

Sujet de thèse 2023

Laboratoire: Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC)
Adresse: 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex
Directeur du laboratoire: Alain Lusson



Responsable de thèse: Vincent Sallet
Téléphone: +33 (0) 1 39 25 44 88
e-mail: vincent.sallet@uvsq.fr

Epitaxie de nanostructures 1D de semiconducteurs II-VI pour l'émission lumineuse *Epitaxy of II-VI semiconductors 1D nanostructures for light emission*

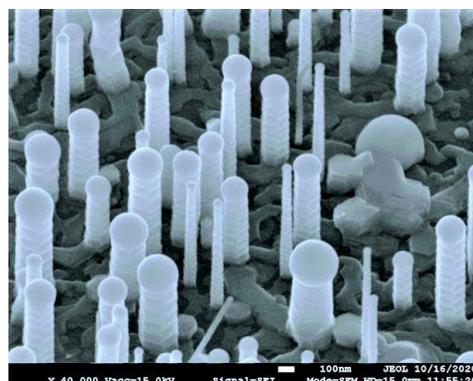
Abstract

Semiconductor nanowires open new fields of investigation in fundamental physics and offer unique opportunities for the future generation of electronics, photonics, sensors, actuators, energy, and medical applications. In particular zinc oxide (ZnO) and zinc sulfide (ZnS) nanowires are attractive candidates for optoelectronic devices emitting in the range of the blue-UV range.

The aim of the thesis is to realize II-VI nanowires (ZnS, ZnO, ZnSe), vertically oriented, and defects free. The materials will be grown by using Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), and more precisely a catalyzed process called vapour-liquid-solid (VLS) for which the nanowire growth is locally triggered and further produced under a gold droplet. Van der Waals epitaxy will also be addressed. The morphology and the structural properties of the grown nanowires will be accurately characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to understand the growth mechanisms. The optical properties will be investigated by micro-photoluminescence at 4K and nano-cathodoluminescence, as well as single photon emission in ZnO. Finally, complex II-VI nanostructures such as core-shell structures (e.g. ZnS nanowires covered with a thin ZnMgS layer), or ZnS/ZnSe axial quantum wells will be synthesized. The PhD student will have the opportunity to attend and present his/her work at national and international conferences.



MOCVD equipment



ZnS nanowires

Research field

To explore the great potential of semiconductor heterostructures (quantum confinement, electrical, transport, light emission...) the so called "epitaxial growth techniques" are used. However, in the case of a large lattice mismatch with the substrate, planar thin films contain high densities of

structural defects and dislocations, which is prejudicial to their physical properties. Our field of research concerns the realization of one dimensional nanostructures, namely nanowires. Actually, for these nano-objects, the lattice mismatch can be absorbed by the deformation of the nanowire and the curvature of the dislocations at the interface with the substrate. Therefore, arrays of perfect nanowires can be grown with a large developed surface. These arrays may also be geometrically organized on the surface after lithography process and selective growth through a mask. This provides new opportunities of semiconductor based nano-devices.

Context

Nowadays, research on semiconductor nanowires is very active and has opened new fields of investigation in fundamental physics since it offers unique opportunities for the future generation of electronics, photonics, sensors, actuators, energy, and medical applications, thanks to size reduction and the increased influence of surfaces. From the material point of view, this requires to fabricate nanostructures as perfect as possible since device performances largely depend on the crystalline quality of the materials used to fabricate them.

II-VI semiconductors are very attractive materials for a huge variety of applications. Indeed in this family, chalcogenides and oxides cover a wide range of bandgap, from the "narrow gaps" (HgTe is a semi-metal) to the "wide gaps" (ZnS at 3.8 eV!). These II-VI materials are critical in various existing technologies operating in the IR (CdHgTe for detection), green (ZnTe LEDs), UV (ZnO based devices) and X-ray regions (CdZnTe detectors). ZnO is also investigated for transparent conductive oxides (TCOs) and plasmonics. CdSe quantum dots are intensively studied for quantum physics.

Objectives

The goal of the thesis is to realize II-VI nanowires (ZnS, ZnSe, ZnO), vertically oriented and defects free, for light emission studies. The materials will be grown by using Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), and more precisely a catalyzed process called vapour-liquid-solid (VLS) for which the nanowire growth is locally triggered and further produced under a gold droplet. The morphology and the structural properties of the grown nanowires will be accurately characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to understand the growth mechanisms. In particular, the observation and study of polytypism will be put forward. Micro-photoluminescence at 4K and nano-cathodoluminescence will allow to investigate their optical properties. Single photon emission in ZnO will also be studied in collaboration with OEN group at GEMAC. Complex II-VI nanostructures such as core-shell structures (e.g. ZnS nanowires covered with a thin ZnMgS layer), or ZnS/ZnSe axial quantum wells will be synthesized. The thesis will also tackle the issue of ternary alloys, Zn(O,S) and Zn(S,Se). These materials emit light in the range of the blue-UV spectrum, thus making them potential candidates for optoelectronic applications.

