

Michel GENDRY, Institut des Nanotechnologies de Lyon-INL, UMR 5270/Ecole Centrale de Lyon

Jean-Christophe HARMAND, Laboratoire de Photonique et Nanostructures-LPN, UPR 220

Badhise BEN-BAKIR, CEA-Leti

Bassem SALEM, Laboratoire de Technologies pour le Microélectronique-LTM, UMR 5129

Jean-Marc JANC, Fonctions Optiques pour les TélécommunicatiONs-FOTON, UMR 6082

Programme-Edition	P2N 2011	Axe thématique / discipline	1- SYNTHÈSE ET FABRICATION DE NANOMATÉRIAUX (NANOFILS, NANOTUBES, GRAPHÈNE,...) ET CHIMIE EN MILIEUX CONFINÉS
Durée	36 mois		
Aide ANR	871553 €	Mots clés	Nano-matériaux, nano-composants, nano-photonique, nano-caractérisation, nanofils II I-V, VLS-MBE, photonique silicium, interconnexions optiques

## Résumé

Ce projet propose une stratégie originale pour intégrer des fonctions optiques sur substrat de silicium (Si) pour l'interconnexion sur puce. Le lien est matérialisé par un guide d'onde optique réalisé dans une couche de Si sur isolant (SOI). Directement au dessus de ce guide d'onde, nous visons la fabrication d'une source optique compacte fonctionnant à une longueur d'onde de 1,2  $\mu\text{m}$  ou au delà (c'est à dire dans le domaine de transparence du Si). Cette source est basée sur des semiconducteurs III-V déposés sélectivement à la surface du guide sous la forme de fils photoniques verticaux. Disposés en réseaux réguliers, ces fils formeront un cristal photonique jouant le rôle de cavité résonante. Le projet vise à démontrer que sous pompage optique, des modes de Bloch hybrides peuvent être amplifiés dans ce micro-résonateur à fils photoniques III-V et se propager dans le guide Si. Une telle démonstration ouvrira la route à des interconnexions optiques entièrement intégrées sur puce.

Pour être compatible avec la technologie CMOS, nous cherchons à fabriquer ce composant avec une approche monolithique qui puisse être mise en œuvre sur des substrats larges avec une forte densité d'intégration et de bons rendements, impossible avec des techniques de report de couches. L'intégration du matériau III-V sur Si est basée sur la croissance épitaxiale de nanofils (NFs) par la méthode vapeur-liquide-solide (VLS). Cette approche est très efficace pour obtenir du matériau sans défauts avec une haute qualité optique malgré le fort désaccord de maille interfacial. Pour obtenir des réseaux réguliers, nous pratiquons de petites ouvertures dans un masque de  $\text{SiO}_2$  contenant les particules de catalyseur. Des

hétérostructures cœur-coquille de type InAsP/InP permettent d'émettre à une longueur d'onde dans la transparence du Si, tout en limitant les recombinaisons de porteurs en surface. La structure cœur-coquille aux dimensions adéquates est obtenue par étapes de croissance successives. Pour être pleinement compatible avec les technologies CMOS, nous viserons en fin de projet des croissances sur substrat Si orienté (001) et sans le catalyseur Au habituellement utilisé en VLS, puisque cette impureté est indésirable dans les procédés CMOS. Sur une surface (001), les NFs poussent généralement inclinés selon les directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat. Sur la base de résultats préliminaires obtenus par un des partenaires, nous proposons d'utiliser une fine couche intermédiaire de  $\text{SrTiO}_3$  pour obtenir des NFs orientés (111) verticaux alignés sur la direction [001] du substrat. Ces activités de croissance sont menées en tâches 2, 3 et 4 du projet.

Pour les accompagner, une tâche 5 est dédiée aux caractérisations structurales et optiques du matériau et à de la modélisation. Des outils de modélisation sont développés pour décrire la croissance VLS des NFs et pour évaluer leur structure électronique. En particulier les conditions de croissance auto-catalysée permettant d'obtenir une phase cristalline pure seront examinées. Des calculs tight-binding et k.p seront mis en œuvre pour évaluer les effets piézo-électriques et excitoniques dans les structures originales qui sont obtenues expérimentalement (NFs cœur-coquille de phase wurtzite).

