

Etude par microscopie électronique en transmission de nano-fils de semi-conducteurs II-VI obtenus par Epitaxie par Jets Moléculaires

C. Bougerol*, T. Aichele, R. André, S. Tatarenko

Equipe mixte CEA-CNRS NanoPhysique et SemiConducteurs, Institut Néel

SP2M/DRFMC/CEA Grenoble, 17 rue des martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

Résumé -. Des nano-fils de semiconducteurs II-VI ont été obtenus par EJM et étudiés par microscopie électronique en transmission. Selon les conditions de croissance, ceux-ci se présentent sous la forme de nano-fils ou de nano-aiguilles effilées dont le diamètre peut descendre jusqu'à 5nm. Leur structure cristallographique est de type wurtzite (hexagonale) mais l'orientation de l'axe de croissance dépend de la synthèse. Ils présentent souvent des fautes d'empilement correspondant à une structure cubique zinc-blende.

1. Introduction

Les boîtes quantiques auto-assemblées (BQ) sont du plus grand intérêt pour les applications optiques, telles que les diodes laser, ou la réalisation de sources de photon unique pour l'informatique quantique. En particulier, les boîtes quantiques à base de semi-conducteurs II-VI, tels que CdSe dans ZnSe, sont des systèmes prometteurs pour l'émission de lumière dans la gamme bleu-vert. Depuis quelques années, notre équipe s'est investie dans la croissance de BQ de tels systèmes par épitaxie par jets moléculaires (EJM). La méthode d'obtention des BQ est basée sur la relaxation des contraintes lors de l'hétéro-épitaxie de matériaux de paramètres de maille différents. En principe, les BQ se forment spontanément lors d'une transition morphologique 2D/3D. Cependant, dans ce type de croissance, le positionnement des BQ auto-assemblées dans le plan n'est pas contrôlé. Et de plus, dans le cas des semi-conducteurs II-VI, la nucléation des BQ ne se produit que dans des conditions de croissance très pointues [1]. C'est pourquoi nous nous intéressons maintenant à la réalisation d'hétéro-structures de semi-conducteurs II-VI à l'intérieur de nano-fils. En effet, dans le cas de sauts de composition le long d'un nano-fil, les contraintes induites par les variations de paramètres de maille entre matériaux successifs peuvent se relaxer spontanément par une déformation élastique de la surface libre latérale, et il est possible d'obtenir des BQ parfaitement positionnées. Par ailleurs la taille des BQ peut être facilement contrôlée via le temps d'exposition à un type d'élément durant la croissance.

Nous présentons ici l'étude par microscopie électronique en transmission de la structure de nano-fils de ZnSe obtenus dans différentes conditions de croissance.

2. Méthodes expérimentales

Les nano-fils ont été obtenus par épitaxie par jets moléculaires grâce à une croissance de type vapeur-liquide – solide (VLS) assistée par catalyseurs d'or. Pour cela, une fine couche d'or (entre 0.2 à 5 nm) est déposée sur un substrat GaAs. Le substrat est ensuite transféré sous vide au bâti EJM et chauffé à 600° C où l'or démouille et forme des billes. La croissance des nano-fils a lieu entre 300° et 450° C sous des flux de Zn et Se. Les nano-fils croissent typiquement avec une vitesse de 0.5 nm/s.

Pour les études de microscopie, les échantillons ont été préparés soit par clivage, ce qui permet d'observer l'orientation des fils par rapport au substrat, soit par passage aux ultrasons et dépôt sur une grille recouverte d'une membrane de carbone. Les études de microscopie ont été réalisées sur un microscope Jeol 4000EX à 400kV.

3. Résultats

Nous avons constaté que la taille, la forme et l'orientation des nano-fils dépendait fortement des conditions de croissance et en particulier de la température et du rapport de flux Zn/Se.

Dans le cas d'une croissance en excès de Zn, des nano-aiguilles sont formées (figure 1a) d'environ 1 μ m de long. Leur diamètre varie d'au moins 80nm à la base à environ 5 nm au sommet, là où se fait le contact avec la particule d'or. La figure 1b montre une image haute résolution de la même nano-aiguille. L'arrangement atomique correspond à une structure wurtzite, l'axe de croissance étant [11-20] et nous n'avons pas observé de fautes d'empilement. Par contre, lorsque la base est très large, des défauts apparaissent, tels que ceux de la figure 1c. Nous avons là des domaines de structure cubique zinc blende et des domaines de structure wurtzite.

Pour des croissance en excès de Se, nous obtenons des nano-fils de diamètre régulier, de 20 à 50nm, pour une longueur de 1-2 μ m (Figure 2a). Ils présentent en majorité une structure de type hexagonale wurtzite, mais l'axe de croissance est cette fois [0001] (figure 2b). Des fautes d'empilement qui correspondent à des empilements cubique zinc blende apparaissent suivant l'axe de croissance (Figure 2c).