Tasks organization

The studies will cover a wide field of investigation, from the fabrication of materials to the characterization of their properties. They will follow a current thesis of S. Kumar (ending january 2022)

1. On the basis of a previous work, confirmation of the MOCVD growth of II-VI nanowires such as ZnS, ZnSe. Several parameters will be considered : gold droplets array (catalyzed growth), substrate temperature, precursors partial pressures, II-VI ratio, and substrate nature with the Van der Waals epitaxy approach.
2. Study of Zn(S,O) and Zn(S,Se) alloys : lattice parameter and bandgap energy as a function of the oxygen concentration.
3. Chemical, morphological, and structural analysis by SEM, TEM, XRD, micro-Raman to assess the crystal quality.

4. Optical characterization by micro-Raman, low temperature photoluminescence and cathodoluminescence.
5. Realization of complex heterostructures : i) radial ZnS/ZnMgS structures to passivate the effects of the surface, ii) axial ZnS/ZnSe, ZnS/ZnOS, and ZnS/ZnSSe quantum structures
6. Functional properties of these heterostructures

NSP group at GEMAC

The PhD student will join the NSP group (Semiconductor Nanostructures and Properties), at GEMAC, Versailles University, in close relationship with NSP members.

The student will use on his own a MOCVD reactors available in the group. He/she will carry out structural characterizations by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. Optical characterizations will be carried out in collaboration by using micro-photoluminescence, nano-cathodoluminescence and Raman spectroscopies.

The PhD student will have the opportunity to attend and present his/her work at national and international conferences.

Publications :

"Induced structural modifications in ZnS nanowires via physical state of catalyst: Highlights of 15R crystal phase", S. Kumar, F. Fossard, G. Amiri, J.M. Chauveau, and V. Sallet, *Nano Research* (2021), doi.org/10.1007/s12274-021-3487-8

"Evidence of O-Polar (000-1) ZnO Surfaces Induced by In Situ Ga Doping", V. Sallet, C. Sartel, C. Arnold, S. Hassani, C. Vilar, G. Amiri, A. Lusson, P. Galtier, J. Barjon, K. Masenelli-Varlot, and B. Masenelli, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 14(6), 2000037 (2020).

Why is it difficult to grow spontaneous ZnO nanowires using molecular beam epitaxy?" V. Sallet, C. Deparis, G. Patriarche, C. Sartel, G. Amiri, J.-M. Chauveau, C. Morhain, and J. Z. Perez, *Nanotechnology* 31(38), 385601 (2020).

"Reconstruction of perfect ZnO nanowires facets with high optical quality", E. Zehani, S. Hassani, A. Lusson, J. Vigneron, A. Etcheberry, P. Galtier, V. Sallet, *APPLIED SURFACE SCIENCE* Volume: 411 Pages: 374-378 (2017).

"Morphology transitions in ZnO nanorods grown by MOCVD", D.N. Montenegro, A. Souissi, C. Martinez-Tomas, V. Munoz-Sanjose, V. Sallet, *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH* Volume: 359 Pages: 122-128 (2012).

FRENCH -----

Résumé

Les nanofils semiconducteurs présentent un intérêt considérable tant pour la physique fondamentale que pour les futures générations de composants électroniques et optoélectroniques, de capteurs, de cellules solaires, et de nano-sources d'énergie. En particulier, les nanofils à base de sulfure de zinc (ZnS) et d'oxyde de zinc (ZnO) sont potentiellement des émetteurs de lumière dans le bleu/UV.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer et de caractériser des hétérostructures 1D à base semiconducteurs II-VI (ZnS, ZnSe, ZnO... et leurs alliages) parfaitement orientés et exempts de défauts sur substrats cristallins. Les matériaux seront réalisés sous forme de nanofils par Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) en mode catalysé, appelé VLS (vapeur-liquide-solide), pour lequel une gouttelette métallique provoque la croissance de nanostructures 1D. Le sujet de l'épitaxie Van der Waals sera aussi abordé. Ces nanofils seront caractérisés par microscopies

électroniques afin de déterminer avec précision leurs propriétés structurales et de comprendre leur mode de croissance. Des expériences de micro-photoluminescence à 4K, de nano-cathodoluminescence, et de détection de photons uniques permettront de caractériser les propriétés optiques des nanofils individuels. En final, il s'agira d'élaborer des nano-hétéro-structures plus complexes : nanofils de ZnS couverts d'un fin manteau de ZnMgS (structure dite radiale), et insertion de puits quantiques dans les nanofils (structure axiale).

