



HAL
open science

Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe

Céline Mouchet (épouse Riuné)

► **To cite this version:**

Céline Mouchet (épouse Riuné). Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00345969

HAL Id: tel-00345969

<https://theses.hal.science/tel-00345969>

Submitted on 10 Dec 2008

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.

à Olivier
à mes parents
à Caro et Sylvain

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier la Délégation Générale pour l'Armement d'avoir financé ma bourse de doctorat. Mes remerciements vont ensuite à Frédéric Gaillard pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire des Composants Hybrides du CEA Grenoble pendant ces trois années et m'avoir accordé sa confiance.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Michel Pons, qui a accepté de présider le jury de soutenance de thèse et ainsi qu'à MM. Rabah Boukherroub et Haik Jamgotchian, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Mme Rose-Marie Capella et M. Philippe Masolet d'avoir examiné ce travail et participé au jury de thèse. Je remercie également Mme Capella pour son suivi en troisième année ainsi que ses conseils en matière de recherche d'emploi.

J'aimerais remercier tout particulièrement Jean-Pierre Simonato pour avoir pris la direction de ma thèse et avoir suivi mes travaux au plus près. Sa disponibilité, son écoute et ses conseils ont été très précieux. Je suis également reconnaissante à Emmanuelle Rouvière d'avoir encadré ces travaux et su transmettre son énergie, sa rigueur et sa réactivité.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Pascal Faucherand, Caroline Celle, Séverine Poncet et Laurence Latu-Romain. Un bon nombre d'expériences n'auraient vu le jour sans les mains expertes de Pascal et Séverine. De même, de nombreuses observations MEB ont abouti grâce à l'investissement de Caroline et Pascal. Merci aussi à Pascal pour ses multiples dépannages sur Melle Centura, la capricieuse. Merci à Séverine pour la grande quantité d'expériences que j'ai pu ajouter à ma thèse et qui font qu'elle est si riche aujourd'hui. Merci à Caroline pour les mesures électriques qu'elle a réalisées et le temps qu'elle a consacré à me les expliquer. Enfin, une grande partie de l'étude structurale est le résultat du travail de Laurence. Elle a su également apporter pendant sa présence au laboratoire un coup de "boost" non négligeable à l'ensemble de ces travaux de thèse. Tu es un binôme hors-pair !

Parce que le fruit de ces travaux est avant tout un travail d'équipe, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui y ont collaboré dans le laboratoire au sein des équipes dont j'ai fait partie : "thermoélectricité", "nanocomposants" et "microsolaire". Merci à Marc Plissonnier

et à Natalio Mingo pour l'aide apportée à la compréhension des effets thermoélectriques appliqués aux nanofils. Merci à Philippe Pantigny pour ses conseils éclairés en matière de présentation Power Point®. Merci à Jacqueline Babet pour son aide à la découverte des technologies en début de thèse. Merci à l'équipe Nanocomposants pour les échanges fructueux traitant de la croissance des nanofils, en particulier à Jean Dijon pour sa grande expertise dans le domaine. Merci à Thomas Goislard et Pierre-David Szkutnik pour les apports scientifiques et les vérifications qui furent très profitables au chapitre du démouillage. Merci à Simon Perraud qui a su identifier l'experte nanofils cachée en moi ("Toi, Céline, qui t'y connais en nanofils!"). Merci à Guillaume Savelli pour avoir réalisé sa thèse un an avant la mienne, elle fut une base excellente. Merci également à Mathias Borella et Bruno Valon pour leurs schémas respectifs.

Ce travail n'aurait pu être aussi riche sans les nombreuses collaborations qui ont été mises en place. J'adresse mes plus sincères remerciements à :

- Céline Noël du L2T - CEA Grenoble pour ses dispenses remarquables de colloïdes sur substrat, en espérant que son travail trouve un repeneur,
- Amélie Maisse, Luisa Ottaviano, Marilyn Armand et Serge Gidon (SIONA - LETI - CEA Grenoble) pour les échanges concernant le démouillage et les colloïdes d'or,
- Stéphanie Garcia (SIONA - LETI - CEA Grenoble) pour les mesures ellipsométriques de l'épaisseur d'or,
- Eric De Vito (LCPEM - CEA Grenoble) pour les mesures XPS et le temps passé à analyser les résultats obtenus,
- Cyril Cayron du LCPEM - CEA Grenoble pour avoir accepté de s'investir dans l'étude structurale des nanofils et avoir enseigné à Laurence toutes les ficelles de l'observation MET,
- Laure Guetaz (LCPEM - CEA Grenoble) et Dominique Lafond (LETI - CEA Grenoble) pour leurs observations en MET,
- Martien Den Hertog (INAC - CEA Grenoble) pour les échanges autour de l'observation des nanofils,
- Arnaud Brioude et David Cornu du LMI - UCB Lyon I pour les observations Raman et MET et les discussions scientifiques fort intéressantes que nous avons eues à Lyon et à Grenoble,
- Jean-Paul Barnes (LETI - CEA Grenoble) pour les mesures réalisées en SIMS et les explications de cette technique pointue,
- Sylvano De Franceschi, Massimo Mongillo et Giorgos Katsaros (INAC - CEA Grenoble) pour les mesures électriques réalisées et pour les discussions enrichissantes sur les propriétés électriques des nanofils.

La richesse de mon quotidien, je le dois à de nombreuses personnes croisées sur ma route au laboratoire, sur le centre et en-dehors. Je tiens à toutes les remercier ici, en particulier ceux que j'oublierai peut-être de citer. Au laboratoire et sur le centre : Adeline, Agnès, Alex, Amy,

Anne-Laure, Antoine, Aurélie, Aurélien, Bruno, Charline, Christelle, Christophe, Clément, David, Denis, Fabien, Francis, Flore, Hélène, Hervé, Jessica, Jean-Marie, Jean-Christophe, Jennifer, Joël (x2), Johnny, Karim, Laurent (x2), Lionel, Lucie, Marie, Michel, Nicolas, Olivier, Sébastien, Stéphanie, Sophie, Thang, Vincent, Yann-Michel. . . Une spéciale dédicace à Lionel pour tous ces moments où il m’a supporté tant bien que mal en tant que “co-bureau”, à Thang pour toutes les longues soirées passées à rédiger nos manuscrits respectifs et à Nico (et oui, biloute !).

Un grand merci pour leur soutien à Amélie, Anthony, Aymeric, Blandine, Benjamin (x2), Carole, Colette, Delphine, Didier, Eddy, Fabien, Gisèle, Guillaume, Guy, Hélène, Janine, Jean, Jean-Luc, Jean-Paul, Laure, Laurence, Laure-amandine, Ludivine, Lysie, Kelly, Marie-Christine, Madeleine, Mathieu, Mathilde, Michel, Nadège, Oliv, Pierre, Ronan, Serge, Vincent et Yannick. Merci également à mes correcteurs orthographiques personnels : Marie-Christine et mes parents.

Mille mercis du fond du coeur à mes parents, ma soeur et mon frère ainsi qu’à toute ma famille pour leur présence, leur soutien et leur amour.

A celui qui me supporte dans tous les sens du terme et tous les jours de l’année : merci.

Grenoble, septembre 2008.

