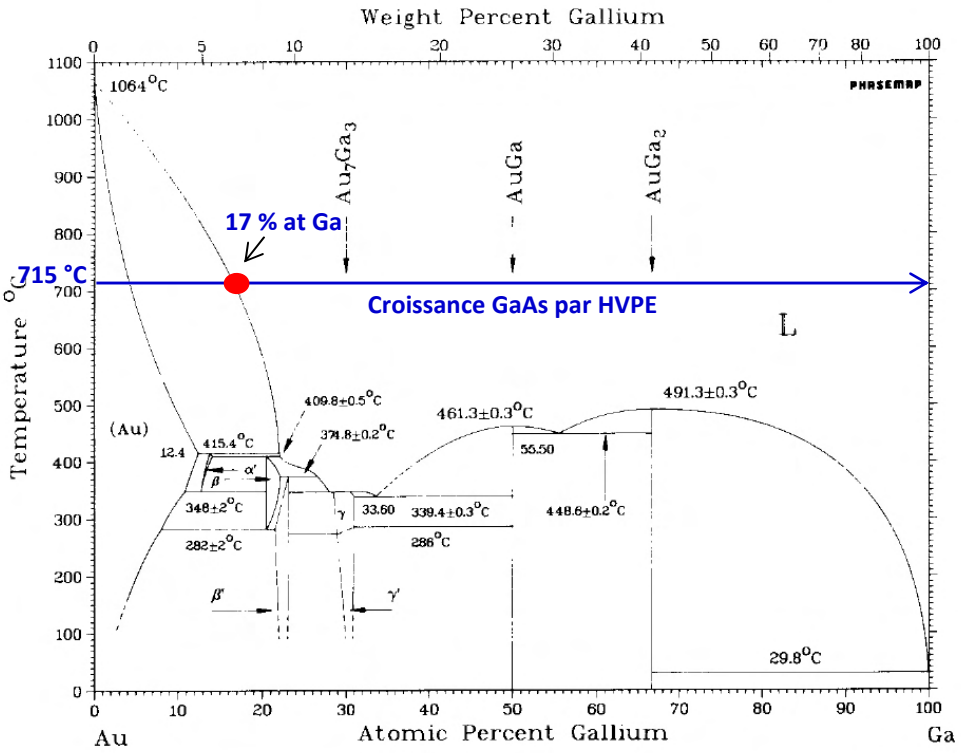


FIGURE 3.29 - Diagramme de phase du système Au-Ga [Elliot81].

En l'absence d'observation in situ, il n'est pas possible de déterminer la composition de la goutte dans l'environnement HVPE à haute température. Le diagramme de phase du binaire Au-Ga montre qu'à l'équilibre et pour des températures supérieures à 700 °C, les gouttes d'or doivent mouiller la surface GaAs du substrat et former des gouttes liquides avec une proportion de Ga importante (20 % au minimum) [Elliot81] (Fig.3.29). Les études portant sur des recuits de couches d'or déposées sur GaAs confirment cette concentration moyenne de Ga [Plante06a]. Il est établi que pour des températures de procédé inférieures à 630 °C, qui sont celles utilisées pour la croissance de nanofils InP, InAs et GaAs par MOVPE ou MBE, l'élément III détermine la phase de la goutte en conséquence de la faible solubilité de l'élément As dans Au. Pour la HVPE, la température de recuit est élevée, 715°C. Nous pouvons raisonnablement considérer qu'au recuit avant croissance, les gouttes d'Au forment un alliage liquide avec les atomes de Ga en concentration élevée (20 %, cf. diagramme de phase, Fig.3.29). Pendant la croissance, i.e. lorsque des éléments Ga et As sont apportés depuis la phase vapeur, le processus considéré est dynamique. En l'absence d'études du système Au-Ga-As et a fortiori pour des températures supérieures à 700 °C, il est difficile de conclure sur l'état de phase et

la composition de la goutte. Une introduction de l'élément As après adsorption en surface de la goutte n'est peut être pas à exclure. La phase liquide semble être la plus plausible compte tenu de la vitesse de croissance des nanofils. 170 µm/h est de l'ordre de grandeur d'une solidification, et non d'une condensation, même rapide.

Régime de croissance et homogénéité cristallographique des nanofils

Venons en maintenant au lien entre le régime de croissance et l'homogénéité cristallographique des nanofils synthétisés par HVPE. De nombreux efforts expérimentaux et théoriques ont permis de comprendre l'origine des fautes d'empilement (transitions wurtzite/zinc blende) [Glas07 ; Moewe08 ; Dubrovskii08 ; Johansson09 ; Ren11]. On peut s'attendre à ce que la VLS-HVPE, pour laquelle le régime de croissance est celui d'un apport continu de matière par la goutte, apport non freiné car la cinétique de décomposition des précurseurs gazeux est rapide, permette la croissance de nanofils homogènes. De fait, la longueur et la morphologie non fuselée des nanofils HVPE renforcent l'hypothèse d'un régime de croissance alimenté par la goutte : il n'y aurait pas de compétition entre la croissance axiale et une croissance radiale. Cette dernière est très faible, voire nulle. Ce mode de croissance unique par le haut favoriserait l'obtention de nanofils pur zinc-blende. En effet, comme la croissance est gouvernée essentiellement par l'apport de la matière directement de la phase vapeur ''direct impingement'', les atomes diffusent tout d'abord dans la goutte pour ensuite atteindre l'interface entre la goutte et la surface du substrat (ensuite le nanofil). On peut supposer que les germes de nucléation se forment à l'intérieur de la goutte car les atomes sont déjà dans la goutte avant la nucléation. La formation d'un germe de croissance à la ligne de phase triple en bord de la goutte n'est sans doute pas favorisée par le fait qu'il n'y a pas d'alimentation de la croissance par des atomes provenant du substrat par diffusion de surface et qui rejoindraient donc la phase liquide à la ligne triple (Fig. 3.30). L'énergie de surface germe-liquide (γ_{gl}) est probablement très similaire pour la phase zinc blende et wurtzite, donc la structure du germe est déterminée par l'énergie entre le germe et la surface du substrat γ_{gs} (ou le nanofil) [Glas07]. Sur un substrat de structure zinc blende la formation d'un germe wurtzite couterait un surplus d'énergie par rapport à la formation d'un germe blende de zinc (la différence d'énergie de cohésion entre les 2 phases cristallines est de 24 meV par paire de GaAs).

Les défauts rencontrés localement au niveau du cou sous la goutte, donc en fin de procédé, peuvent être attribués aux variations des paramètres expérimentaux pendant l'arrêt des flux de croissance (modification progressive des pressions partielles jusqu'à complète disparition des éléments $GaCl_g$ et As_{2g}/As_{4g} au dessus du substrat). La bonne cristallisation semblant être très sensible aux variations

locales instantanées de la composition de la phase vapeur, le cou est une zone effectivement soumise aux variations des conditions expérimentales correspondant à l'arrêt de la croissance. Cette dépendance forte aux conditions locales et à leur stabilité peut expliquer la diversité des résultats et des conclusions, parfois contradictoires, que l'on trouve dans la littérature entre deux groupes MOVPE. Avec le procédé HVPE, aucun défaut n'est observé sur toute la longueur des nanofils, soit pendant 30 minutes de process sur les expériences décrites dans ce manuscrit. Cette pureté cristalline indique a minima que nos conditions HVPE sont très stables pendant cette durée.

FIGURE 3.30 - Illustration schématique de la croissance VLS-HVPE, régie essentiellement par l'apport de la matière première directement de la phase vapeur dans la goutte. γ_{gl} *est l'énergie par unité de surface des interfaces latérales entre le germe et le liquide,* γ_{gs} *entre le germe et le substrat.*

La VLS-HVPE a montré que la structure cubique était encore observée pour un diamètre de nanofil de 10 nm. Ce résultat est en contradiction avec la prédiction théorique de Akiyama [Akiyama06] et Shtrikman [Shtrikman09], qui stipule que la phase wurtzite est la plus stable pour des diamètres autour de 12 nm. Nous expliquons la contradiction de la manière suivante : les prédictions théoriques reposent sur une analyse de forme d'équilibre d'un solide, or nos nanofils ont été synthétisés, il s'agit de cristallogénèse, c'est un processus dynamique : l'historique et les conditions de cristallisation doivent être prises en compte et doivent jouer sur la phase adoptée par les nanofils in fine. A l'instant où nous concluons pour ce manuscrit de thèse, nous pouvons dire que les nanofils de GaAs de diamètre de 10 nm synthétisés par HVPE à haute température cristallisent en phase cubique, le mode de croissance purement axial et dans des conditions de paramètres expérimentaux stables étant peut être à l'origine de l'observation de la phase cubique.