Pleinement associé(e) aux thématiques de l'équipe NSP du GEMAC, le(la) doctorant(e) pourra participer et présenter ses travaux et résultats lors de conférences nationales et internationales

Thématique

La thématique abordée dans cette thèse mêlera la croissance cristalline et ses mécanismes physico-chimiques, la problématique de l'épitaxie (relation cristallographique entre le matériau déposé et son substrat), ainsi que l'étude des propriétés structurales et optiques.

Domaine

La thèse s'inscrit dans le domaine de la physique de la matière condensée : élaboration et propriétés des matériaux. Principalement expérimentale, elle inclura néanmoins un volet plus théorique sur la modélisation des mécanismes de croissance.

Objectifs

L'objectif de la thèse est d'élaborer et de caractériser l'émission lumineuse des hétérostructures 1D à base semiconducteurs II-VI (ZnS, ZnSe, ZnO... et leurs alliages) parfaitement orientés et exempts de défauts sur substrats cristallins. Les matériaux seront réalisés sous forme de nanofils par Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) en mode catalysé, appelé VLS (vapeur-liquide-solide), pour lequel une gouttelette métallique provoque la croissance de nanostructures 1D. Ces nanofils seront caractérisés afin de déterminer avec précision leurs propriétés structurales et de comprendre leur mode de croissance. En particulier, l'observation et l'étude du polytypisme par microscopie électronique en transmission seront mises en avant. Des expériences de micro-photoluminescence et nano-cathodoluminescence à 4K permettront de caractériser les propriétés optiques individuelles des nanofils. L'émission de photons uniques dans les nanofils ZnO sera aussi étudiée en collaboration avec l'équipe OEN du GEMAC. Une fois les briques de bases maîtrisées, un objectif majeur sera d'élaborer des nano-hétérostructures plus complexes : nanofils de ZnS couverts d'un fin manteau de ZnMgS (structure dite radiale), et insertion de puits quantiques dans les nanofils (structure axiale). Enfin, les alliages Zn(S,O) ou Zn(S,Se) présentent l'avantage d'émettre de la lumière dans le bleu/UV, ce qui est intéressant pour les applications optoélectroniques.

Contexte

Les matériaux semiconducteurs sont communément (et industriellement) élaborés sous forme massive ou de couches minces. Depuis plusieurs années, la recherche s'intéresse particulièrement aux nanofils semiconducteurs, c'est-à-dire à leur réalisation sous une forme unidimensionnelle et aux échelles nanométriques. Ce sujet présente en effet un intérêt considérable tant pour ses aspects fondamentaux que pour les futures générations de composants électroniques et optoélectroniques, de capteurs, de cellules solaires, et de nano-sources d'énergie.

En vue de ces applications, les semiconducteurs II-VI constituent une famille de matériaux très attractive. Les chalcogénures (tellures, sélénures, sulfures) et les oxydes couvrent en particulier un large domaine de longueurs d'onde (énergie de bande interdite ou "bandgap"), depuis HgTe qui est un semimétal (bandgap négatif) jusqu'à ZnS qui possède une énergie de bande interdite de 3.8 eV. Ces semiconducteurs sont déjà utilisés dans des technologies existantes ou émergentes :

détection IR (CdHgTe), isolants topologiques, émission lumineuse dans le vert (ZnTe) ou UV (ZnO), détections RX et gamma (CdZnTe), plasmonique (ZnO), cryptographie quantique (boîtes quantiques CdSe). Les matériaux à moyenne/large bande interdite qui seront étudiés dans cette thèse présentent de fortes potentialités dans les domaines de l'émission lumineuse, des capteurs chimiques, ou encore du photovoltaïque

Méthode

Les études à mettre en œuvre couvriront un large domaine, de la fabrication des matériaux à la caractérisation de leurs propriétés. Le travail fera suite à la suite à la thèse de S. Kumar qui sera soutenue en mars 2022.