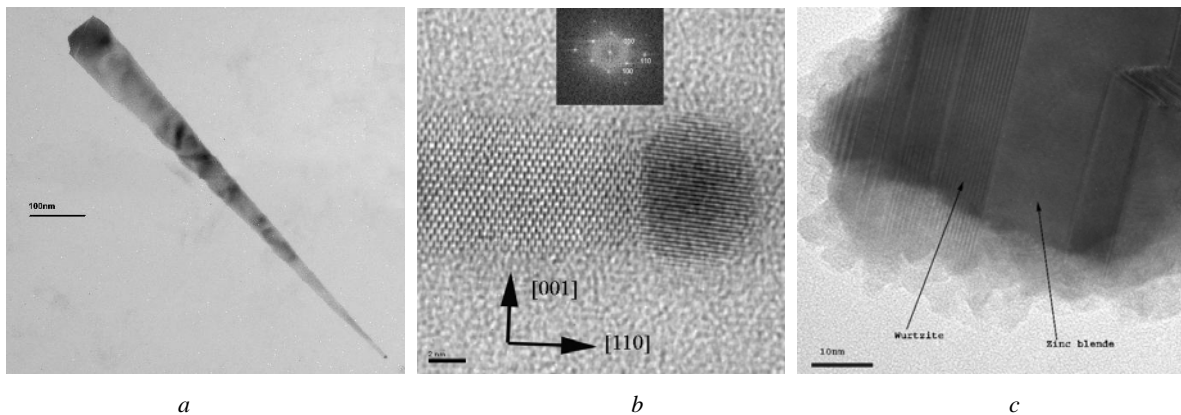


Figure 1 – Nano-aiguilles

- a) Image basse résolution montrant la forme d'une nano-aiguille et le catalyseur d'or à son extrémité
- b) Image haute résolution de la même nano-aiguille selon l'axe de zone [0001] (structure wurtzite). Les plans (200) de la particule d'or sont visibles
- c) Nano-aiguille présentant des fautes d'empilement à la base

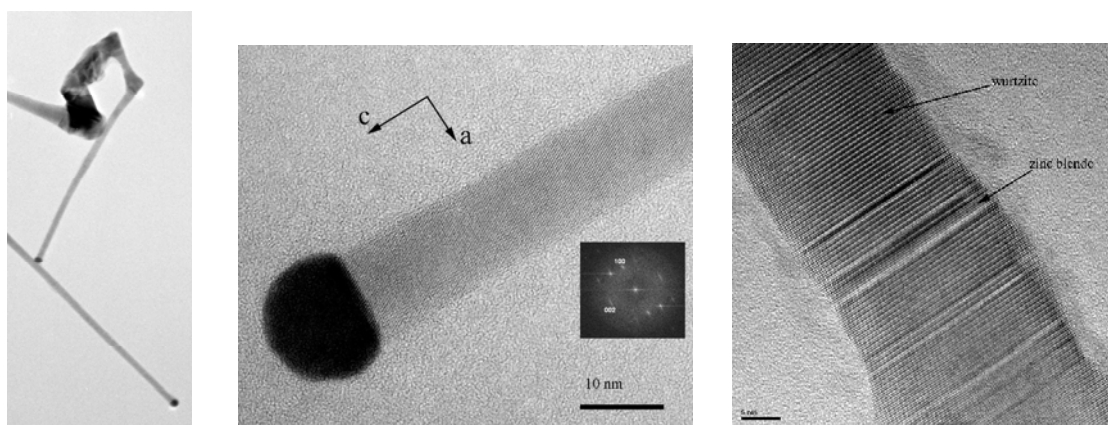


Figure 2 – Nano-fils

- a) Image basse résolution montrant le diamètre régulier des nano-fils et le catalyseur d'or à l'extrémité
- b) image haute résolution d'un nano-fil de structure wurtzite selon l'axe de zone [-1100]
- c) cas d'un nano-fil présentant des fautes d'empilement de type zinc blende selon l'axe de croissance

4. Conclusion

La majeure partie des résultats publiés dans la littérature sur les nano-fils de semiconducteurs II-VI concernent des échantillons obtenus par croissance MOCVD [2,3]. Pour notre part, nous avons cherché à relier conditions de croissance, morphologie et structure cristalline dans le cas d'échantillons obtenus par EJM. Nous avons constaté que c'est la structure wurtzite qui se forme majoritairement, avec certes des fautes d'empilement de type zinc blende. En général, l'extrémité des fils proche du catalyseur d'or est bien cristallisée et sans défauts ; de plus des diamètres d'environ 5nm peuvent être obtenus, ce qui devrait permettre de former des boîtes quantiques de petite taille et bien localisées dans le cas de la croissance d'hétéro-structures CdSe/ZnSe ou ZnTe/ZnSe. Des études de photoluminescence sont en cours pour comparer les propriétés optiques des différents types de nano-fils.

5. Références

- [1] I.C. Robin, R. André, C. Bougerol, T. Aichele, S. Tatarenko, *Elastic and surface energies: Two key parameters for CdSe quantum dot formation*, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 233103
- [2] C.X. Shan, Z. Liu, S.K. Hark, *Controlled growth of highly ordered CdSe one-dimensional nanostructures*, Nanotechnology **16** (2005) 3133
- [3] C.X. Shan, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, *Wurtzite ZnSe nanowires : growth, photoluminescence, and single-wire Raman properties*, Nanotechnology **17** (2006) 5561