Eléments de modélisation

Le processus de croissance des nanofils GaAs en environnement HVPE est présenté dans la figure 3.31. Il se décompose en trois étapes : (1) adsorption des espèces GaCl et As_2/As_4 sur la surface de la goute et déchloruration, (2) transport des atomes de Ga dans la goutte et transport des atomes d'As en surface et/ou dans la goutte, (3) solidification. Pour chaque étape, on peut associer un flux de matière F_i. Dans un régime de croissance rapide et stable, on a $F_{(1)} = F_{(2)} = F_{(3)}$, c'est un régime purement ''cinétique''.

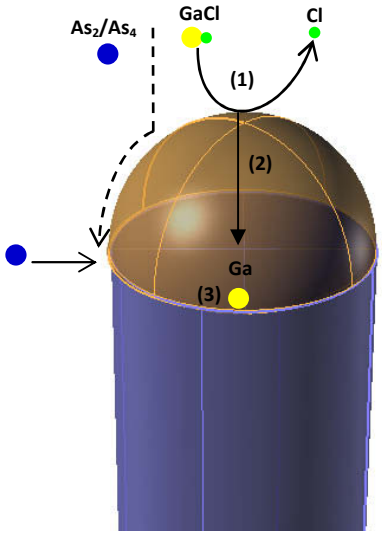


FIGURE 3.31 - Représentation schématique du mécanisme de croissance VLS-HVPE, régime cinétique.

Les modèles théoriques développés récemment ont porté sur la description des effets de diffusion de surface, la nucléation et la croissance à l'interface et sa dépendance au degré de sursaturation de la goutte [Glas07 ; Dubrovskii08 ; Plante09 ; Jong10]. Cependant, les processus atomiques au niveau de la goutte ne sont pas précisément connus. En effet, il n'est pas encore établi comment la goutte transfère la matière jusqu'à l'interface avec le nanofil. En HVPE, la croissance des nanofils est régie par l'apport de matière directement de la phase vapeur. Le GaCl se décompose sur la surface de la goutte, puis il diffuse dans la goutte. L'arsenic est supposé avoir une faible solubilité, voire nulle, dans l'Au (cependant, l'incorporation de l'As n'est pas complètement exclue [Martelli12]). Nous avons cependant une goutte d'alliage Au-Ga. Pour l'heure, nous supposerons une diffusion des éléments As essentiellement par la surface de la goutte, éventuellement assistée par une diffusion interne à la goutte, jusqu'à l'interface de solidification. Nous nous sommes donc attachés à évaluer le flux de diffusion des atomes de Ga dans l'alliage Au-Ga.

Les grandes vitesses de croissance des nanofils de structure zinc blende stable quel que soit le diamètre suggère un contrôle cinétique. Cela n'est vrai que si les atomes de gallium traversent rapidement la goutte pour atteindre l'interface. C'est ce mécanisme de diffusion ''transversale'' que nous allons étudier par la méthode dynamique moléculaire. Nous utilisions la DFT (Density Fonctional Theory) sur une base d'ondes planes, car celles-ci sont adaptées aux systèmes périodiques comme ceux de notre étude. J'ai initié ces calculs durant ma thèse en collaboration avec le groupe Surfaces et Interfaces de matériaux de L'Institut Pascal. Ils seront présentés en annexe C.

Le logiciel ABINIT [Gonze02] a été utilisé, en remplaçant les électrons du cœur par un pseudopotentiel [Fuchs99]. Nous faisons le choix de la fonctionnelle *ab initio* PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) [Perdew96 ; Perdew97]. ABINIT est un logiciel numérique utilisant une grille de points-k dans la première zone de Brillouin. Dans cette étude, elle a les dimensions 16x16x1.

D'après le diagramme de phase Au-Ga (Fig.3.29) on peut conclure qu'à la température de croissance de 715 °C la goutte est liquide seulement pour des concentrations atomiques en gallium supérieures à 20%. Ici nous allons considérer le composé Au-Ga comme alliage liquide pour étudier la diffusion du gallium dans celui-ci.

La diffusion du gallium à partir de la surface extérieure de la goutte Au-Ga vers l'interface entre la goutte et le nanofil est prévue pour être très rapide pour deux raisons : (i) les rayons atomiques de l'or et du gallium sont similaires [Cordero08] (136 et 135 pm), et (ii) à la température de croissance de 715 °C, la goutte est liquide [Elliot81]. Nous avons simulé différentes configurations par la dynamique moléculaire Car-Parinello [Parinello85]. La simulation montre que le gallium de l'interface extérieure entre dans un premier interstice déplaçant le gallium qui s'y trouve vers le suivant, et ainsi en cascade, jusqu'à la sortie de l'alliage à l'interface avec le GaAs, soit en impliquant aucun « long » déplacement.

Les atomes de gallium traversent rapidement l'alliage Au-Ga et cela dès le deuxième pas Car-Parinello. Le coefficient de diffusion est estimé à 3.10^{-9} m^2 s^{-1}.

Les solutions analytiques de la loi de Fick en une dimension, montrent que la quasi-totalité des atomes de gallium diffusent dans la goutte à l'interface goutte/surface GaAs (001). Pour des temps de croissance de 4 et 30 minutes, il reste seulement une fraction de 5.10^{-5} et 10^{-5}, respectivement à l'intérieur de la goutte.

La cinétique de diffusion élevée des atomes de gallium à travers la goutte Au-Ga renforce l'hypothèse de l'alimentation rapide et continue de l'interface liquide-solide avec le nanofil :

il se crée un flux de diffusion entre la surface de la goutte et l'interface, dû à une différence de concentration des espèces qui s'établit par disparition de ces espèces à l'interface où a lieu le

processus de solidification. Les premiers résultats de calculs DFT confirmeraient que le fait que l'on ne trouve pas de trace de Ga dans la goutte sur analyse post-croissance ne vient donc pas d'une « expulsion » du Ga en fin de croissance (hypothèse discuté par Xu et al [Xu12]), mais bien d'une incorporation quasi-totale des Ga jusqu'aux derniers amenés avant que la pression partielle de $GaCl_g$ ne tombe à zéro.

3.6. Bilan général

La stabilité et la reproductibilité du procédé VLS-HVPE pour la synthèse de nanofils de GaAs a été démontrée. Les nanofils de diamètre supérieur à 40 nm présentent une structure zinc-blende cubique sans défauts (dislocations) et sans fautes d'empilement sur des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres. Les nanofils sont synthétisés à forte vitesse de croissance, jusqu'à 170 µm/h, ce qui ne nuit pas à leur qualité cristallographique et permet de synthétiser des nanofils très longs en quelques dizaines de minutes.

Les nanofils de diamètre inférieur à 40 nm continuent de cristalliser en phase cubique pure, sans défaut, y compris pour un diamètre de 10 nm. Les calculs qui prédisent une structure wurtzite à faible diamètre sont des calculs à l'équilibre. Mais il s'agit ici de synthèse, donc de cristallogénèse dynamique : l'historique, la cinétique, les mécanismes mis en jeu lors de la cristallisation entrent en jeu et peuvent modifier l'énergie à l'équilibre. La cristallogénèse VLS en environnement HVPE montre que des conditions expérimentales stables, une cinétique élevée grâce à l'utilisation d'une température de croissance supérieure à 700°C, un apport de matière qui s'effectue préférentiellement de manière axiale conduisent à la synthèse de nanofils de structure constante. Dans ces conditions, la structure cubique est probablement favorisée par la formation des germes de structure cubique à l'interface entre la goutte et le nanofil.