Table des matières

Liste des abréviations	xiii
Liste des symboles	xv
Introduction	xvii
1 Etude bibliographique générale	1
1.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies	2
1.2 Intérêt des nanofils	5
1.2.1 Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité	5
1.2.2 Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque	15
1.2.3 Intérêt des nanofils pour l'électronique	17
1.3 La croissance des nanofils	23
1.3.1 Les types de nanofils	23
1.3.2 Les stratégies de croissance	23
1.3.2.1 Croissance de nanofils en solution	26
1.3.2.2 Croissance de nanofils en phase gazeuse	29
1.3.3 Le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS)	33
1.3.3.1 La fabrication ou dispersion des particules catalytiques	33
1.3.3.2 Le diagramme d'équilibre de phase Or-Silicium	34
1.3.3.3 Le mécanisme VLS	36
1.3.3.4 Les catalyseurs autres que l'or	39
1.3.4 Morphologie et structure des nanofils de silicium	40
1.3.4.1 Structure cristalline du silicium	40
1.3.4.2 Direction de croissance et orientation des nanofils	40
1.3.4.3 La morphologie des nanofils	42
1.3.5 Les gaz précurseurs	42
1.3.5.1 Synthèse à partir de tétrachlorosilane (SiCl_4)	43
1.3.5.2 Synthèse à partir de disilane (Si_2H_6)	44
1.3.5.3 Synthèse à partir de dichlorosilane (SiH_2Cl_2)	44
1.3.5.4 Synthèse à partir d'un mélange de silane (SiH_4) et d'acide chlorhydrique (HCl)	46
1.3.5.5 Synthèse à partir de silane (SiH_4)	47
1.3.6 Le dopage des nanofils et les gaz dopants	49

1.3.6.1	Le dopage p	49
1.3.6.2	Le dopage n	52
1.3.6.3	Quantification du dopage et propriétés électriques	52
1.3.7	Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe	55
1.4	Conclusion du chapitre I	58
2	Etude du catalyseur	59
2.1	La caractérisation des nanoparticules catalytiques	60
2.1.1	Conditions d'observation au MEB	60
2.1.2	Traitement des images numériques	60
2.1.3	Exploitation statistique des données	60
2.2	Le catalyseur par démouillage	61
2.2.1	Principe	61
2.2.2	Cas du couple Au-Si	67
2.2.3	La couche mince de catalyseur	72
2.2.3.1	L'attaque chimique à l'acide fluorhydrique	72
2.2.3.2	Dépôt des couches minces de catalyseur	73
2.2.3.3	Mesures d'épaisseur par ellipsométrie	74
2.2.3.4	Continuité de la couche d'or	75
2.2.3.5	Composition chimique par spectroscopie de photoélectrons X	77
2.2.4	Le procédé de recuit	84
2.2.5	Influence de la température	85
2.2.5.1	Etude du démouillage d'un film d'or dans le four tubulaire	85
2.2.5.2	Etude du démouillage d'un film d'or dans le réacteur CVD	89
2.2.5.3	Comparaison avec le modèle du démouillage	89
2.2.6	Influence de l'attaque chimique d'acide fluorhydrique sur le démouillage	92
2.2.7	Discussion sur l'état de la particule : liquide ou solide	94
2.3	Le catalyseur à base de colloïdes d'or	95
2.3.1	Etat de l'art	97
2.3.2	La dispersion des colloïdes sur le substrat	97
2.3.3	Le retrait de la gangue organique	98
2.4	Conclusion du chapitre II	100
3	Etude de la croissance des nanofils de silicium et leur caractérisation	101
3.1	Le dispositif expérimental et la caractérisation	102
3.1.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	102
3.1.2	Le réacteur de CVD	105
3.1.3	La caractérisation des nanofils	107
3.2	Etude de la croissance des nanofils de silicium	109
3.2.1	Croissance des nanofils	109

3.2.2	Influence de la préparation du substrat	110
3.2.2.1	Influence de l'attaque chimique	110
3.2.2.2	Influence de l'épaisseur d'or	110
3.2.3	Influence de la température	112
3.2.4	Influence de la pression	114
3.2.5	Influence du temps de croissance	116
3.2.6	Influence de la nature du précurseur gazeux	118
3.2.7	Croissance de nanofils à partir de colloïdes d'or	120
3.2.8	Résumé de l'étude de la croissance	122
3.3	Structure cristalline et composition des nanofils	124
3.3.1	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	124
3.3.2	Localisation et structure cristalline du catalyseur	125
3.3.2.1	Structure cristalline du catalyseur	125
3.3.2.2	Présence d'or sur les bords des nanofils	126
3.3.3	Caractérisation structurale des nanofils	128
3.3.3.1	Structure et composition chimique des nanofils	128
3.3.3.2	Défauts cristallins des nanofils	130
3.3.3.3	Structure cristalline particulière des nanofils	132
3.3.3.4	Oxydation naturelle et forcée des nanofils	132
3.4	Conclusion du chapitre III	134
4	Nanofils de silicium dopés n et p, nanofils hétérostructurés	135
4.1	Dopage n et p des nanofils de silicium	136
4.2	Croissance de nanofils dopés n	138
4.2.1	Influence du taux de dopage	138
4.2.2	Influence du substrat	140
4.3	Croissance de nanofils dopés p	142
4.4	Caractérisation des dopants et mesures électriques	144
4.4.1	La spectrométrie de masse des ions secondaires	144
4.4.1.1	SIMS sur nanofils dopés p	145
4.4.1.2	SIMS sur nanofils dopés n	146
4.4.2	Mesures électriques sur un tapis de nanofils dopés	148
4.4.2.1	Préparation et analyse des échantillons	148
4.4.2.2	Influence du recuit d'activation	150
4.4.2.3	Influence du dopage in-situ des nanofils	150
4.4.3	Mise en place de mesures thermiques des nanofils	152
4.5	Nanofils hétérostructurés Si/SiGe	153
4.5.1	Effet de la température et de l'épaisseur d'or	155
4.5.2	Etude des hétérostructures	156
4.6	Conclusion du chapitre IV	159

Conclusion générale et Perspectives	161
Annexes	167
A Références bibliographiques de nanofils avec différents gaz précurseurs et de nanofils dopés n et p	167
B Détail des calculs du chapitre II concernant le principe du démouillage	175
B.1 Détermination du temps de nucléation d'un trou dans un film continu	175
B.2 Détermination du volume d'une particule supportée à l'équilibre thermodynamique	176
B.3 Détermination de la distance minimale de diffusion de surface pour obtenir une particule à l'équilibre	178
C Exemple de procédure complète de caractérisation d'une population de particules catalytiques	181
D L'ellipsométrie spectroscopique	185
D.1 Détermination des propriétés optiques de l'or	185
E Tableau des conditions expérimentales des croissances de nanofils	189
Bibliographie	XVIII
Table des figures	XXII
Liste des tableaux	XXIII
Liste des publications	XXV
Résumé - Abstract	XXVI

Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy - Microscopie à Force Atomique
CVD	Chemical Vapor Deposition - Dépôt Chimique en phase Vapeur
CNT	Carbon Nanotube - Nanotube de Carbone
DCS	Dichlorosilane
EDS	Energy Dispersion (X-ray) Spectrometry - Spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (aussi notée EDX)
EELS	Electron Energy Loss Spectrometry - Spectroscopie par perte d'énergie des électrons
EF-TEM	Energy Filtering Transmission Electronic Microscopy - Microscopie Électronique à Transmission en Energie Filtrée.
ETEM	Microscopie Électronique à Transmission Environnemental
FWHM	Full Width at Half Maximum - Largeur à mi-hauteur
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field STEM - STEM en champ sombre annulaire à grand angle
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition - Dépôt Chimique en phase Vapeur assisté par un Filament Chaud
MBE	Molecular Beam Epitaxy - Epitaxie par jet moléculaire
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
HR-MET	Microscopie Électronique à Transmission Haute Résolution
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition - Dépôt Chimique en phase Vapeur à base de précurseurs OrganoMétalliques
NC	Nanocâble
NF	Nanofil
nm	Nanomètre
NP	Nanoparticule
NS	Nanostructure
PVD	Physical Vapor Deposition - Dépôt Physique en phase Vapeur
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction - Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion

SAED	Selected Area Electron Diffraction - Diffraction électronique d'une "aire sélectionnée" en MET
sccm	Centimètre cube par minute (standard)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry - Spectrométrie de masse des ions secondaires
Si/SiGe	silicium / silicium-germanium
slm	Litre par minute (standard)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy - Microscopie Électronique à Transmission en mode scanner
STM	Scanning Tunneling Microscopy - Microscopie à effet tunnel
TOF-SIMS	Time Of Flight SIMS - SIMS à temps de vol
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy - Spectroscopie d'énergie de photo-électrons
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
μm	Micron

Liste des symboles

Symbole	Définition	Unité
γ	tension superficielle	J.m^{-2}
θ	angle que forme la goutte avec le substrat	degré
ρ	densité de particules	unité/ μm^2
σ	conductivité électrique du matériau	S.m^{-1}
κ	conductivité thermique du matériau	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\pi_{A/B}$	coefficient Peltier entre deux conducteurs de nature différente A et B	V
ϕ	diamètre	nm
E_a	énergie d'activation	J.mol^{-1}
E_g	écart de bande interdite	eV
h	épaisseur du film mince catalytique	nm
r_0	rayon moyen des particules	nm
r_c	rayon critique du trou	nm
r_{min}	rayon minimum des particules	nm
R	constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
S_A	coefficient Seebeck du conducteur A (pouvoir thermoélectrique)	V. K^{-1}
t_{min}	temps minimum de formation de la goutte	sec
t_n	temps de nucléation d'un trou	sec
ZT	facteur de mérite thermoélectrique	-

Introduction

D'une part, la miniaturisation de l'électronique portable requiert des générateurs d'énergie de plus en plus petits, de plus en plus fiables, de plus en plus puissants et bénéficiant d'un maximum d'autonomie. D'autre part, cette miniaturisation, elle-même, arrive à la limite déterminée par la loi de Moore. Une rupture scientifique et technologique est nécessaire pour dépasser cette limite. Les nanomatériaux, dont les nanofils, possèdent des propriétés remarquables qui leur permettront d'être les éléments de base de ces systèmes et de répondre à ces deux exigences.