La tâche 6 est dédiée à l'optimisation et l'évaluation de la micro-source optique (LED résonante ou laser). Des simulations électromagnétiques guident le design du réseau périodique de NFs photoniques sur Si. On cherche de forts facteurs de qualité et un couplage efficace entre ces micro-résonateurs et le guide SOI. Après leur fabrication, ces réseaux de NFs seront planarisés par un isolant de faible indice. Cette étape technologique supplémentaire permettra de préparer l'objectif plus lointain d'injection électrique dans la source (non traité dans ce projet). Les caractéristiques de l'émission seront mesurées sous pompage optique. Cette source ultra-compacte d'architecture originale devrait présenter un rendement élevé et une consommation réduite. Ces critères sont essentiels pour le développement de la photonique sur Si.

## Objectifs et verrous scientifiques et technologiques

- croissance VLS de réseaux réguliers de nanofils III-V sur substrats Si(111) masqués avec une bonne sélectivité
- croissance VLS de nanofils III-V sur Si sans catalyseur Au (utilisation de la croissance autocatalysée)
- croissance VLS de nanofils verticaux sur substrat de Si (001)
- transfert des conditions de croissance précédentes sur un guide SOI masqué
- maîtrise de la croissance VLS en particulier pour réaliser des structures cœur/coquille de dimensions contrôlées
- émission intense à  $\lambda > 1,2 \mu\text{m}$  de nanofils cœur/coquille
- conception des paramètres du réseau de nanofils assurant le rôle d'une cavité optique couplée au guide SOI
- caractériser la source à nanofils III-V intégrée sur guide

## Résultats majeurs

Lister en quelques lignes les résultats clés obtenus, éventuellement mis en perspective avec les objectifs initiaux.

En ce qui concerne les études préalables de modélisation et de caractérisation optiques des nanofils nécessaires à la démonstration du concept (émission et couplage optique) :

- Modélisation FDTD pour la définition du réseau de nanofils (diamètre, hauteur, pas) et du guide d'onde silicium (largeur, hauteur) sur SOI permettant un couplage efficace via un mode optique partagé entre le réseau et le guide. Calculs pour une émission/couplage à 1.3  $\mu\text{m}$ . Calculs pour les deux types de polarisation de la lumière, perpendiculaire ou parallèle à l'axe des nanofils. Une polarisation parallèle à l'axe des nanofils est favorable au confinement de la lumière dans les nanofils. Des diamètres de 100 nm sont alors suffisants à viser (au lieu de 200 nm avec une polarisation verticale) pour des hauteurs de nanofils de 500 nm. Le pas doit être typiquement de l'ordre de 350 nm pour un bon couplage à 1,24  $\mu\text{m}$ . Résultats utilisés pour la définition du masque servant à la réalisation de la structuration du SOI (guide d'onde et réseau de trous pour la localisation du catalyseur)
- Calculs ab-initio (selon deux méthodes comparées, « GW/GGA » et « fonctionnelles hybrides HSE06 »), de la structure électronique de InP et InAs en phase Wurzite : évaluation des champs électriques cristallins  $\Delta\epsilon_r$  sous contrainte, potentiels de déformation, offsets de bandes de valence.
- Etude par spectroscopie optique de la polarisation de la lumière dans des nanofils Wz d'InP et d'InAs/InP cœur-coquille. Interprétation faisant intervenir des effets électroniques (règles de sélection des transitions optiques liées à la symétrie de la phase Wz des nanofils) et des effets diélectriques (contraste d'indice de réfraction entre le nanofil et son environnement).