Bibliographie

[Akiyama06] Akiyama T; Sano K; Nakamura K; Ito T 2006 *Japanese Journal of Applied Physics* ***45*** L275

[Banerjee06] Banerjee R; Bhattacharya A; Genc A; Arora BM 2006 *Philosophical Magazine Letters* **86** 807

[Bao08] Bao J; Bell D C; Capasso F; Wagner J B; Martensson T; Tragardh J and Samuelson L 2008 *Nano Letters* **8** 836

[Bauer10] Bauer B; Rudolph A; Soda M; Fontcuberta i Morral A; Zweck J; Schuh D; Reiger E 2010 *Nanotechnology* **21** 435601

[Belabbes12] Belabbes A; Panse C; Furthmuller J; Bechstedt F *Physical Review* B **86** 075208

[Borgstrom04] Borgstrom M; Deppert K; Samuelson L; Seifert W 2004 *Journal of Crystal Growth* **260** 18

[Breuer11]Breuer S ; Pfuller C ; Flissikowski T ; Brandt O ; Grahn H T ; Geelhaar L; Riechert 2011 *Nano Letters* **11** 1276

[Brewster09] Brewster M; Schimek O; Reich S; Gradecak S 2009 *Physical Review B* **80** 201314

[Cahangirov09] Cahangirov S and Ciraci S 2009 *Physical Review* B **79** 165118

[Caroff09] Caroff P; Dick K A; Johansson J; Messing M E; Deppert K and Samuelson L 2009 *Nature Nanotechnology* **4** 50

[Chang07] Chang C Y; Pearton S J; Huang P J; Chi G C; Wang H T; Chen J J; Ren F; Chen K H; Chen L C 2007 *Applied Surface Science* **253** 3196

[Cirlin10] Cirlin G E; Dubrovskii V G; Samsonenko Y B; Bouravleuv A D; Durose K; Proskuryakov Y Y; Mendes B; Bowen L; Kaliteevski M A; Abram R A; Zeze D 2010 *Physical Review B* **82** 035302

[Colombo11] Colombo C; Krogstrup P; Nygård J; Brongersma M L and Fontcuberta i M A 2011 *New Journal of Physics* **13** 123026

[Cordero08] Cordero B; Gomez V; Platero-Prats A E; Revés M; Echeverria J; Cremades E; Barragan F; Alvarez S 2008 *Dalton Transactions* **21** 2832

[Czaban09] Czaban J A; Thompson D A; LaPierre R R 2009 *Nano Letters* **9** 148

[Dayeh07] Dayeh S A; Yu E T; Wang D 2007 *Nano Letters* **7** 2486

[Dheeraj08] Dheeraj D L; Patriarche G; Zhou H; Hoang T B; Moses A F; Grønsberg S; van Helvoort A T J; Fimland B-O; Weman H 2008 *Nano Letters* **8** 4459

[Dick05] Dick K A; Deppert K; Martensson T; Mandl B; Samuelson L; Seifert W 2005 *Nano Letters* **5** 761

[Dick05a]Dick K A; Deppert K; Karlsson L S; Wallenberg L R; Samuelson L; Seifert W 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 1603

[Dick06] Dick K A; Deppert K; Samuelson L; Seifert W 2006 *Journal of Crystal Growth* **297** 326

[Dick10] Dick1 K A; Caroff P; Bolinsson J; Messing M E; Johansson J; Deppert K; Wallenberg L R Samuelson L 2010 *Nanotechnology* **25** 024009

[Dubrovskii05] Dubrovskii V G; Cirlin G E; Soshnikov I P; Tonkikh A A; Sibirev N V; Samsonenko Y B; Ustinov V M 2005 *Physical Review B* **71** 205325

[Dubrovskii09] Dubrovskii V G; Sibirev N V; Cirlin G E; Bouravleuv A D; Samsonenko Y B; Dheeraj D L; Zhou H L; Sartel C; Harmand J C; Patriarche G; Glas F 2009 *Physical Review B* **80** 205305

[Elliot81] Elliot R and Shunk F A 1981 *Bulletin Alloy Phase Diagrams* **2** 356

[Fontcuberta08] Fontcuberta M A; Colombo C; Abstreiter G; Arbiol J; Morante J R *Applied Physics Letters* **92** 063112

[Fortuna08] Fortuna S A; Wen J; Chun I S; Li X 2008 *Nano Letters* **8** 4421

[Fuchs99] Fuchs M; Scheffler M 1999 *Computer Physics Communications* **119** 67

[Fujii90] Fujii M; Iwanaga H; Shibata N 1990 *Journal of Crystal Growth* **99** 179

[Gil03] Gil E ; Napierala J ; Pimpinelli A ; Cadoret R ; Trassoudaine A ; Castelluci D 2003 *Journal of Crystal Growth* **258** 14

[Glas07] Glas F; Harmand J C; Patriarche G 2007 *Physical Review Letter* **99** 146101

[Gonze02] Gonze X; Beuken J M; Caracas R; Detraux F; Fuchs M; Rignanese G M; Sindic L; Verstraete M; Zerah G; Jollet F; Torrent M; Roy A; Mikami M; Ghosez Ph; Raty J Y; Allan D C 2002 *Computational Materials Science* **2** 478

[Han11] Han N; Wang F; Hui A T;Hou J J; Shan G; Xiu F; Hung T F;Ho J C 2011 *Nanotechnology* **22** 285607

[Han11a] Han N; Hui A T; Wang F; Hou J J; Xiu F; Hung T F; Ho J C 2011 *Applied Physics Letters* **99** 083114

[Harmand05] Harmand J C; Patriarche G; Péré-Laperne N; Mérat-Combes M N; Travers L ; Glas F 2005 *Applied Physics Letters* **87** 203101

[Harmand07] Harmand J C ; Tchernycheva M ; Patriarche G ; Travers L ; Glas F ; Cirlin G 2007 *Journal of Crystal Growth* **301** 853

[Hiruma91] Hiruma K; Katsuyama T; Ogawa K; Koguchi M; Kakibayashi H; Morgan G P 1991 *Applied Physics Letters* **59** 431

[Hiruma11]Hiruma K; Tomioka K; Mohan P; Yang L; Noborisaka J; Hua B; Hayashida A; Fujisawa S; Hara S; Motohisa J; Fukui T 2011 *Journal of Nanotechnology* **2012** 169284

[Hua09] Hua B; Motohisa J; Kobayashi Y; Hara S; Fukui T 2009 *Nano Letters* **9** 112

[Huang10] Huang H; Ren X; Ye X; Guo J; Wang Q; Yang Y; Cai S and Huang Y 2010 *Nano Letters* **10** 64

[Huang10a] Huang H; Ren X M; Ye X; Guo J W; Wang Q; Zhang X; Cai S W; Huang Y Q 2010 *Nanotechnology* **21** 475602

[Jensen04] Jensen L E; Bjork M T; Jeppesen S; Persson A I; Ohlsson B J; Samuelson L 2004 *Nano Letters* **4** 1961

[Johansson06] Johansson J; Wacaser B; Dick K A; Seifert W 2006 *Nanotechnology* **17** 355

[Johansson09] Johansson J, Karlsson L S; Dick K A; Bolinsson J; Wacaser B A; Deppert K; Samuelson L 2009 *Crystal Growth and Design* **9** 766

[Joyce07] Joyce H J; Gao Q; Tan H H; Jagadish C; Kim Y; Zhang X; Guo Y N; Zou J 2007 *Nano Letters* **7** 921

[Joyce08] Joyce H J; Gao Q; Tan H H; Jagadish C; Kim Y; Fickenscher M A; Perera S; Hoang T B; Smith L. M; Jackson H E; Yarrison-Rice J M; Zhang X; Zou J 2008 *Advanced Functional Materials* **18** 3794

[Joyce09] Joyce H J; Gao Q; Tan H H; Jagadish C; Kim Y; Fickenscher M A; Perera S; Hoang T B; Smith L. M; Jackson H E; Yarrison-Rice J M; Zhang X; Zou J 2009 *Nano Letters* **9** 695

[Joyce11] Joyce H J; Gao Q; Tana H H; Jagadish C; Kim Y; Zou J; Smith L M; Jackson H E; Yarrison-Rice J M; Parkinson P; Johnston M B 2011 *Progress in Quantum Electronics* **35** 23

[Jong10] Jong E D; LaPierre R R; Wen J Z 2010 *Nanotechnology* **21** 045602

[Kang12] Kang J H; Gao Q; Parkinson P; Joyce H J; Tan H H; Kim Y; Guo Y; Xu H; Zou J; Jagadish C 2012 *Nanotechnology* **23** 415702

[Larsson07] Larsson M W; Wagner J B; Wallin M; Håkansson P; Froberg L E; Samuelson L; Wallenberg L R 2007 *Nanotechnology* **18** 015504

