



GEMaC

Groupe d'Étude
de la Matière Condensée

CROISSANCE ET CARACTÉRISATION DE NANOFILS ZNS : UNE ÉTUDE DU POLYTYPISME

Présentée par Sumit Kumar

thèse réalisée sous la direction de Vincent Sallet

Résumé :

Les nanofils (NFs) à base de semiconducteurs II-VI constituent une nouvelle classe de matériaux à l'échelle nanométrique, et présentent un potentiel exceptionnel comme nanocomposants à intégrer dans les futurs dispositifs et systèmes électroniques et optoélectroniques. Les progrès futurs de ces dispositifs dépendront de la fabrication des nanofils avec un contrôle précis de leur morphologie, de leur structure cristalline, de leur composition, de leur dopage, et de leur efficacité quantique. La méthode la plus prometteuse pour la croissance des nanofils II-VI est probablement le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (MOCVD, technique industrielle), qui utilise des nanoparticules d'Or pour stimuler la croissance des nanofils via le

mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) ou vapeur-solide-solide (VSS). Ce procédé de fabrication permet de varier et d'optimiser plusieurs paramètres de croissance, notamment la température de croissance, et les débits des précurseurs du groupe II et du groupe VI, et leur rapport VI/II. Néanmoins, avant d'intégrer les NFs dans de nouveaux dispositifs, de nombreux problèmes d'élaboration doivent être résolus. Il s'agit notamment des directions de croissance irrégulières, de l'effilement des NFs, de la recombinaison non-radiative au niveau des surfaces latérales, et des défauts cristallographiques tels que les macles, les défauts d'empilement, et le mélange de phases cristallines entre structures blende de zinc (cubique, 3C) et wurtzite (hexagonale, 2H). De manière intéressante, le mode de croissance particulier des NFs catalysés permet la réalisation de phases originales, 4H ou 6H. C'est ce nomme "polytypisme dans les nanofils semiconducteurs".

Cette thèse explore les mécanismes de croissance et les propriétés structurales des NFs de sulfure de zinc (ZnS). Le ZnS présente des différences d'énergie de cohésion très faibles entre les phases cristallographiques 3C, 4H, 6H, 15R et 2H. Par conséquent, un changement modeste des conditions de croissance serait suffisant pour obtenir des polytypes différents. Nous avons ainsi appliqué deux approches de croissance distinctes des nanofils de ZnS : VLS assistée par un catalyseur liquide et VSS assistée par un catalyseur solide. A l'aide de la microscopie électronique en transmission, nous avons montré que les nanofils obtenus par VSS présentent de grands segments hexagonaux et de petits segments cubiques. En revanche, les nanofils catalysés par une gouttelette d'alliage Au-Ga à l'état liquide révèlent une phase cristalline 15R inattendue.

Nous avons développé un modèle de nucléation pour expliquer la formation de ces polytypes originaux (4H, 6H, 15R) dans les NFs semiconducteurs. Nous avons combiné la théorie classique de la nucléation, le modèle ANNNI (Ising), et les calculs de probabilité pour modéliser et expliquer l'apparition des polytypes dans les nanofils de ZnS. Ce modèle systématique nous permet de comprendre le mécanisme de croissance des NFs, et en conséquence, nous avons confirmé la validité de notre modèle théorique par des démonstrations expérimentales.

Enfin, nous avons étudié les hétérostructures axiales ZnS/ZnSe et coeur/coquille ZnS /ZnMgS. Nous avons relevé différents défis inhérents à ces hétérostructure axiales /latérales. Les propriétés optiques des NFs ont été étudiées par photoluminescence et cathodoluminescence. Les mesures de CL à température cryogénique ont permis de mieux comprendre les qualités optiques essentielles et la luminescence des hétérostructures 1D.

En conclusion, nous avons eu pour ambition de contribuer à la croissance de NWs de ZnS de haute qualité, ainsi que d'hétérostructures 1D à base de semiconducteurs à

grande

bande interdite. Nous avons révélé un phénomène de polytypisme inattendu et singulier dans le développement de nos matériaux à l'échelle nanométrique. Cette étude peut ouvrir la voie au contrôle de la phase cristalline et à la compréhension des polytypes dans les nanofils semi-conducteurs.

```
/**/ <!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Calibri; panose-1:2 15 5 2 2 2 4 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-520092929 1073786111 9 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin-top:0cm; margin-right:0cm; margin-bottom:10.0pt; margin-left:0cm; line-height:115%; mso-pagination:none; font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoPapDefault {mso-style-type:export-only; margin-bottom:10.0pt; line-height:115%; mso-pagination:none;}@page WordSection1 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 0cm 51.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}@page WordSection2 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 14.0pt 52.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:0cm; mso-paper-source:0;}div.WordSection2 {page:WordSection2;}--> /**/ <!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:Times; panose-1:2 0 5 0 0 0 0 0 0 0; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:3 0 0 0 1 0;}@font-face {font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5
```

4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family: Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family: Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明 朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family: Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font: minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0 pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:

minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/