Dans un contexte de raréfaction des énergies fossiles et de réchauffement climatique, les énergies renouvelables ont l'avantage d'être inépuisables et d'engendrer idéalement moins d'émissions de gaz à effet de serre. Les énergies thermoélectriques et photovoltaïques font partie des énergies renouvelables très propres.

Afin de répondre aux exigences d'autonomie et de mobilité, il est intéressant de posséder des micro-générateurs permettant de recharger nos appareils nomades à tout moment. De l'automobile au circuit intégré, les pertes thermiques sont nombreuses dans les systèmes actuels. La thermoélectricité permet de convertir la chaleur en électricité sans turbine à gaz et sans mécanisme mobile. Des dispositifs thermoélectriques sont développés à l'échelle de l'automobile mais aussi à plus petite échelle dans le but d'alimenter nos appareils nomades. Cette capacité à fournir de l'électricité, de façon autonome, peut aussi être obtenue par une cellule photovoltaïque.

Ces nouveaux micro-générateurs d'énergie, qu'ils soient thermoélectriques ou photovoltaïques, doivent répondre aux deux critères suivants : être portable et posséder un rendement intéressant. D'une part, les nanomatériaux sont de très bons candidats par rapport à ce cahier des charges, à la fois de faible dimension et avec des propriétés nouvelles prometteuses. D'autre part, en raison également de leurs propriétés, les nanomatériaux sont la brique de base des nouveaux systèmes nanoélectroniques.

L'élaboration et la détermination des propriétés des nanomatériaux sont encore à l'étude. En effet, il s'agit d'objets découverts récemment. Les nanotubes de carbone ont été synthétisés pour la première fois par Iijima en 1991. De plus, l'observation et la manipulation de ces objets ne sont pas aisées et nécessitent l'utilisation d'appareils d'observation de haute technologie comme le microscope électronique à balayage.

Parmi les nanomatériaux, les nanofils de silicium et de Si/SiGe présentent plusieurs avantages.

Ce sont des matériaux réalisés avec des procédés de la microélectronique. De ce fait, ils sont facilement intégrables au monde de l'industrie et de la recherche. En raison des ces avantages et des différentes applications possibles, la synthèse et l'étude des nanofils de silicium et de Si/SiGe se présentent comme un axe stratégique de recherche, d'où l'objectif de ces travaux.

Dans le premier chapitre, les nanofils sont situés dans le contexte actuel des micro et nanotechnologies ainsi que des autres nanomatériaux unidimensionnels. L'intérêt des nanofils est présenté dans trois domaines d'application que sont la thermoélectricité, le photovoltaïque et l'électronique. Les atouts de la faible dimensionalité des nanofils est démontrés pour ces trois domaines. Les potentialités des nanofils de Si/SiGe (silicium/silicium-germanium) pour la thermoélectricité sont développées. Les différents types de nanofils sont répertoriés, ainsi que les procédés de croissance employés pour les synthétiser. La seconde partie du chapitre aborde le coeur des travaux de thèse : la croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe. Le mécanisme de croissance VLS (vapeur-liquide-solide) est décrit en détail. Ensuite, une revue est réalisée concernant la morphologie des nanofils de silicium et leur structure, les gaz précurseurs, les gaz dopants et les nanofils hétérostructurés Si/SiGe.

Le mécanisme VLS étant un processus catalytique, le catalyseur joue un rôle important au niveau de la germination et de la croissance des nanofils. Le chapitre II aborde les deux voies d'obtention qui ont été utilisées afin de produire les catalyseurs. Des deux, le démouillage a été la technique la plus employée dans ces travaux afin d'obtenir des nanoparticules sphériques d'or. Cette technique est d'abord présentée à travers un modèle théorique tenant compte d'aspects thermodynamique et cinétique. Ensuite, les résultats expérimentaux obtenus par démouillage sont abordés. Les distributions de particules d'or obtenues font l'objet d'une analyse d'images et d'un traitement statistique des diamètres mesurés. La seconde technique d'obtention décrite est l'utilisation de colloïdes d'or.

Dans le troisième chapitre sera présentée l'étude de la croissance des nanofils de silicium. Les effets des paramètres suivants sur la croissance ont été analysés : la température, la pression, la nature du précurseur gazeux, l'épaisseur du film d'or et la préparation du substrat. Des mesures systématiques des diamètres et de la vitesse de croissance des nanofils ont été effectuées. Le silane et le dichlorosilane ont été les deux précurseurs employés. La morphologie des nanofils a été observée par microscopie électronique à balayage. Une étude en microscopie électronique en transmission a permis de déterminer la structure des nanofils.

Les croissances de nanofils dopés et hétérostructurés est regroupées dans le dernier chapitre. L'obtention de nanofils dopés n, à partir de phosphine, et de nanofils dopés p, à partir de diborane sera présentée. Les premières mesures de quantification du dopage par SIMS seront développées. Puis, nous décrirons les mesures électriques développées au laboratoire sur des tapis de nanofils. Le procédé de croissance par dépôt chimique en phase vapeur permet d'obtenir des nanofils de

Si/SiGe à partir de silane et de germane. Les effets de la température et de l'épaisseur d'or ont été évalués. La mise en évidence de la structure des nanofils hétérostructurés et, en particulier celle des interfaces entre les couches, a été menée grâce à différentes techniques de caractérisation.

Chapitre 1

Etude bibliographique générale

Sommaire

1.1	Les nanomatériaux et les nanotechnologies	2
1.2	Intérêt des nanofils	5
1.2.1	Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité	5
1.2.2	Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque	15
1.2.3	Intérêt des nanofils pour l'électronique	17
1.3	La croissance des nanofils	23
1.3.1	Les types de nanofils	23
1.3.2	Les stratégies de croissance	23
1.3.3	Le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS)	33
1.3.4	Morphologie et structure des nanofils de silicium	40
1.3.5	Les gaz précurseurs	42
1.3.6	Le dopage des nanofils et les gaz dopants	49
1.3.7	Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe	55
1.4	Conclusion du chapitre I	58

L'objectif du chapitre I est de situer les nanofils de silicium dans le contexte actuel des recherches dans le domaine des nanotechnologies et parmi les nanostructures unidimensionnelles existantes.

Le premier paragraphe est introductif au monde du nanomètre.

Le deuxième paragraphe présente l'intérêt du développement des nanostructures et surtout des nanofils dans trois domaines d'applications : la thermoélectricité, le photovoltaïque et l'électronique.

Le dernier paragraphe traitera de la croissance des nanofils, quelle que soit leur composition, et surtout de la croissance des nanofils de silicium, de ses multiples paramètres et, enfin, des structures particulières que sont les nanofils hétérostructurés silicium-alliage silicium germanium (Si/SiGe).

1.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies

Les nanotechnologies ont vu le jour dans le prolongement de la course à la miniaturisation. Cependant, les nanotechnologies ne sont pas une énième avancée dans le domaine de l'électronique mais ouvrent réellement une voie nouvelle d'exploration en sciences et de nouvelles possibilités d'applications. En effet, pour la première fois dans l'histoire humaine, l'homme peut (1) changer les propriétés fondamentales de la matière (comme les écarts de bande et la luminescence) ; (2) observer et manipuler des objets à l'échelle micrométrique (comme des ensembles d'atomes et de molécules) ; et (3) fabriquer et construire des nanosystèmes avec un nanofil ou nanotube permettant le passage d'un unique électron ou photon. La première caractéristique découle du changement d'échelle de macroscopique à nanoscopique qui entraîne un changement des propriétés physiques de la matière. Les lois observées à cette échelle contredisent souvent de manière radicale celles de la physique dite classique. La seconde caractéristique est devenue possible par l'invention de la microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-MET), de la microscopie à balayage (MEB) (incluant la microscopie à effet tunnel) et de la microscopie à force atomique (AFM). La troisième caractéristique est le résultat du développement de techniques de nanofabrication variées (comme la lithographie utilisant des faisceaux d'électrons ou des rayons X) autant que du phénomène physique de confinement quantique [1].