[Lehmann12] Lehmann S; Jacobsson D; Deppert K; Dick K A 2012 *Nanoscale Research* **5** 470

[Maharjan09] Maharjan A; Pemasiri K; Kumar P; Wade A; Smith L M; Jackson H E; Yarrison-Rice J M; Kogan A; Paiman S; Gao Q; Tan H H; Jagadish C 2009 *Applied Physics Letters* **94** 193115

[Martelli12] Présentation orale dans le 6^{e} Workshop NWG (Nanowire Growth) juin 2012, Rome

[McMahon05] McMahon M I and Nelmes R J 2005 *Physical Review Letter* **95** 215505

[Moewe08] Moewe M; Chuang L C; Dubrovskii V G; Chang-Hasnain C 2008 *Journal of Applied Physics* **104** 044313

[Motohisa04] Motohisa J; Noborisaka J; Takeda J; Inari M; Fukui T 2004 *Journal of Crystal Growth* **272** 180

[Noborisaka05] Noborisaka J; Motohisa J; Fukui T2005 *Applied Physics Letters* **86** 213102

[Park08] Park W; Zheng G; Jiang X; Tian B; Lieber C M 2008 *Nano Letters* **8** 3004

[Parrinello85] Car R and Parrinello M 1985 *Physical Review Letters* **55** 2471

[Patriache08] Patriarche G; Glas F; Tchernycheva M; Sartel C; Largeau L; Harmand J C 2008 *Nano Letters* **8** 1638

[Plante06] Plante M C and Lapierre R R 2006 *Journal of Crystal Growth* **286** 394

[Plante06a] Plante M C; Garrett J; Ghosh S C; Kruse P; Schriemer H; Hall T; LaPierre R R 2006 *Applied Surface Science* **253** 2348

[Plante08] Plante M C and LaPierre R R 2008 *Nanotechnology* **19** 495603

[Plante09] Plante M C; LaPierre R R 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 114304

[Pemasiri09] Pemasiri K ; Montazeri M; Gass R; Smith L M; Jackson H E; Yarrison-Rice J; Paiman S; Gao Q; Tan H H; Jagadish C, Zhang X; Zou J 2009 *Nano Letters* **9** 648

[Peng12] Peng W; Jabeen F; Jusserand B; Harmand J C; Bernard M 2012 *Applied Physics Letters* **100** 073102

[Perdew96] Perdew J P; Burke K; Ernzerhof M 1996 *Physical Review Letters* **77** 3865

[Perdew97]Perdew J P; Burke K; Ernzerhof M 1997 *Physical Review Letters* **78** 1396

[Persson04] Persson A I; Larsson M W; Stentström S; Ohlsson B J; Samuelson L; Wallenberg L R 2004 *Nature Materials* **3** 677

[Ramdani10] Ramdani M R ; Gil E ; Leroux C ; André Y ; Trassoudaine A ; Castelluci D ; Bideux L ; Monier G ; Goumet C R ; Kupka R 2010 *Nano Letters* **10** 1836

[Ren11] Ren S; Zhao N; Crawford S C; Tambe M; Bulovic V; Gradecak S 2011 *Nano Letters* 11 408

[Ren11a] X. Ren H; Huang H; Dubrovskii V G; Sibirev N V; Nazarenko M V; Bolshakov A D; Ye X; Wang Q; Huang Y; Zhang X; Guo J; Liu X 2011 *Semiconductor Science and Technology* **26** 014034

[Salem09] Salem B; Dhalluin F; Baron T; Jamgotchian H; Bedu F; Dallaporta H; Gentile P; Pauc N; Hertog M I; Rouviere J L ; Ferret P 2009 *Material Science and Engineering* B **159** 83

[Schubert04] Schubert L; Werner P; Zakharov N; Gerth G; Kolb F; Long L; Gosele U 2004 *Applied Physics Letters* **84** 4968

[Seifert04] Seifert W; Borgstrom M; Deppert K; Dick K A; Johansson J; Larsson M W; Martensson T; Skold N; Svensson C P T; Wacaser B A; Wallenberg L R; Samuelson L 2004 *Journal of Crystal Growth* 272 211

[Shtrikman09] Shtrikman H; Popovitz-Biro R; Kretinin A; Houben L; Heiblum M; Bukała M; Galicka M; Buczko R; Kacman P 2009 *Nano Letters* **9** 1506

[Shtrikman09a] Shtrikman H; Popovitz-Biro R; Kretinin A; Heiblum M 2009 *Nano Letters* **9** 215

[Soci08] Soci C; Bao X Y; Aplin D P R; Wang D 2008 *Nano Letters* **8** 4275

[Spirkoska09] Spirkoska D; Arbiol J; Gustafsson A; Conesa-Boj S; Glas F; Zardo I; Heigoldt M; Gass M H; Bleloch A L; Estrade S; Kaniber M; Rossler J; Peiro F; Morante J R; Abstreiter G; Samuelson L; Fontcuberta A M 2009 *Physical Review B* **80** 245325

[Tchernycheva07] Tchernycheva M ; Travers L ; Patriarche G ; Glas F ; Harmand J C ; Cirlin G E ; Dubrovskii V G 2007 *Journal of Applied Physics* **102** 094313

[Tomioka09] Tomioka K; Kobayashi Y; Motohisa J; Hara S; Fukui T 2009 *Journal Nanotechnology* **20** 145302

[Tomioka10] Tomioka K; Motohisa J; Hara S; Hiruma K; Fukui T 2010 *Nano Letters* **10** 1639

[Verheijen07] Verheijen M A; Algra R E; Borgström M T; Immink W G G; Sourty E; van Enckevort W J P; Vlieg ; Bakkers E P 2007 *Nano Letters* **7** 3051

[Woo08] Woo R L; Xiao R; Kobayashi Y; Gao L; Goel N; Hudait M K; Mallouk T E Hicks R F 2008 *Nano Letters* **8** 4664

[Xu12] Xu H; Wang Y; Guo Y; Liao Z; Gao Q; Jiang N; Tan H H; Jagadish C; Zou J 2012 *Crystal Growth and Design* **12** 2018

[Yazi11] Yazji S; Zardo I; Soini M; Postorino P; Fontcuberta A M; Abstreiter G 2011 *Nanotechnology* **22** 325701

[Yeh92] Yeh C Y; Lu Z W; Froyen S; Zunger A 1992 *Physical Review B* **46** 10086

[Zanolli07] Zanolli Z; Fuchs F; Furthmuller J; von Barth U; Bechstedt F 2007 *Physical Review* B **75** 245121

[Zou07] Zou J ; Paladugu M ; Wang H ; Auchterlonie G J ; Guo Y N ; Kim Y; Gao Q; Joyce H J; Tan H H; Jagadish C 2007 *Small* **3** 389

Conclusion et perspectives

Les nanofils de GaN et de GaAs sont essentiellement synthétisés par les techniques MBE, MOVPE et CVD. Par rapport aux autres techniques, la HVPE offre l'avantage de permettre une croissance rapide de matériaux (jusqu'à 100 µm/h pour la croissance de couches de GaN) dû à l'utilisation de précurseurs chlorés. En effet, leur fréquence de déchloruration est très rapide, il n'y a donc pas de retard cinétique aux réactions de dépôt ; une augmentation (ou diminution) de la sursaturation de la phase vapeur entraîne quasi instantanément un déplacement de la réaction vers la formation du solide (ou vers sa sublimation).

Peu de groupes dans le monde explorent la synthèse de nanofils de GaN par la méthode aux hydrures et aucun pour le GaAs. Peu d'informations sur les conditions expérimentales de croissance des nanofils de GaN réalisés par cette méthode et sur leurs propriétés sont disponibles.

L'objectif de ce travail était, d'une part, de démontrer la faisabilité de la croissance de nanofils de GaN et, d'autre part, la recherche des conditions expérimentales optimales d'obtention de nanofils de GaAs de faible diamètre. Nous pouvons résumer les principaux résultats en trois parties.