En ce qui concerne la structuration des substrats :

- Mise au point des conditions de lithographie électronique pour l'obtention d'un réseau de trous (diamètre 30, 50 ou 70 nm) dans SiO<sub>2</sub> (épaisseur de 20 nm) sur Si, transposables pour un réseau de trous dans SiO<sub>2</sub> sur SOI.
- Mise au point des conditions de lithographie électronique pour l'obtention d'un réseau de trous dans SiO<sub>2</sub> sur un guide d'onde silicium sur SOI.
- Réalisation de SOI orienté (111) pour tester la croissance de nanofils verticaux sur SOI
- Localisation de divers catalyseurs (Au, In, Ga) dans les réseaux de trous. Cette localisation peut se faire par dépôt pleine plaque à des températures qui permettent la migration du catalyseur dans les ouvertures du masque

En ce qui concerne les études de croissance VLS-MBE des nanofils :

- Mise au point des conditions de croissance de nanofils d'InP et d'InAs/InP de structure purement Wz, sur Si(001) et Si(111), catalysés or. La phase Wz pure est obtenue pour une température de croissance d'environ 420 °C et à fort rapport V/III.
- Mise au point des conditions de croissance de nanofils cœur-coquille d'InAsP/InP sur InP(111), catalysés or, émettant à 1,3  $\mu\text{m}$ . En variant la concentration en As du cœur, nous avons fait varier la longueur d'onde d'émission de 1,0 à 1,4  $\mu\text{m}$ . Des structures cœur/coquille InAs/InP sans relaxation élastique ont été obtenues. Le champ de contrainte a été caractérisé.
- Mise au point des conditions de croissance de nanofils d'InP « verticaux » sur substrat STO(001). La verticalité obtenue n'est pas parfaite. Nous avons mis en évidence un angle de tilt pouvant aller jusqu'à une dizaine de degrés par rapport à la verticale. Ce résultat compromet l'objectif de démonstration du concept sur Si(001) par cette approche. Les efforts vont donc se concentrer sur la démonstration sur substrat orienté (111).
- Mise au point des conditions de croissance de nanofils d'InP autocatalysés avec des gouttelettes d'indium sur Si(111) et Si(001). Mise en évidence de la structure Zinc-Blende de ces nanofils, mais aussi de leurs propriétés structurales médiocres (nombreuses macles et segments Wz). Ces caractéristiques structurales sont incompatibles avec l'objectif fixé (signal de PL trop faible), compromettant l'objectif de démonstration du concept avec des nanofils d'InAsP/InP autocatalysés et la stratégie doit être revue.
- Développement d'un modèle prédictif de la croissance autocatalysée de nanofils III-V. Détermination du jeu de paramètres donnant un excellent accord quantitatif avec les résultats expérimentaux obtenus sur GaAs.

En ce qui concerne la croissance sélective sur substrat masqué de réseaux de nanofils :

- Nanofils d'InP avec un réseau de plots d'or positionnés dans des trous dans SiO<sub>2</sub>/Si(111): obtention d'un réseau de fils mais d'uniformité médiocre. La sélectivité est insuffisante : présence d'une couche parasite sur le masque sans doute liée à des résidus d'Au sur le masque.

Une technologie basée sur un lift off va être tentée.

- Nanofils d'InP sur un réseau de plots d'indium sur SiO<sub>2</sub>/Si : la croissance des nanofils d'InP ou d'InAs ne démarre pas. La raison reste à identifier mais elle est probablement liée à une température de croissance utilisée (460°C pour favoriser la sélectivité) trop élevée. Les nanofils d'InP/InAs autocatalysés croissent vers 380-400°C.

Cette étude nous amène au constat suivant : il n'y a probablement pas de conditions de croissance compatibles avec la croissance de nanofils d'In(As)P de bonne qualité et la parfaite sélectivité de croissance entre les zones masquées et non masquées. Or ces deux critères doivent être obtenus simultanément pour le démonstrateur. Une ultime stratégie à tester pour continuer à travailler avec le système In(As)P est la croissance sous flux III et V alternés.

Une autre stratégie consiste à changer de système de matériaux : les nanofils de GaAs autocatalysés gallium croissent typiquement autour de 600°C, température pour laquelle la sélectivité de croissance sur Si masqué par du SiO<sub>2</sub> peut être parfaite. Nous avons déjà des résultats expérimentaux allant dans ce sens. Nous avons obtenu un réseau organisé de nanofils GaAs autocatalysés avec une parfaite sélectivité et 75% de nanofils verticaux.