Les scientifiques ne sont pas encore unanimes quant à la définition des nanotechnologies. En voici une régulièrement employée : les nanotechnologies sont l'ensemble des théories et techniques permettant de produire et manipuler des objets minuscules à l'échelle du milliardième de mètre (le nanomètre). C'est une technologie qui demande des outils de très haute précision pour déplacer les atomes un à un et visualiser ce qui se passe à une échelle aussi petite. Avec les nanotechnologies, sont nées les nanosciences qui ont pour rôle d'étudier les phénomènes se produisant aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire et de manipuler les matériaux à ces mêmes échelles. Les nanomatériaux sont les briques de base de ces systèmes et sont au centre des nanosciences ¹.

L'histoire scientifique des nanomatériaux a commencé en 1959 lorsque R. Feynmann évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : "Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accéderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière". Dès le début des années 60, des confirmations théoriques de cette intuition apparurent. R. Kubo (Université de Tokyo) détermina le comportement quantique de petits agrégats d'atomes. Ce modèle permettait de pressentir que lorsque la taille des grains élémentaires devient inférieure à la longueur critique associée à une propriété donnée, cette dernière devient ajustable. En 1986, Eric Drexler publie un ouvrage sur l'avenir des nanotechnologies, "Engines of Creation : the coming area of nanotechnology", dans lequel il délivre sa vision des progrès possibles avec l'essor des nanotechnologies [2]. Il décrit l'idée de créer un assembleur,

¹http://www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite_expositions/nanotechnologies/index.html

à savoir une nanomachine consistant en un bras relié à un ordinateur qui pourrait être programmé pour construire d'autres nanomachines. Idée qu'il ne pourra pas mettre en application en raison des difficultés pratiques à créer des machines de manipulation à l'échelle atomique. Par la suite, les nanotechnologies ont pu se développer grâce à l'invention de deux instruments permettant d'observer et d'interagir avec la matière à une échelle atomique ou subatomique : le microscope à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) et le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM). La mise au point de ces techniques ont valu un prix Nobel à Binnig et Rohrer du laboratoire d'IBM de Zurich en 1986 [3, 4].

Plusieurs avantages des nanomatériaux peuvent être soulignés. Ces matériaux, du fait de leurs dimensions, 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 qui va engendrer des propriétés physico-chimiques nouvelles. D'autre part, ces matériaux ont un paramètre dimensionnel de l'ordre de la longueur d'onde des particules, elle-même impliquée dans un grand nombre de phénomènes physiques. Des phénomènes de confinement quantique apparaissent. En raison de ce ratio surface/volume élevé et de leur dimension, les nanomatériaux sont particulièrement intéressants du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés anisotropiques ou variables selon leur dimension, lesquelles sont des attributs importants dans les applications de type nanosystèmes. La conséquence est que ces nanomatériaux ne respectent pas forcément les lois de la physique macroscopique et que l'interprétation de leur comportement peut être extrêmement complexe. Enfin, leurs faibles dimensions répondent également aux exigences de taille de la course à la miniaturisation notamment en microélectronique et pour les microsources d'énergie. Ainsi, les propriétés exceptionnelles qui peuvent découler de ces assemblages nanométriques permettent d'envisager de dépasser le simple cadre de la miniaturisation des dispositifs pour aller vers des applications nouvelles et innovantes [5, 6].

En principe, il y a deux approches de la nanotechnologie : l'approche descendante (en anglais "top-down") et la stratégie montante (en anglais "bottom-up"). L'approche montante vise à construire des nanosystèmes à partir des éléments atomiques et moléculaires. L'approche descendante cherche à fabriquer des nanodispositifs en usinant la matière avec des machines très précises comme le faisceau d'électrons, l'ultraviolet extrême ou la lithographie de rayons X [1]. Quelle que soit l'approche employée, les premières étapes à réaliser sont la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les nanomatériaux sont, par définition, des matériaux dont au moins une des dimensions est nanométrique, *i.e.* de l'ordre de 10^{-9} mètre.

On distingue arbitrairement trois catégories de nanomatériaux :

- Les nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux) composées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes,
- Les nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, etc. dont la dimension nanométrique concerne le

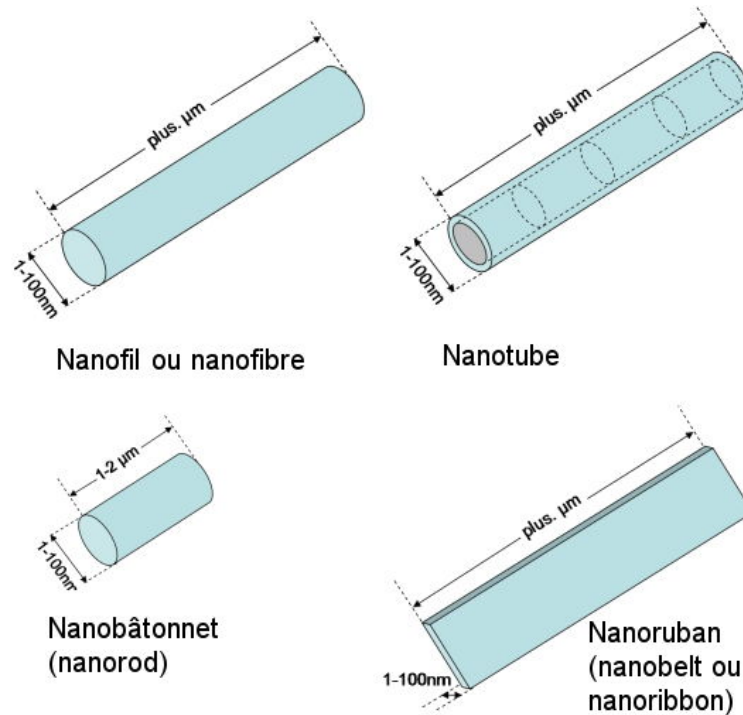


Figure 1.1 – Principaux nano-objets 1D : les nanofils, les nanotubes, les nanobâtonnets et les nanorubans.

seul diamètre,

- Les objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur généralement déposées sur un matériau massif.

Il existe des nano-objets 1D de morphologies et structures différentes, nous en décrivons rapidement les principaux (cf. figure 1.1) :

- Les nanofils ou nanofibres : cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns,
- Les nanotubes : structures filaires creuses. Un nanotube est un ensemble de un ou plusieurs feuillets atomiques enroulés de façon concentrique. Les nanotubes de carbone sont les plus courants en raison de la structure planaire du carbone sous forme graphitique,
- Les nanobâtonnets (nanorods) : équivalentes aux nanofils mais avec une longueur bien inférieure, de quelques microns seulement,
- Les nanorubans (nanobelts ou nanoribbons) : structures pleines de longueur équivalente à celle des nanofils mais présentant un section rectangulaire ou trapézoïdale dont un des côtés est plusieurs fois supérieur à l'autre. Forme qui fait penser à des rubans,
- Les nanocâbles ou nanofils radiaux : structure avec un coeur de type nanofil et des couches coaxiales qui entourent ce coeur.

Les whiskers, quant à eux, peuvent être présentés comme les ancêtres des nanofils. Ils ont la même forme mais à une échelle de taille supérieure avec des diamètres supérieurs au micron et des longueurs de plusieurs centaines de microns.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous ne nous intéresserons dans ce travail de thèse qu'aux nano-objets 1D et en particulier aux nanofils. La suite de ce chapitre bibliographique sera donc dédiée exclusivement à cette morphologie.

1.2 Intérêt des nanofils

Les premières nanostructures 1D à avoir été synthétisées sont les nanotubes de carbone, découverts par Iijima en 1991 [7]. Suite à cette première découverte, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse et caractérisation d'autres structures 1D, qui incluent les nanofils, les nanobâtonnets et les nanorubans. Les nanofils inorganiques peuvent jouer le rôle de composants actifs dans les systèmes électroniques, comme l'ont mis en évidence des études récentes [8]. Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés modulables et hors du commun de ces nanostructures permettent de les intégrer dans des domaines d'applications vastes tels que l'électronique, l'optique, la thermoélectricité, le photovoltaïque, la biologie, la chimie, la mécanique. . . Nous nous intéressons plus particulièrement aux applications en microsources d'énergie, en particulier en thermoélectricité et en photovoltaïque, ainsi qu'aux applications en électronique.