Croissance de fils de GaN directement sur substrats silicium et saphir

La synthèse des nanofils de GaN par les autres méthodes nécessite, préalablement à la croissance, une préparation de la surface par nitruration ou dépôt d'une couche d'AlN. En se plaçant dans des conditions expérimentales appropriées, nous avons pu montrer la possibilité de synthétiser des fils directement sur la surface de substrats saphir plan-c et $Si(111)$. Nous avons trouvé qu'un faible rapport V/III est nécessaire pour la croissance des fils. Un rapport V/III égal à 7 conduit à la croissance des fils avec un grand rapport de forme. Nous avons montré que la température de croissance est un paramètre important. La croissance des nanostructures et fils est effectuée à 740 °C. En dessous, aucune croissance n'a été observée à cause de la faible déchloruration du GaCl et de la faible mobilité des atomes sur la surface du substrat. Les fils obtenus sont de polarité N quelle que soit la nature du substrat utilisé.

La croissance des nanostructures (tripodes et branches) de GaN se produit via la croissance d'un germe de différentes géométries en tout début de croissance. La forme finale des nanostructures est la conséquence immédiate de la forte anisotropie de croissance entre les facettes des germes de géométrie variable.

Croissance catalytique de nanofils de GaN

La faisabilité de la croissance VLS de nanofils de GaN a été démontrée dans un environnement HVPE. Dans un premier temps, nous avons étudié la croissance de nanofils de GaN sur substrat saphir plan-c par HVPE en utilisant le nickel comme catalyseur. L'influence des conditions expérimentales de croissance telles que la température, le rapport V/III et le substrat ont été étudiées de manière systématique.

Des nanofils de 25 µm de long ont été synthétisés pour une température de 980 °C et un rapport V/III égal à 7. Les analyses TEM et EDS ont révélé que les nanofils sont de structure wurtzite et évoluent selon les deux directions $\left[11\bar{2}0\right]$ et $\left[10\bar{1}0\right]$. La croissance de nanofils a été favorisée en contrôlant in-situ la concentration des atomes du gallium dans la goutte métallique par la pression partielle d'ammoniac dans la phase gazeuse. En se basant sur la physique de la croissance proche de l'équilibre thermodynamique et le diagramme de phase Ni-Ga, nous avons conclu que la goutte est de composition riche Ga et la croissance est gouvernée par un mécanisme VLS.

La croissance de nanofils de GaN à partir d'un alliage or-nickel (Au-Ni) sur substrat saphir plan-c a été étudiée. Le but était de baisser le point eutectique pour se placer dans des conditions favorisant la croissance par un mécanisme pur VLS. Une augmentation de la vitesse de croissance, jusqu'à 130 µm/h, jamais reportée dans la littérature par les procédés VPE, et de la densité des nanofils a été observée. La diminution du flux d'ammoniac favorise la croissance axiale des nanofils. Les analyses HRTEM et EDS ont révélé que les nanofils sont de structure pure wurtzite sur toute leur longueur et évoluent selon la direction $\left[0001\right]$. Le maintien d'un diamètre constant pendant toute la croissance du nanofil constitue un point remarquable de ce travail. L'étude réalisée par la microphotoluminescence a démontré d'excellentes propriétés optiques, comparables à celle obtenues sur des nanofils élaborés par MBE sans catalyseur (FWHM = 1 meV). Ces résultats obtenus marquent l'état de l'art actuel pour les procédés VPE.

Croissance catalytique de nanofils de GaAs

La stabilité et la reproductibilité du procédé VLS-HVPE pour la synthèse de nanofils de GaAs a été démontrée. La croissance des nanofils a été réalisée à des températures entre 700 et 735 °C et un rapport III/V entre 2,2 et 6,6. Les nanofils obtenus présentent des diamètres uniformes quelles que soit les conditions expérimentales étudiées. L'augmentation de la longueur moyenne des nanofils avec la température de croissance confirme l'hypothèse d'un régime de croissance limitée par la

cinétique de décomposition des précurseurs $GaCl_g$. La diminution de la longueur moyenne avec l'augmentation de la pression partielle de $GaCl_g$ (augmentation du rapport III/V) est la conséquence d'une saturation des surfaces en espèces GaCl non décomposées.

Les nanofils de diamètres supérieurs à 40 nm présentent une structure zinc-blende cubique sans défauts (dislocations) et sans fautes d'empilement sur des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres. Les nanofils sont synthétisés à forte vitesse de croissance, jusqu'à 170 µm/h, ce qui ne nuit pas à leur qualité cristallographique et permet de synthétiser des nanofils très longs en quelques dizaines de minutes. Les nanofils de diamètres inférieurs à 40 nm continuent de cristalliser en phase cubique pure, sans défaut, y compris pour un diamètre de 10 nm.

Ce résultat est important, car il permet d'appuyer l'hypothèse d'un apport de matière première direct à l'interface liquide-solide à travers le catalyseur, et rejette la possibilité d'une croissance VLS HVPE limitée par diffusion des ad-espèces, soit depuis la surface du substrat soit depuis les flancs des nanofils. Ce régime de croissance purement axial a certainement favorisé la synthèse de nanofils de GaAs de structure homogène.

Perspectives

L'ensemble des résultats de ce travail de thèse sera poursuivi dans le cadre d'une nouvelle thèse et de stages de Master recherche.

En ce qui concerne les matériaux nitrures, des études optiques seront développé afin de démonter le régime de couplage fort dans les nanofils de GaN. Le dopage de ces fils sera mis en œuvre. Dans le cadre de l'ANR FIDEL, la croissance des nanofils d'InGaN, actuellement en cours, sera consolidée avec comme objectif l'incorporation d'indium en forte concentration.

Pour le matériau GaAs, l'organisation de nanofils devra être maîtrisée, par exemple, par la croissance sur substrat masqué GaAs $(111)_B$. Un projet ANR en collaboration avec l'Ecole Polytechnique LPMC pour l'étude de l'effet de la polarisation de spin et en préparation. Dans ce contexte, le dopage des nanofils GaAs est en cours d'expérimentation.

L'ensemble de ce travail a permis de valoriser les paramètres permettant de contrôler la croissance de nanofils par HVPE. Nous avons acquis un savoir-faire suffisant pour imposer le procédé HVPE pour le domaine des nanofils III-V dans lequel la HVPE exprime son plein potentiel.

Annexes

Annexe A

A.1. Transfert de masse

Le transfert de masse a été modélisé par la méthode des éléments finis avec un profil de vitesse parabolique [Banvillet92]. Dans les conditions expérimentales habituelles d'épitaxie par les méthodes aux chlorures et aux hydrures, les résultats de cette modélisation ont montré que la pression partielle P_i de l'espèce gazeuse *i* au-dessus du substrat pouvait être reliée à celle introduite dans le réacteur P_{i0}, par la relation :

$$P_i = P_{i0} \pm \frac{V_G}{2k_t} \tag{A.1}$$

Les signes + et – sont relatifs aux espèces produites et consommées par la réaction de dépôt, V_G est la vitesse de croissance cristalline, et k_t est le coefficient de transport défini par la relation :

$$k_t = \frac{2D_{ig}\Omega}{dk_B T_m} \tag{A.2}$$

Ω est le volume d'une molécule cristalline. d est la distance substrat-paroi interne supérieure du réacteur, lorsque la couche limite du transfert de masse est supposée avoir la même largeur que la couche limite de vitesse en régime de Poiseuille, c'est à dire $d/2$. Dans le cas général de ce mode 1D, d est donc le double de la largeur de la couche limite de concentration des espèces gazeuses. D_{ig} est le coefficient de diffusion de la molécule ig dans la phase vapeur à la température moyenne T_m du réacteur. La valeur D_{ig} est déduite de la formule suivante :

$$D_{ig} = D_{0i}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,83} \tag{A.3}$$

où D_{0i} est le coefficient de diffusion de la molécule *i* à $T_0 = 273K$.

A.2. Traitement statistique de l'équilibre dynamique surface-vapeur

La première étape de la modélisation cinétique est le calcul des flux globaux d'adsorption et de désorption des espèces.

Les flux d'adsorption sont de type : $J_{i+} = k_{i+}\ F_i\ \theta_{vacant}$

avec F_i : l'apport de matière, soit la pression partielle de l'élément i considéré,

θ_{vacant} : le taux de recouvrement en sites vacants de la surface,

k_{i+} : la constante cinétique de la forme $$k_{i+} = C_{i+}(T)\exp\left(\frac{-E_{i+}}{k_B T}\right) \text{ et } C_{i+} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}$$

(remarque : le terme pré-exponentiel C_{i+} est le terme de Ernst-Knudsen classique).