1. Sur la base du travail déjà réalisé, reprise et confirmation des paramètres de la croissance MOCVD de nanofils semiconducteurs ZnS et ZnSe : réalisation des plots d'or (catalyseur), température de dépôt, pressions partielles et rapport des précurseurs, sur substrat GaAs et/ou GaP avec ou sans couche tampon. On s'intéressera aussi à l'épitaxie Van Der Waals sur matériau lamellaire.
2. Etude des alliages Zn(S,O) et Zn(S,Se), et suivi de l'évolution du paramètre de maille ainsi que de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration d'oxygène ou de sélénium incorporée.
3. Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques : l'objectif est d'identifier les phases cristallines (polytypes) et la qualité des fils réalisés (MEB, XRD, micro-Raman, TEM).
4. Caractérisations optiques : les mesures micro-Raman, micro-photoluminescence et cathodoluminescence permettront de caractériser les impuretés et défauts générées dans les fils.
5. Réalisation d'hétérostructures complexes : en premier lieu des structures cœur-coquille ZnS/ZnMgS pour passiver les effets de surface. Des structures quantiques ZnS/ZnSe, ZnS/ZnOS ou ZnS/ZnSSe axiales (dans l'axe de croissance du nanofil) ou radiales (enrobées autour du nanofil) seront ensuite étudiées.
6. Caractérisation des structures et propriétés fonctionnelles

Résultats attendus

Du point de vue fondamental, une connaissance approfondie des mécanismes de croissance et du contrôle des phases cristallines entre le cubique 3C et l'hexagonal 2H (polytypes 4H, 6H, 15R...) est attendue.

Du point de vue des applications, nous ambitionnons de réaliser des émetteurs de lumière dans le bleu/UV, cela en maîtrisant les hétérostructures quantiques axiales.

Le(la) doctorant(e) pourra participer et présenter ses travaux et résultats lors de conférences nationales et internationales. Il(elle) participera aussi aux ateliers thématiques organisés par les groupements de recherche (GDR) du CNRS.

Références bibliographiques

"Evidence of O-Polar (000-1) ZnO Surfaces Induced by In Situ Ga Doping", V. Sallet, C. Sartel, C. Arnold, S. Hassani, C. Vilar, G. Amiri, A. Lusson, P. Galtier, J. Barjon, K. Masenelli-Varlot, and B. Masenelli, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 14(6), 2000037 (2020).

Why is it difficult to grow spontaneous ZnO nanowires using molecular beam epitaxy?" V. Sallet, C. Deparis, G. Patriarche, C. Sartel, G. Amiri, J.-M. Chauveau, C. Morhain, and J. Z. Perez, *Nanotechnology* 31(38), 385601 (2020).

"Reconstruction of perfect ZnO nanowires facets with high optical quality", E. Zehani, S. Hassani, A. Lusson, J. Vigneron, A. Etcheberry, P. Galtier, V. Sallet, *APPLIED SURFACE SCIENCE* Volume: 411 Pages: 374-378 (2017).

"Growth, Structural and Optical Properties of ZnO/ZnMgO Core-shell Heterostructures", S.A. Said Hassani, C. Sartel, C. Vilar, G. Amiri, A. Lusson, V. Sallet, and P. Galtier, Physica Status Solidi (C) 13, issue 7-9 (2016) 564-67.

"Morphology transitions in ZnO nanorods grown by MOCVD", D.N. Montenegro, A. Souissi, C. Martinez-Tomas, V. Munoz-Sanjose, V. Sallet, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Volume: 359 Pages: 122-128 (2012).

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherche

Le(la) doctorant(e) utilisera lui (elle) même un équipement de croissance MOCVD, un évaporateur de métaux, MEB, microscope à force atomique (AFM), micro-Raman. Il(elle) sera formée tant sur les aspects techniques que sur les aspects sécurité. Il aura accès, en collaboration interne, aux caractérisations par TEM, PL, et CL disponibles au GEMAC.

Le projet est financé par les crédits récurrents de l'équipe (consommables, accès aux caractérisations, missions). La maintenance des équipements de croissance est, elle, assurée par les contrats de recherche.

Ouverture Internationale

Des collaborations pourront être initiées avec les universités d'Oslo pour certaines mesures optiques

Collaborations envisagées

Une collaboration est envisagée avec le C2N sur la modélisation de la croissance des nanofils. Un projet de caractérisation in situ de la croissance dans un TEM pourra être déposé (plateforme Tempos-Nanomax) permettant de suivre en temps réel les mécanismes de croissance des fils ZnS.

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

Connaissances théoriques :

- matière condensée
- cristallographie
- physique des semiconducteurs

Profil et compétences recherchées

- Aptitudes expérimentales
- Suivre les règles de sécurité

Knowledge :

- condensed matter
- crystallography
- physics of semiconductors
- safety rules

Skills :

- experimental work
- communication and interpersonal skills
- good english