Devant la difficulté à lever les verrous sur la croissance sélective de nanofils d'InAs/InP sur un réseau de plots de catalyseur (or ou indium) sur SiO<sub>2</sub>/Si, nous avons décidé de démontrer le concept avec des nanofils GaInAs/GaAs autocatalysés sur SOI(111) dont nous avons démontré la faisabilité en termes de sélectivité totale sur SiO<sub>2</sub>/Si(111). Les nanofils seront réalisés pour émettre à 1,3 µm et être compatibles avec le design défini pour un couplage efficace. Le démonstrateur est en cours de réalisation.

## Publications et Brevets

- C. Hajlaoui, L. Pedesseau, F. Raouafi, F. Ben CheikhLarbi, J. Even, J.M. Jancu, First-principles density functional theory study of strained wurzite InP and InAs, *J. of Physics D : Appl. Phys.*, 46, 505106 (2013).
- F. Glas, M. R. Ramdani, G. Patriarche, J. C. Haramand, Predictive modeling of self-catalyzed III-V nanowire growth, *Phys. Rev. B* 88, 195304 (2013).
- R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, J.B. Barakat, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Gendry, C. Bru-Chevallier, Polarization properties of single and ensembles of InAs/InP quantum rod nanowires emitting in the telecom wavelengths, *J. Appl. Phys.*, 113, 193101 (2013).
- J.-C. Harmand, F. Jabeen, L. Liu, G. Patriarche, K. Gauthron, P. Senellart, D. Elvira, A. Beveratos, InP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> quantum dots in InP nanowires: A route for single photon emitters, *J. Cryst. Growth* 22, 248 (2013)
- K. Naji, G. Saint-Girons, J. Penuelas, G. Patriarche, L. Largeau, H. Dumont, P. Rojo Romeo, M. Gendry, Influence of the catalyst droplet diameter on the growth direction of InP nanowires grown on Si(001) substrate, *Applied Physics Letters* ,102, 243113 (2013).
- M.H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, C. Bru-Chevallier, Excitonic properties of wurzite InP nanowires grown on silicon substrate, *Nanotechnology* 24, 035704 (2013).
- M. R. Ramdani, J.-C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers, Arsenic pathways in self-catalyzed growth of GaAs nanowires, *Crystal Growth & Design* 13, 91 (2012)
- K. Naji, H. Dumont, G. Saint-Girons, J. Penuelas, G. Patriarche, M. Hocevar, V. Zwiller, M. Gendry, Growth of vertical and defect free InP nanowires on SrTiO3(001) substrate and comparison with growth on silicon, *Journal of Crystal Growth* 343, 101-104 (2012).
- N. Chauvin, M.H. Hadj Alouane, R. Anufriev, H. Khmissi, K. Naji, G. Patriarche, C. Bru-Chevallier, M. Gendry, Growth temperature dependence of exciton lifetime in wurzite InP nanowires grown on silicon substrates, *Applied Physics Letters* 100, 011906 (2012).
- R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, M. Gendry, C. Bru-Chevallier, Impact of substrate-induced strain and surface effects on the optical properties of InP nanowires, *Applied Physics Letters* 101, 072101 (2012).
- H. Khmissi, K. Naji, M.H. Hadj Alouane, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, G. Patriarche, M. Gendry, InAs/InP nanowires grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates, *Journal of Crystal Growth* 344, 45-50 (2012).
- J. Even, L. Pedesseau, C. Hajlaoui, C. Katan and J-M. Jancu, Non-linear electro-elastic coupling in non-centrosymmetric materials, *Journal of Physics: Conference Series*, (2012).
- M H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry and C. Bru-Chevallier, *Nanotechnology*, 22, 405702 (2011).