1.2.1 Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité

Les systèmes de réfrigération classiques utilisant des cycles de compression-détente comportent des pièces mobiles, sources de vibration et de bruit. Au contraire, la thermoélectricité se base sur la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique via des phénomènes de physique du solide. Les convertisseurs thermoélectriques ne possèdent pas de pièces en mouvement. L'absence de vibration permet d'envisager leur utilisation pour des applications où les vibrations sont considérablement gênantes comme dans les systèmes de guidage laser ou les circuits intégrés. Ils sont plus simples d'utilisation et plus compacts. Cependant, les rendements des convertisseurs commercialisés actuellement sont de l'ordre de 10% ce qui reste faible par rapport aux 30% des réfrigérateurs par compression de vapeur. La fabrication de ces nouveaux convertisseurs thermoélectriques de petite taille aidera à refroidir les appareils électroniques, mais permettra aussi de produire de l'électricité à partir d'énergie perdue par effet joule. L'intégration de nanostructures comme les nanofils dans ces convertisseurs permettra une augmentation sans précédent du rendement [9].

Les deux applications :

- La réfrigération thermoélectrique : il s'agit de la création d'un flux de chaleur qui s'oppose à la diffusion thermique, lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique est parcouru par un courant I [10].
- La génération électrique : il s'agit de la conversion d'un flux de chaleur en courant électrique. L'apport de chaleur peut notamment se faire à partir de sources de chaleur perdue comme dans les pots d'échappement des automobiles, les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires.

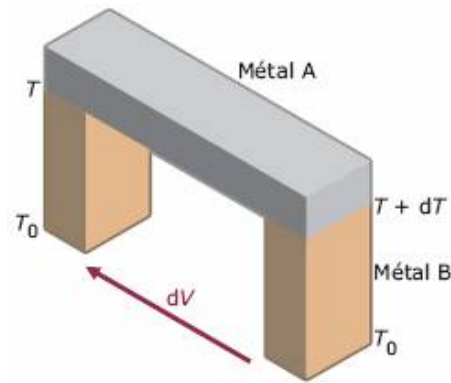


Figure 1.2 – Schéma de l'effet Seebeck [11].

Trois effets thermoélectriques ont été observés sur un matériau : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Il s'agit d'effets de volume, non de surface [11]. Ces trois effets sont reliés par des relations simples décrites par les équations d'Onsager du nom du physicien qui les a explicitées. A chaque effet est associé un coefficient qui lui est propre. Ainsi la connaissance de l'évolution d'un seul de ces coefficients en fonction de la température, T , permet d'en déduire les deux autres [12].

L'effet Seebeck : L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck. Lorsqu'une jonction de deux matériaux distincts A et B est soumise à un gradient de température T , il en résulte aux bornes de cette même jonction l'apparition d'une force électromotrice (f.é.m.) comme schématisé sur la figure 1.2. Physiquement, l'effet Seebeck peut s'expliquer par la polarisation de tout élément conducteur placé dans une zone de température où le gradient est non nul. On observe une diffusion des électrons de conduction de l'extrémité la plus chaude vers l'extrémité la plus froide. Leur vitesse dépend de la température. Les électrons chauds étant plus rapides que les électrons froids, l'extrémité chaude se charge positivement et l'extrémité froide négativement. Un champ électrique va naître et ce dernier, selon la loi d'Heinrich Lenz, s'oppose au mouvement électronique qui lui donne naissance. Ce champ, qui va dépendre des caractéristiques des matériaux et, particulièrement, du pouvoir thermoélectrique, est à l'origine de la tension dite tension Seebeck. Les électrons chauds sont alors ralentis par le champ électrique interne créé et les électrons froids sont accélérés. Un équilibre dynamique s'établit : la diffusion des électrons chauds se trouve compensée par la diffusion des électrons froids. Un élément de matériau conducteur d'une certaine longueur peut, par conséquent, être assimilé à un générateur de tension élémentaire [11].

L'effet Peltier : L'effet Peltier est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, provoqué par le passage d'un courant électrique à travers les jonctions de deux conducteurs A et B portés à la même température. Cet effet découvert en 1834 par Jean-Charles Athanase Peltier entraîne un échange de quantités de chaleur très petites. Cet échange est proportionnel à

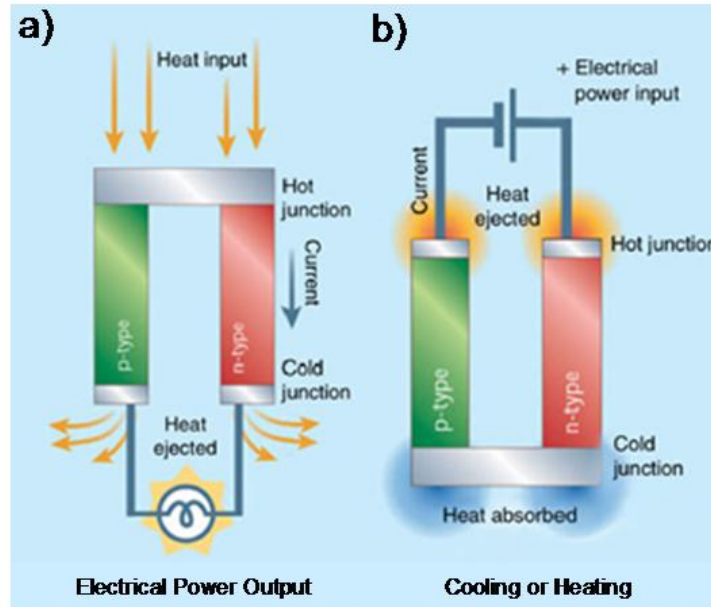


Figure 1.3 – a) Jonction n-p fonctionnant en générateur électrique, b) jonction n-p fonctionnant en réfrigération [13].

l'intensité du courant électrique I dans le circuit et dépend de la température à laquelle se trouve le système [11].

L'effet Thomson : Le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés. L'effet Thomson apparaît ainsi comme un effet Peltier continu au sein du matériau. Il peut être mis en évidence pour un seul matériau. L'effet Thomson est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers un conducteur homogène dont la température n'est pas uniforme. Une absorption de chaleur est observée lorsque le courant circule dans le sens inverse du gradient de température, et inversement un dégagement de chaleur lorsque le courant est dans le sens du gradient de température (dans le cas où le coefficient Thomson est positif) [11].

Relations entre les coefficients de Seebeck, Thomson et Peltier : Thomson a établi deux relations qui lient les trois coefficients et les a vérifiées expérimentalement [11].

$$\pi_{A/B} = T \cdot (S_A - S_B) \quad (1.1)$$

et

$$\tau_A - \tau_B = T \cdot \frac{d(S_A - S_B)}{dT} \quad (1.2)$$

S_A : coefficient Seebeck du conducteur A dans le cas où A un conducteur homogène

S_B : coefficient Seebeck du conducteur B dans le cas où B un conducteur homogène

$\pi_{A/B}$: coefficient Peltier entre deux conducteurs de nature différente A et B

τ_A : coefficient Thomson du conducteur A

τ_B : coefficient Thomson du conducteur B

Le rendement d'un convertisseur thermoélectrique : Un convertisseur thermoélectrique classique comporte une jonction de matériaux conducteurs dont l'un est dopé p, c'est-à-dire contenant des porteurs de charges positives (trous), et l'autre est dopé n, c'est-à-dire contenant des porteurs de charges négatives (électrons) (cf. figure 1.3) [9].

Le rendement d'un générateur thermoélectrique est donné selon la formule suivante :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_f} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.3)$$

η : rendement du générateur thermoélectrique

T_f : température froide ($T_c > T_f$)

T_c : température chaude

ZT : facteur de mérite

Le rendement peut être décomposé en deux parties :

$$\frac{T_c - T_f}{T_f} \quad (1.4)$$

correspond au rendement de Carnot donné par la physique théorique. Il s'agit du rendement maximum que l'on peut obtenir théoriquement, c'est-à-dire sans introduire de pertes dans le système.

$$\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.5)$$

est un terme relatif aux caractéristiques du matériau. Il dépend de ZT appelé facteur de mérite. C'est ce facteur que l'on va chercher à augmenter afin d'augmenter le rendement du convertisseur thermoélectrique.