Les flux de désorption sont de type : $$J_{i-} = k_{i-} \quad \theta_i$$

avec θ_i : le taux de recouvrement en sites de la surface occupés par l'ad-espèce i,

k_{i-} : la constante cinétique de la forme $$k_{i-} = C_{i-}(T)\exp\left(\frac{-E_{i-}}{k_B T}\right) \text{ et } C_{i-} \propto \prod z$$

(le terme pré-exponentiel C_{i-} est exprimé à partir des fonctions de partition des espèces adsorbées).

Par suite, on écrit les équations de conservation de la matière sur la surface du substrat :
si J_{di} sont les flux de diffusion de surface de l'ad-espèce i, alors on a

$$J_{di} = J_{i+} - J_{i-}$$

(voir figure A.1).

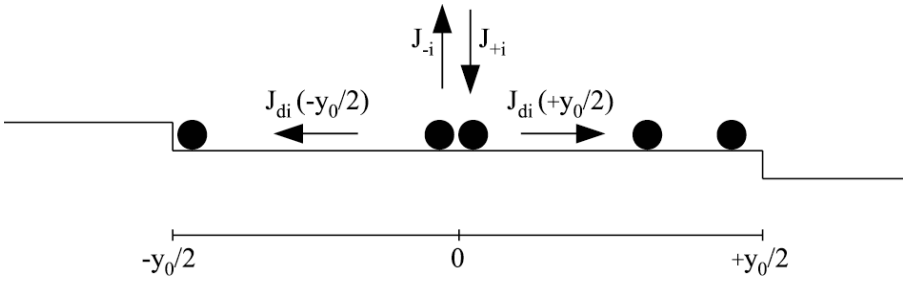


FIGURE A.1 - Schéma d'une surface à marches (substrat désorienté) avec une terrasse de largeur y_0.

La vitesse de croissance R est in fine exprimée à partir de l'avancée des marches :

$$R = \frac{h}{t} = h\frac{\dot{y}}{y_0} = \frac{\Omega}{y_0} \times \left[-J_{di}\left(-\frac{y_0}{2}\right) + J_{di}\left(+\frac{y_0}{2}\right) \right] \qquad \text{(A.4)}$$

Les flux de diffusion unidimensionnels (on ne considère pas de gradient de concentration de l'espèce i selon la 2^e dimension de la surface) sont exprimés classiquement par la loi de diffusion de Fick :

$$J_{di} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y}$$

(D_i et c_i respectivement coefficient de diffusion et concentration de l'espèce i en surface).

Les concentrations des espèces sont les inconnues du système, paramétrées à partir des courbes expérimentales [Tourret08 ; Ramdani10]. L'équation A.4 finale exprime alors la vitesse de croissance d'une couche planaire de GaN ou GaAs dans un modèle complet tenant compte de la diffusion de surface des espèces vers les sites d'incorporation en bord des marches (Tab.A.1). Elle se réduit également très simplement à un modèle d'incorporation directe si la diffusion de surface n'est pas limitante, ce qui est le cas pour les expérimentations HVPE effectuées sur substrats désorientés (la largeur des terrasses y_0 est très inférieure aux longueurs de diffusion des ad-espèces).

Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme H_2	$R_{H_2} = \frac{0.93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}} P_{HCl}\ \gamma\ \alpha_{HCl}\ e^{-\frac{\varepsilon_{HCl}+\Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme $GaCl_3$	$R_{GaCl_3} = 2\frac{0.93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{GaCl3}}} P^{eq}_{GaCl_3}\left[(1+\gamma)^2 - \frac{P_{GaCl_3}}{P^{eq}_{GaCl_3}}\right]\alpha_{GaCl_3}\ \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{GaCl_3}+2\Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme $GaCl_2$-HCl	$R_{GaCl_2-HCl} = 0.93357\,\theta_V \frac{P_{HCl}}{\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}}\gamma_{mix} e^{-\frac{\varepsilon_{\alpha HCl}+\Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme $GaCl_2$	$R_{GaCl_2} = 0.93357\theta_V \frac{P_{GaCl_2}}{\sqrt{2\pi mGaCl_2kT}}\gamma \quad e^{-\frac{\varepsilon_{\alpha GaCl_2}+\Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (001) GaAs en mécanisme H_2	$R_{H_2-GaAs} = 0.93357\frac{X\ \theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}} P_{HCl}\ \gamma\ \alpha_{HCl}\ e^{-\frac{\varepsilon_{HCl}+\Delta\varepsilon}{kT}}$

TABLEAU A.1 - Les vitesses de croissance calculées par le modèle thermodynamique et cinétique.

Pour la croissance HVPE de GaN et GaAs [Tourret08 ; Ramdani10] : P_i: pression partielle de l'éspèce gazeuse I, γ : la sursaturation relative, γ_{mix} : la sursaturation associée au mécanisme mixte $GaCl_2$-HCl, m_i : la masse, α_i le coefficient de condensation de la molécule i_g, k: la constante de Boltzman, Ns: le nombre de sites par unité de surface, P_i^{eq} : la pression partielle à l'équilibre de molécule i, ε_i : l'énergie d'activation, $\Delta\varepsilon$: la différence entre l'énergie potentielle d'une molécule adsorbée sur la surface et dans un kink (site de demi-cristal), ε_{ai} l'énergie d'activation des réaction d'adsorption (+*i*) et de désorption (-*i*).

Bibliographie

[Banavillet92] Banavillet H; Optimisations des conditions d'épitaxie pour la croissance de puits quantique InAs/InP par ma méthode aux hydrures, PhD thesis, Université de Clermont-Ferrand II, 1992

[Ramdani10] Ramdani M R; Croissance sélective HVPE et VLS-HVPE d'objets et de structures GaAs à morphologie controlee à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2010

[Tourret08] Tourret J; Etude de l'épitaxie selective de GaN/Saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionnalité, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2008

Annexe B

Calibration des sources d'évaporation de nickel et d'or

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), appelée plus généralement ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est utilisée pour l'étude de la nature et de la composition chimique des surfaces solides. Les spectres de photoélectrons permettent d'obtenir de nombreuses informations concernant les liaisons entre espèces chimiques et la concentration des différents éléments de l'échantillon étudié. Le processus utilisé dans cette méthode d'analyse consiste à exciter la surface de l'échantillon par un rayonnement X et, par ionisation des atomes, ceci induit l'éjection d'électrons. Un analyseur recueille ces électrons, les trie et les compte suivant leurs énergies.

Il est possible de réaliser une analyse quantitative des signaux XPS afin de déterminer les compositions et les épaisseurs des couches surfaciques. Pour cela les signaux XPS doivent être modélisés. L'intensité (ou la surface) du pic de photoélectrons I, correspondant à un élément donné A, dépend de différents paramètres :

- La concentration de l'élément associé au pic de photoélectrons;
- La probabilité qu'un photon incident transmette son énergie à un électron et cause ainsi sa photoémission ;
- La section efficace d'ionisation représente cette probabilité;
- La distance que le photoélectron peut parcourir sans perdre de l'énergie. Cette distance est appelée libre parcours moyen inélastique de l'électron (λ_i) ;
- La fonction de transmission de l'analyseur. Cette fonction permet d'obtenir le spectre en énergie à la sortie de l'échantillon ;
- Les conditions expérimentales : l'intensité de la source, la fenêtre de collection de l'analyseur.

I peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_A = K \times \phi_0 \times L_A \times \sigma_A(E_0) \times T(E_A) \times \int_0^{\infty} N_A(z).\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i(E_A)\cos\theta}\right).dz$$

Avec :

I_A : la surface du pic de photoélectrons associés à l'atome A ; K : une constante liée aux conditions d'analyse; ϕ_0 : le flux de photons X incidents; $\sigma_A(E_0)$: la section efficace d'ionisation du photoélectron A pour une énergie incidente E_0 ; $T(E_A)$: la fonction de transmission du spectromètre à l'énergie cinétique E_A ; $N_A(Z)$: la concentration atomique à la profondeur z en dessous de la surface; $\lambda_i(E_A)$: le libre parcours moyen inélastique à l'énergie cinétique E_A ; θ : l'ange entre la normale à la surface et l'axe de collection des électrons ;

et L_A : le facteur de symétrie des orbitales : $L_A = 1 + \dfrac{\beta_A \times \left(\dfrac{a \times \sin^2(\gamma)}{2} - 1\right)}{2}$, avec β_A une constante dépendant du niveau électronique mis en jeu et γ l'angle entre la source X et le détecteur. La chambre d'analyse a été conçue de façon à ce que l'angle entre la source et l'analyseur soit $\gamma = 54,7^\circ$, ce qui amène : $L_A = 1$.