## Conférences et colloques

- J.-C. Harmand, M.R. Ramdani, F. Jabeen, E. Galopin, L. Largeau, G. Patriarche, F. Glas  
III-V nanowire growth mechanisms investigated with markers  
Communication invitée "Nanowires 2013" 12-15 Nov. 2013, Rehovot, Israël
- F. Glas  
Modeling and quantitative analysis of self-catalyzed GaAs nanowire growth,  
Communication invitée au colloque annuel du GDR PULSE (Processus ultimes d'épitaxie de semiconducteurs), 3-5 July 2013, Aix-en-Provence, France.
- F. Glas, M. R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand  
Predictive modeling of self-catalyzed GaAs nanowire growth,  
7th Nanowire Growth Workshop, 10-12 June 2013, Lausanne, Switzerland.
- J. Barakat, R. Anufriev, H. Dumont, J. Penuelas, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, G. Patriarche, M. Gendry  
Critical parameters to self catalyze InP NWs growth by VLS-MBE,  
7th Nanowire Growth Workshop, 10-12 June, 2013, Lausanne, Switzerland.
- F. Glas  
Predictive modeling of self-catalyzed GaAs nanowire growth  
7th Russian-French workshop on nanosciences and nanotechnology, 2-7 June 2013, Novosibirsk, Russia.
- M. R. Ramdani, J.-C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche and L. Travers  
Arsenic pathways in self-catalyzed growth of GaAs nanowires  
7th Russian-French workshop on nanosciences and nanotechnology, 2-7 June 2013, Novosibirsk, Russia.
- J. Barakat, R. Anufriev, H. Dumont, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, G. Patriarche, M. Gendry  
Croissance auto-catalysée de nanofils d'InP sur silicium par VLS-MBE ,  
JNMO 2013, 21-23 May, 2013, Evian, France.
- Z. Lin, M. Gendry, X. Letartre  
Design of a III-V nanowires based microsource coupled to a Si waveguide for optical interconnect,  
JNMO 2013, 21-23 May, 2013, Evian, France.
- R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, M. Gendry, C. Bru-Chevallier  
Impact of substrate-induced strain on the optical properties of InP nanowires,  
GdR Nanofils-Nanotubes Semiconducteurs, 5th Plenary Workshop, 2-5 April, 2013,  
Saint-Martin-de-Londres, France.
- J.B. Barakat, R. Anufriev, H. Dumont, J. Penuelas, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, M. Gendry  
Self-catalyzed Indium Phosphide Nanowires Grown on Silicon by VLS-MBE,  
GDR Nanofils-Nanotubes Semiconducteurs, 5th plenary Workshop, 2-5 April, 2013,  
Saint Martin de Londres-France.
- F. Glas, M. R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand  
Predictive modeling and quantitative analysis of self-catalyzed GaAs nanowire growth,  
5ème réunion plénière du GdR Nanofils semiconducteurs, 2-5 April 2013, Saint-Martin de Londres, France.
- J.-C. Harmand, F. Jabeen, L. Liu, G. Patriarche, K. Gauthron, P. Senellart, D. Elvira, A. Beveratos, InP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> quantum dots in InP nanowires: A route for single photon emitters, International conference on Molecular Beam Epitaxy, 23-28 Septembre 2012, Nara (Japan).
- R. Anufriev, M.H. Hadj Alouane, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, A. Belarouci, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, C. Bru-Chevallier  
InAs/InP nanowire quantum rods emitting in the 1.55 μm telecommunication window on silicon substrate,  
6th NGW, 4-6 June, 2012, Saint-Petersbourg, Russia.
- H. Khmissi, M.H. Hadj Alouane, K. Naji, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry  
InP nanowires with InAs insertion grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates,  
Nanoscale Science and Technology (NS&T'12), 17-19 March, 2012, Hammamet, Tunisia.
- M.H. Hadj Alouane, R. Anufriev, N. Chauvin, H. Khmissi, K. Naji, B. Ilahi, H. Maaref, G. Patriarche, M. Gendry, C. Bru-Chevallier  
InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths grown on silicon substrates,  
GDR Nanofils Semiconducteurs, 4th plenary workshop, 17-21 October, 2011, Porquerolles, France.
- J. Even, L. Pedesseau, C. Hajlaoui, C. Katan and J-M. Jancu  
Theory, Modelling and Computational Methods for Semiconductors,  
(TMCS III), Jan 18, 2012 – Jan 20, 2012, Leeds, United Kingdom.
- N. Chauvin, M. Gendry et al,  
Structural and optical properties of wurzite InAs/InP nanowires grown on silicon substrates,