Le facteur de mérite : L'optimisation de matériaux pour une utilisation en conversion thermoélectrique passe nécessairement par l'optimisation de leurs propriétés de transport électrique et thermique de manière à maximiser le facteur de mérite :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.6)$$

$S^2 \sigma$: facteur de puissance

S : coefficient Seebeck

σ : conductivité électrique du matériau

κ : conductivité thermique du matériau

T : température absolue

Un bon matériau thermoélectrique possédera simultanément un coefficient Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Ainsi, ce sera l'équivalent d'un

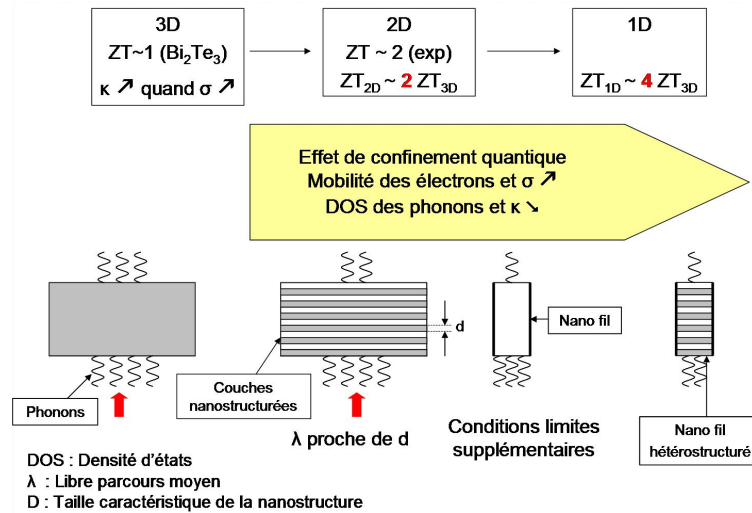


Figure 1.4 – Evolution théorique et expérimentale de ZT [13].

verre vis à vis des phonons et d'un cristal vis à vis des électrons. Les meilleurs matériaux thermoélectriques disponibles aujourd'hui, en utilisation à température ambiante, ont un ZT d'environ 1. Cette valeur a été améliorée de seulement quelques dizaines de pourcent depuis les années 50. Ces matériaux sont l'antimoine et le tellure de bismuth avec des traces d'autres éléments pour doper les semiconducteurs. Les refroidisseurs thermoélectriques avec un ZT de 1 fournissent un rendement de seulement 10% du rendement de Carnot. Dans la théorie, lorsque ZT tend vers l'infini, le rendement pourrait atteindre le rendement de Carnot. Avec un ZT de 4, le rendement des réfrigérateurs par compression de vapeur égal à 30% sera quasiment atteint [9].

Jusqu'à aujourd'hui la thermoélectricité a été utilisée seulement pour des applications niches du fait du rendement limité des convertisseurs. En effet, augmenter ZT est un vrai défi car, bien souvent, lorsqu'un paramètre physique est optimisé, cela affecte un autre paramètre de façon inverse [14]. Cependant, les matériaux semiconducteurs ont une densité de porteurs faible ce qui donne des valeurs de coefficient Seebeck plus élevées et une valeur de conductivité thermique dominée par les phonons qui conduit, en quelque sorte, à un découplage des conductivités thermiques et électriques [15]. C'est prioritairement la diminution de la conductivité thermique et l'augmentation du ZT qui vont être recherchées en introduisant de nouveaux nanomatériaux aux convertisseurs thermoélectriques.

Intérêt des nanofils de Si/SiGe en thermoélectricité : Comme mentionné précédemment, les nanostructures possèdent des propriétés assez différentes du matériau massif de même composition. Dans le domaine de la thermoélectricité, le but de la recherche technologique est double : chercher à améliorer le rendement de conversion en utilisant des structures de basses dimensionalités, tout en bénéficiant des systèmes de fabrication en grande série. L'étude des structures de basses dimensionalités est devenue très importante depuis que des améliorations

notables du facteur de mérite ZT ont été prédites théoriquement puis observées expérimentalement. L'optimisation de la dynamique des phonons et de la physique du transport de chaleur dans les systèmes nanostructurés a donné des résultats prometteurs [16–18]. Les nanostructures doivent être préparées avec une ou plusieurs dimensions inférieures au libre parcours moyen des phonons et supérieures à celui des électrons et des trous. Cela réduirait potentiellement la conductivité thermique sans diminuer la conductivité électrique [19]. La figure 1.4 illustre schématiquement la diminution du ZT lorsque la dimension se réduit et que la nanostructuration augmente.

Deux effets principaux influent sur les propriétés thermoélectriques du matériau lorsque celui-ci est nanostructuré. Le premier effet est une forte diffusion des phonons par les joints de grains (frontières entre les différents grains constituant le matériau) et par les effets de bords (rugosité de surface du matériau) induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau. Le second apparaît sous forme d'effets de confinement (phénomène de type quantique) des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique (conductivité électrique et coefficient Seebeck). Des valeurs très élevées du facteur de mérite ZT , de l'ordre de 2,5 à la température ambiante, ont ainsi été observées en laboratoire dans des structures d'empilements de couches minces d'ordre nanométrique. A l'heure actuelle, ces structures sont principalement envisagées pour des applications à des températures basses ou moyennes ($<150\text{-}200^\circ\text{C}$). Une des principales difficultés est, en effet, d'obtenir des couches minces thermoélectriques dont les propriétés ne se dégradent pas lorsque la température augmente [10].

Le matériau thermoélectrique le plus utilisé est le tellure de bismuth Bi_2Te_3 et ses alliages avec l'antimoine Sb et le sélénium Se, entre autres, qui ont un ZT proche de 1. Il est difficile de transférer le Bi_2Te_3 massif pour la conversion d'énergie à grande échelle. De plus, fabriquer des nanostructures dans ce but est d'autant plus difficile. Ces matériaux présentent aussi l'inconvénient d'être très toxiques pour l'environnement.

Le silicium, d'autre part, est le semiconducteur le plus abondant sur terre et largement exploité dans l'industrie de la microélectronique. Cependant, le silicium massif a une conductivité thermique élevée ($\sim 150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante [20]) ce qui donne un $ZT \approx 0,01$ à 300K [21]. Étant donné que la structure cristalline des nanofils de silicium est analogue à celle du silicium massif, il est nécessaire que les modifications induites par la taille des nanofils aient une forte influence sur la physique des phonons et la conductivité thermique afin d'améliorer la valeur du ZT .

La physique des phonons est importante pour les nanofils de silicium dans lesquels la structure du silicium est analogue à celle du matériau massif [14]. La distribution spectrale des phonons contribuant à la conductivité thermique κ est relativement large. Il faut distinguer les phonons de faibles, moyennes et hautes fréquences. Les défauts ponctuels entraînent principalement la diffusion des phonons de hautes fréquences. La diffusion Umklapp permet celles de moyennes fréquences. En effet, la diffusion par mécanisme Umklapp phonon-phonon est proportionnelle à

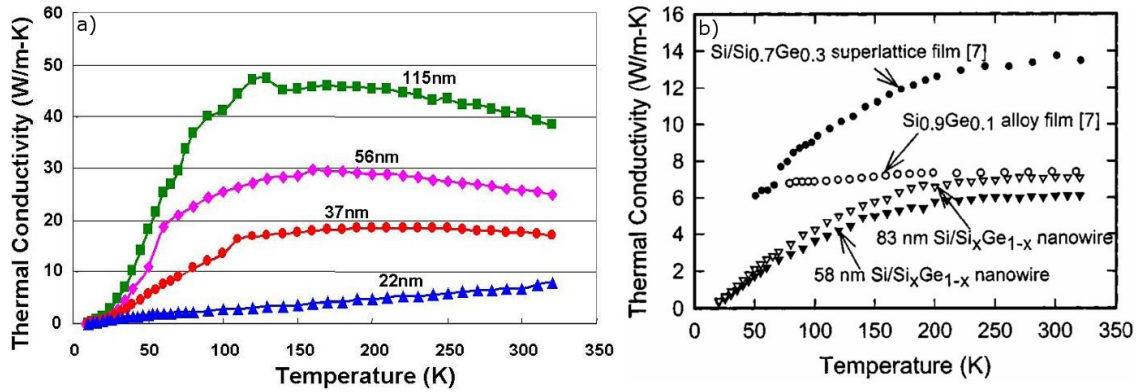


Figure 1.5 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température a) pour des diamètres différents de nanofils de silicium monocristallins et b) pour des supers-réseaux Si/SiGe et pour deux nanofils Si/SiGe [10,26].