Ainsi nous avons utilisé l'XPS pour réaliser la calibration de la cellule d'évaporation de nickel chauffée à la température 1200°C et de la cellule d'évaporation d'or chauffée à la température 1100°C sur un échantillon d'argent. Pour cela nous avons adapté la modélisation des signaux XPS à une schématisation de la surface couche par couche [Bideux08 ; Monier12]. Dans ce modèle la surface est découpée en couches homogènes (assimilées à des monocouches atomiques de Ni, d'Au ou d'Ag) superposées les unes par rapport aux autres comme représenté sur la figure B.1 Nous avons alors calculé le rapport des signaux XPS provenant des niveaux de cœur 2p du nickel et 3d de l'argent pour la cellule de nickel et 4f de l'or et 3d de l'argent pour la cellule d'or. Puis nous les avons comparés aux résultats expérimentaux afin de déterminer la vitesse de dépôt d'une monocouche de nickel sur un échantillon d'argent.

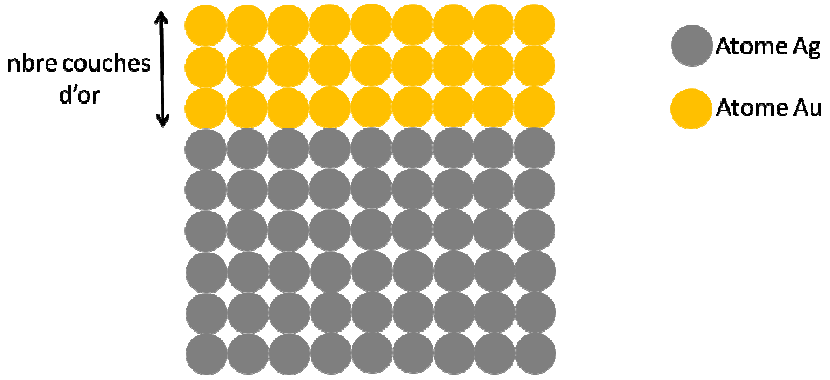


FIGURE B.1 - Représentation couche par couche de la surface d'un dépôt d'or sur argent.

La détermination graphique de la vitesse de dépôt de nickel et d'or sur un échantillon d'argent est représentée sur la figure B.2 Pour cela nous faisons coïncider la courbe théorique du rapport Au_{4f}/Ag_{3d} ou Ni_{2p}/Ag_{3d} en fonction du nombre de monocouches d'or ou de nickel déposées sur l'argent avec la courbe expérimentale de ces même rapports en fonction du temps de dépôt.

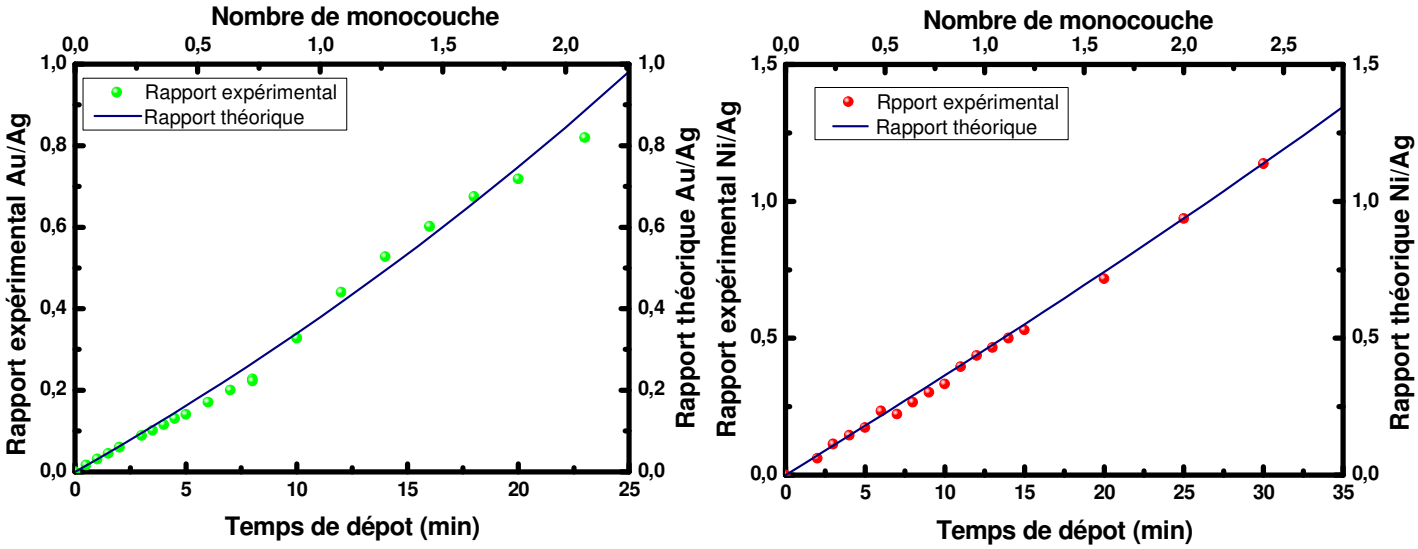


FIGURE B.2 - Comparaison des rapports expérimentaux et théoriques des signaux XPS pour la détermination de la vitesse de dépôt du nickel et de l'or.

Ainsi nous évaluons la vitesse de dépôt d'une monocouche d'or et d'une monocouche de nickel et nous déterminons avec précision les quantités déposées.

Bibliographie

[Bideux08]Bideux L ; Monier G ; Matolin V ; Robert-Goumet C ; Gruzza B 2008 *Applied Surface Science* **254** 4150

[Monier12]Monier G ; Bideux L ; Robert-Goumet C ; Gruzza B ; Petit M ; Labare J L ; Menyhárd M 2012 *Surface Science* **606** 1093

Annexe C

C.1. Théorie de la DFT

La théorie DFT, inspirée des travaux de Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60, permet un calcul de structure électronique précis, et plus rapide que les méthodes standards. Le théorème fondateur de Hohenberg-Kohn [Hohenberg64] prévoit qu'en présence d'un potentiel extérieur $v(r)$, la densité électronique dans l'état fondamentale $n^0(r)$, détermine son énergie. Cette densité est définie à partir de la fonction d'onde du système, en sommant le carré des orbitales. L'énergie et autres propriétés sont une fonctionnelle unique de cette densité, obtenue par variations. Dans la méthode Kohn-Sham, on considère un système équivalent d'électrons indépendants, qui possède la même densité que le système de référence [Kohn65].

Pour obtenir l'état fondamental, on doit minimiser l'énergie totale de Kohn-Sham. Le problème est équivalent à résoudre un système d'équation à une particule soumise au potentiel extérieur crée par l'ensemble des charges du système.

C.2. La méthode Car-Parrinello

En 1985, R. Car et M. Parrinello publièrent un article révolutionnaire combinant la dynamique moléculaire et théorie de la fonctionnelle de la densité [Parrinello85].

Résoudre les équations de Kohn-Sham augmente rapidement le temps de calcul avec la taille du système considéré.

Car et Parrinello limite le nombre de calculs Kohn Sham et propagent les particules classiquement, car les vitesses sont très différentes (électrons rapides).

Le Lagrangien s'écrit :

$$\iota_{cp} = \frac{1}{2}\mu\sum_i\int\left|\dot{\psi}_i(\vec{r})\right|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2}\sum_I M_I\,\overrightarrow{R_I^2} + \sum_{i,j}\Lambda_{ij}\left(\int\psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} - \delta_{ij}\right) - \varepsilon_e\left[\{\psi_i\},\{\overrightarrow{R_I}\}\right]$$

Le premier terme du Lagrangien correspond à une somme sur les orbitales, auxquelles on attribue une masse fictive μ.

Le deuxième terme est une somme sur les nucléons de masse M_I .

Le troisième terme correspond à la contrainte holonome sur les orbitales ψ_i : $\int_{\Omega} \psi_i^* \left(\vec{r}\right) \psi_j \left(\vec{r}\right) d^3\vec{r} = \delta_{ij}$ et les Λ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange associés à cette contrainte.