ω^2 , où ω est la fréquence des phonons donc elle reste faible tant que la fréquence des phonons reste faible. Ce sont les phonons acoustiques de basse fréquence qui contribuent significativement à la conduction de chaleur et donc à la valeur de κ à haute température [22–25]. Les phonons à basses fréquences sont principalement affectés par la diffusion aux interfaces d'où l'intérêt de la nanostructuration. Une autre méthode employée pour diminuer la conductivité thermique est l'incorporation rationnelle d'éléments diffusant les phonons à différentes échelles de longueurs d'ondes. Grâce à ces différents moyens d'action, la conductivité thermique κ devrait décroître de façon considérable.

Depuis 2000, il a été obtenu des valeurs expérimentales de ZT allant jusqu'à 2,4 avec des supers-réseaux [16]. Lors d'une utilisation en refroidisseur, une étude a démontré qu'un matériau élaboré en super-réseau (ex. Si/SiGe) permet d'obtenir une différence de température plus grande que le matériau allié de même nature (ex. SiGe). Le ZT, estimé théoriquement à 2, a été mesuré dans la plage 1,3-1,6. Cette amélioration par rapport au facteur de mérite obtenu avec des matériaux massifs est attribuée en grande partie à la structuration du matériau [17].

Des mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur des supers-réseaux et sur des nanofils isolés [10,26]. D'après la littérature, seulement une unique mesure de conductivité thermique sur nanofils Si/SiGe a été publiée [28]. Comme le démontre la figure 1.5a, les nanofils de silicium monocristallins ont une conductivité thermique qui varie en fonction du diamètre du nanofil. Plus le diamètre sera faible, plus la conductivité thermique sera, elle aussi, faible. Un fil de 115 nm de diamètre a une conductivité thermique qui se situe à 45 W/m.K à température ambiante (273K), alors qu'un fil de 22 nm a une conductivité thermique de 5 W/m.K, ce qui est neuf fois plus faible. Pour cette raison, un des objectifs de la thèse sera de synthétiser des nanofils de faible diamètre.

Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe sont très intéressants pour la thermoélectricité en raison de leur faible conductivité thermique. La figure 1.5b montre que les nanofils hétérostructurés

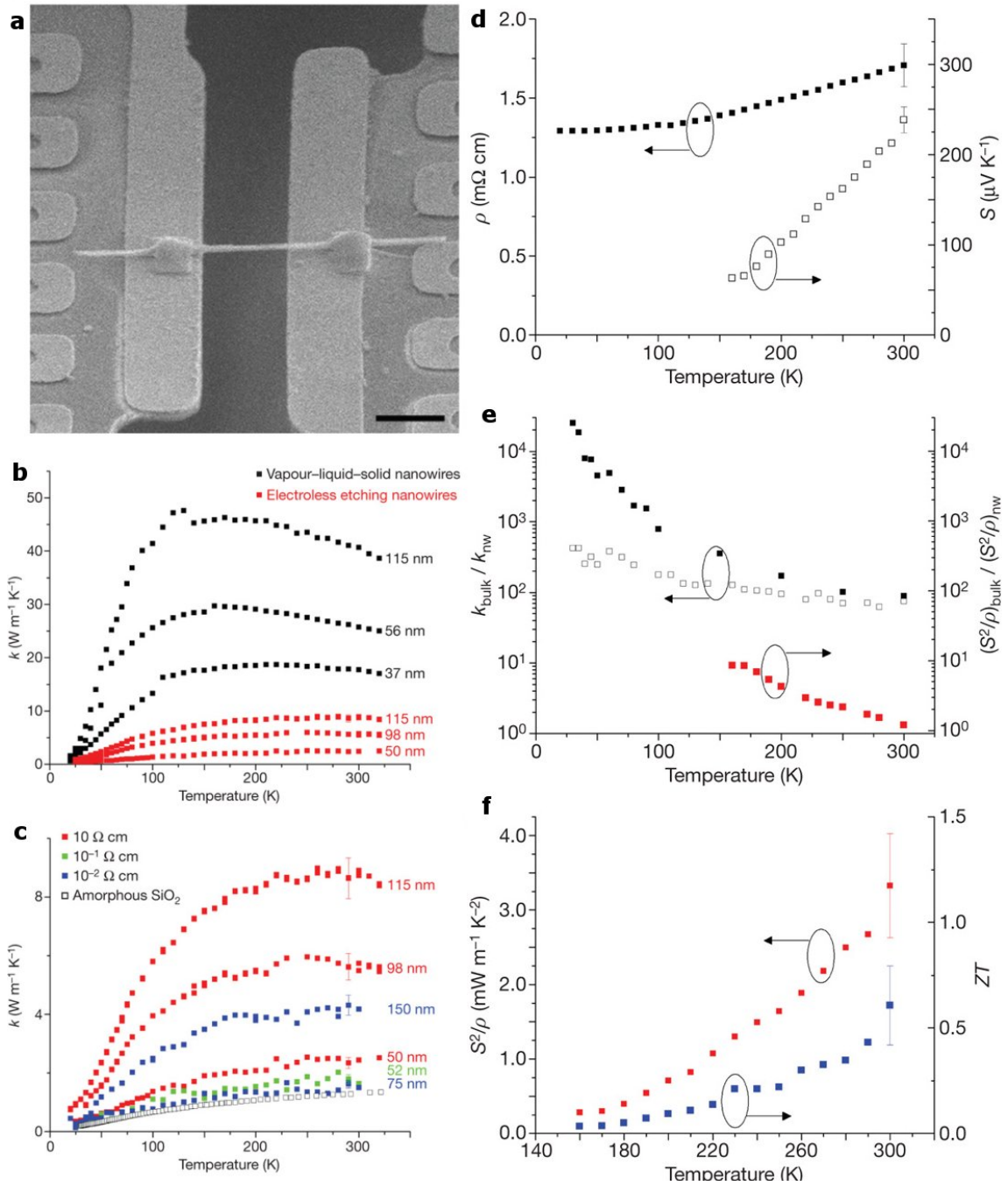


Figure 1.6 – a) Image MEB du dispositif de mesures thermoélectriques d'un fil reporté entre deux électrodes. b-c) Comparaison des valeurs de κ pour des nanofils obtenus par VLS ou par gravure avec des substrats de résistivités variables. d) S et ρ pour un nanofil de 48 nm de diamètre. e) $\kappa_{\text{bulk}}/\kappa_{\text{nw}}$ avec un nanofil de 50 nm de diamètre. f) S^2/ρ avec le nanofil de 52 nm de diamètre présenté en graphe c) [27].

Si/SiGe possèdent une conductivité thermique inférieure à celle des supers-réseaux Si/SiGe. Pour des diamètres équivalents, ils ont également une conductivité thermique inférieure à celle des nanofils de silicium simples. La conductivité thermique d'un nanofil de silicium de 115 nm de diamètre est de 45 W/m.K, soit trois fois plus élevée que celle d'un super-réseau Si/Si_{0.7}Ge_{0.3} qui a une conductivité thermique de 14 W/m.K. Alors que celle d'un nanofil Si/SiGe de 83 nm de diamètre est de 7 W/m.K, soit deux fois plus petite que celle du super-réseau Si/Si_{0.7}Ge_{0.3}. Pour un même diamètre de nanofil (56 nm sur la figure 1.5a et 58 nm sur la figure 1.5b), un nanofil hétérostructuré Si/Si_xGe_{1-x} a une conductivité thermique (6 W/m.K) cinq fois plus faible que celle d'un nanofil simple (30 W/m.K), ce qui prouve bien l'effet de la structuration sur la diminution de la conductivité thermique. D'après la littérature, il n'a pas été publié de mesures pour des nanofils Si/SiGe de diamètre plus faible que 58 nm.