Le dernier terme du Lagrangien est la fonctionnelle d'énergie Kohn-Sham. En considérant à la fois les degrés de liberté ioniques classiques $\{R_I\}$, et les degrés de liberté électroniques quantiques, exprimés comme les orbitales des particules indépendantes Kohn-Sham $\{\psi_i(r)\}$.

C.3. Etude préliminaire de la diffusion du gallium à travers une goutte d'Au-Ga

L'objectif initial était de mettre en œuvre une simulation de la diffusion du gallium à travers un modèle de goutte d'or et de gallium, respectant les conditions stochiométriques expérimentales ($Au_{80}Ga_{20}$). Jusqu'alors, très peu d'études théoriques de ce phénomène de diffusion intervenant dans la croissance des nanofils GaAs via catalyseur d'or ont été publiées. Le seul article vraiment pertinent sur le sujet a été publié par [Kratzer et al., Nano Letters 2012, 12, 943]. Il s'agit d'une étude de diffusion de gallium et de la dissociation de As_2 sur la surface Au (111) dans le cadre de la VLS MBE. Les calculs de diffusion effectués par cette équipe constituèrent ainsi un bon point de repère pour nos travaux.

Le modèle envisagé consiste en une goutte d'or et de gallium (80% or, 20% gallium) liquide (donc amorphe) de forme hémisphérique, reposant sur une couche cristalline de GaAs (100). Cette composition a été déterminée à partir de diagramme de phase (cf. chapitre 3). La non-périodicité de cette structure constitua une première difficulté dans l'optimisation de celle-ci. Une première étude a été menée sur une goutte de 10 atomes (8 or, 2 gallium), mais les résultats ne furent pas très concluants. Le modèle étant de trop petite taille par rapport à un système réel. C'est pourquoi une nouvelle tentative sur un système deux fois plus gros a été effectuée.

Les étapes de création de ce nouveau modèle d'une goutte de 20 atomes furent donc :

– le choix d'une géométrie initiale pour une goutte de 40 atomes (32 or, 8 gallium) ;

– l'optimisation géométrique de cette structure ;

– l'optimisation d'une nouvelle structure composée d'une demi-sphère issue de la goutte de 40 atomes et déposée sur une couche de GaAs (100) ;

– le lancement de la diffusion d'un atome de gallium à travers la structure totale optimisée.

La géométrie initiale est présentée dans la figure C.1 (a). Les premiers calculs d'optimisation se sont avérés extrêmement longs et ce, malgré les ressources supplémentaires dont nous disposions. A titre

d'exemple la première série de calculs effectuée pour obtenir la densité du système pouvait prendre presque une semaine. Les cycles Car-Parrinello duraient eux plusieurs jours. Les trois premiers cycles Car-Parrinello sont également présentés dans la figure C.1 (b) – (d). Une des difficultés des simulations Car-Parrinello est d'obtenir une température (i.e. l'énergie cinétique des noyaux) proche des conditions expérimentales. De plus certains problèmes techniques furent rencontrés avec le logiciel Abinit et ne nous permirent pas de poursuivre cette étude à un stade plus avancé.

Néanmoins, les calculs effectués ont permis de "défricher" le champ des options possibles du logiciel pour ce type de calcul, ce qui sera sans nul doute très utile pour une étude future, lancée sur un centre de calcul national par exemple.

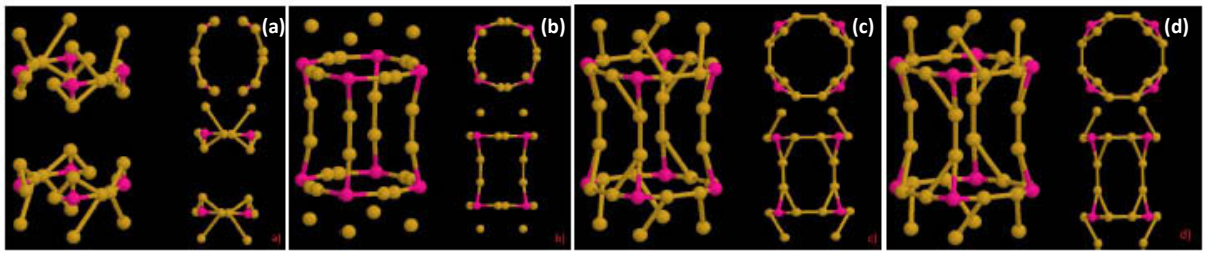


FIGURE C.1 - Optimisation de la géométrie de la goutte $Au_{32}Ga_8$. Les points dorés représentent les atomes d'or et les points roses les atomes de gallium. La figure a) représente l'état initial de la goutte, sans optimisation. (b), (c) et (d) représentent les optimisations successives de la goutte correspondant aux pas Car-Parrinello 1,2 et 3, respectivement. On observe les premières étapes d'une procédure d'optimisation en dynamique moléculaire, avec déjà une certaine stabilité du système au bout de 3 pas Car-Parrinello.

Bibliographie

[Hohenberg64] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Physical Review B* **136** 864

[Kohn65] Kohn W and Sham L 1965 *Physical Review A* **140** 1133

[Parrinello85] Car R and Parrinello M 1985 *Physical Review Letters* **55** 2471

[Kratzer12] Kratzer P; Sakong S; Pankoke V 2012 *Nano Letters* **12** 943

Résumé
Cette thèse est consacrée à l'étude de l'outil d'épitaxie HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) pour la synthèse avec et sans catalyseur de nanofils semiconducteurs GaN et GaAs. Une étude systématique de l'influence des conditions expérimentales sur la croissance des fils de GaN est effectuée, afin de démontrer la faisabilité de cette croissance sur la surface des substrats saphir plan-c et silicium sans aucun traitement de la surface préalablement à la croissance. Nous avons démontré la croissance par VLS-HVPE, de nanofils de GaN de diamètres constants de 40 à 200 nm, de longueurs supérieures à 60 µm et présentant des qualités optique et cristallographique remarquables. Pour les nanofils de GaAs, la stabilité, inédite, de la phase cubique zinc-blende pour des diamètres de 10 nm a été démontrée par le procédé de croissance VLS-HVPE sur des longueurs de quelques dizaines de micromètres. Les mécanismes de croissance sont discutés à partir des diagrammes de phase et de la physique de la croissance HVPE qui met en œuvre des précurseurs gazeux chlorés. Pour les semiconducteurs III-V, cette étude permet d'envisager des applications liées aux nanofils longs qui jusque là n'étaient exploitées que pour le silicium.

Ces travaux montrent que dans le contexte des Nanosciences, la HVPE, outil épitaxial à fortes vitesses de croissance, mérite une audience élargie, et peut s'inscrire comme un outil complémentaire efficace aux procédés MOVPE et MBE pour le façonnage contrôlé de la matière à l'échelle nanométrique.

Mots clés
Epitaxie en Phase Vapeur par la méthode aux Hydrures (HVPE), nanofils, nitrure de gallium (GaN), arséniure de gallium (GaAs), croissance catalytique VLS (Vapor-Liquide-Solide) et VSS (Vapor-Solide-Solide).

Abstract
This thesis is devoted to the study of HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) method of growing GaN and GaAs nanowires with and without catalyst. A systematic study of the influence of the growth conditions on GaN formation was performed in order to demonstrate the feasibility of this growth on c-plane sapphire and silicon substrates without preliminary treatment of the surface.
We have demonstrated by VLS-HVPE the growth of the GaN nanowires with constant diameters of 40 to 200 nm and of length up to 60 µm, while they possess remarkable optical and crystal quality.
The newly observed stability of the zinc blende structure for GaAs nanowires with diameters of 10 nm has been described by the VLS-HVPE process, for lengths of few tens of micrometers.
The growth mechanisms are discussed based on the phase diagram and the physics of near-equilibrium HVPE using chloride precursors.
For III-V semiconductors, the study allows us to consider applications related to long nanowires that, at present, are used only for silicon.

This work shows that in the context of Nanoscience, the fast growth HVPE method deserves a wider audience and thus could be considered as an effective complementary tool to MOVPE and MBE processes for the controlled shaping of matter on the nanoscale.

Key words
Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE), nanowires, gallium nitride (GaN), gallium arsenide (GaAs), catalyst growth VLS (Vapour-Liquid-Solid) and VSS (Vapour-Solid-Solid).