En revanche, une étude récente a eu lieu sur des nanofils réalisés par CVD et par gravure électrochimique présentant une forte rugosité de surface. Il a été montré que la conductivité thermique peut être diminuée jusqu'à $\sim 1,6$ W/m.K avec une contribution des phonons proche de celle de la limite du matériau amorphe. Ainsi un $ZT=0,6$ à température ambiante a été obtenu sans modifier significativement le facteur de puissance S^2/ρ (rappelons que $\sigma=1/\rho$) [27]. La figure 1.6 présente le système de mesure d'un nanofil ainsi que les différents tracés obtenus de κ pour différents diamètres de nanofils et les tracés de ρ , S , $\kappa_{bulk}/\kappa_{nw}$, $(S^2/\rho)_{bulk}/(S^2/\rho)_{nw}$, S^2/ρ et enfin ZT .

Plus récemment, une équipe est allée plus loin dans les mesures thermoélectriques sur des nanofils gravés isolés. Un dispositif suspendu dans le vide, présenté sur la figure 1.7 (image MEB a et b), a permis d'obtenir des mesures de conductivités thermique et électrique, de coefficient Seebeck S et ainsi d'en déduire une valeur de ZT . La suspension dans le vide limite les résistances de contact d'interface et augmente la fiabilité des résultats. L'image de la figure 1.7b montre le câblage du système qui se trouve suspendu au centre. Il est à noter que les nanofils mesurés ne sont pas des nanofils ronds synthétisés par la voie bottom-up mais des nanofils de section rectangulaire synthétisés par la voie top-down grâce à une méthode de transfert de motifs (patterning) [29]. La figure 1.7c présente l'évolution de la conductivité thermique pour des nanofils qui ont tous une hauteur de 20 nm et des largeurs de 20 nm (points noirs) ou de 10 nm (en rouge). Le tracé $\kappa_{bulk}/\kappa_{nanowire}$ permet de souligner la diminution de κ impliquée dans la valeur du ZT . La figure 1.7d présente S^2 en fonction de la température pour des nanofils d'une section 20 nm x 20 nm. Les nanofils les plus dopés se comportent de façon analogue au silicium massif dopé plus faiblement. Pour des nanofils à des concentrations légèrement plus faibles et légèrement plus hautes, S présente un pic aux environs de 200K. C'est une conséquence de la nature unidimensionnelle des nanofils de silicium. La figure 1.7e donne la valeur de ZT en fonction de la température pour des nanofils dopés de 20 nm x 20 nm. Un ZT maximum de 1 est obtenu à 200 K pour le nanofil de 20 nm de large. La différence entre les deux types de fils est expliquée par le fait que, pour le nanofil de 20 nm de large, le pouvoir thermoélectrique S est dominé par la contribution des phonons alors que, pour le nanofil de 10 nm de large, il est dominé par

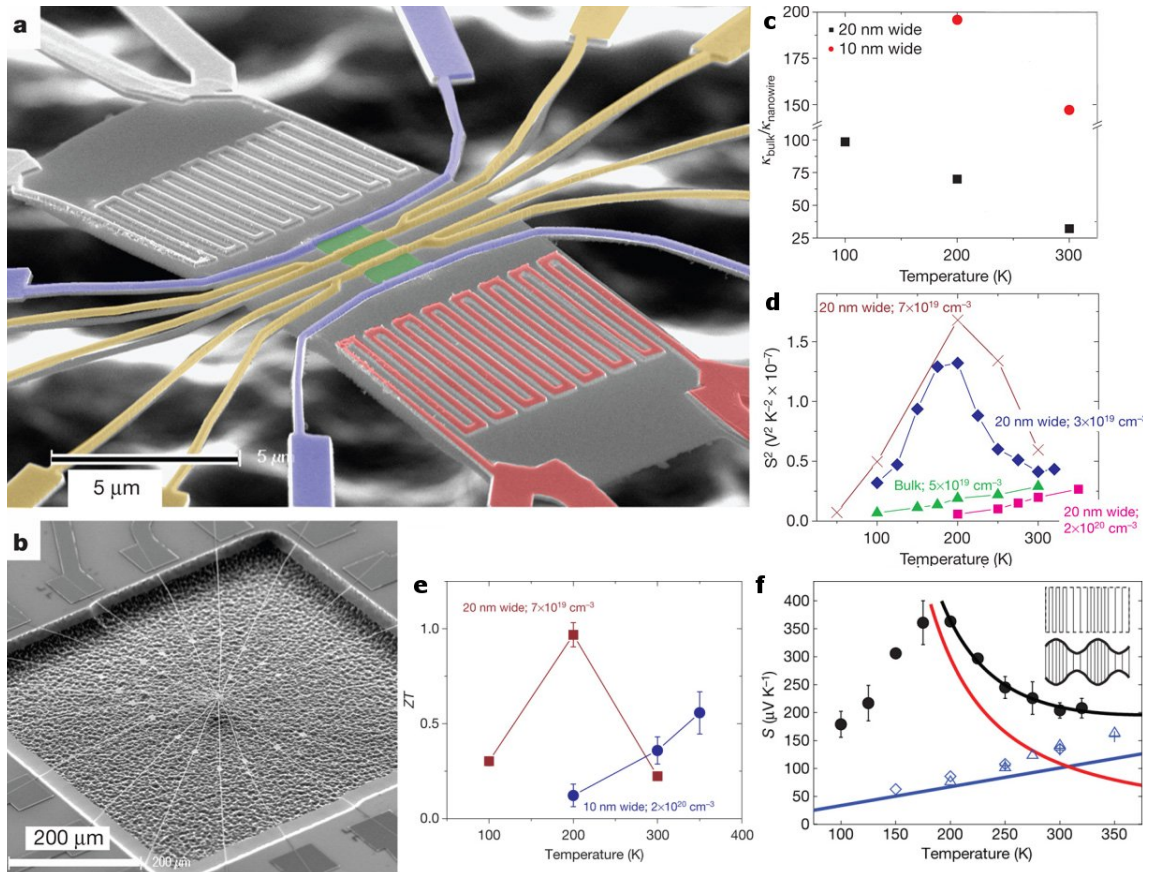


Figure 1.7 – a-b) Images MEB du dispositif suspendu de mesures thermoélectriques de nanofils de Si gravés. c-f) Tracé de $\kappa_{bulk}/\kappa_{nanowire}$, S^2 , ZT et S théorique et expérimental [14].

les contributions électroniques. Cela est vérifié sur les tracés de la figure 1.7f. En noir est tracé l'expression théorique de S où $S=S_e+S_{ph}$. La courbe rouge correspond à la contribution des phonons S_{ph} et la courbe bleue à la contribution des électrons S_e . Les points bleus sont les mesures expérimentales issus des fils larges (520 nm x 35 nm, dopés 2.10^{20} at.cm⁻³, croix bleues), des fils de 10 nm de large (dopés à 7.10^{19} at.cm⁻³, diamants bleus) et des fils de 20 nm fortement dopés ($1,3.10^{20}$ at.cm⁻³, triangles bleus). La contribution électronique, linéaire en fonction de la température, est retrouvée grâce au rapprochement entre les points et la courbe bleue. L'insertion de la contribution des phonons est retrouvée pour les points noirs qui correspondent aux nanofils de 20 nm de large dopés à 3.10^{19} at.cm⁻³ et où l'on voit que la courbe théorique est très proche des points [14].

Ces premières valeurs de ZT obtenues avec des nanofils de silicium sont prometteuses. Avec un dopage optimisé, une réduction du diamètre et un contrôle de la rugosité, la valeur de ZT augmentera très probablement. Cela est déjà prouvé au niveau de la diminution de la conductivité thermique. En bref, pour que les nanofils de Si/SiGe soit un bon matériau thermoélectrique, il est nécessaire "dans un premier temps" qu'ils soient hétérostructurés, de faible diamètre, et d'une longueur suffisante afin de pouvoir les intégrer au thermogénérateur.

1.2.2 Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque

Les cellules solaires sont des systèmes prometteurs pour générer de l'énergie propre et renouvelable. Avec la miniaturisation, les cellules solaires pourront également être intégrées en tant que microsources d'énergie dans les systèmes nanoélectroniques. L'utilisation de nanostructures ou de matériaux nanostructurés représente une approche générale pour réduire, à la fois, le coût et la taille et pour améliorer le rendement photovoltaïque [30].

Pour être efficaces, les cellules solaires doivent répondre à deux critères. Premièrement, elles doivent absorber la lumière, donc elles ont besoin d'un matériau actif suffisamment épais pour avoir une absorption maximale. Elles ont également besoin de collecter les électrons issus des paires électron-trou créées par les photons absorbés. Un matériau fin est généralement meilleur car il limite le piégeage des électrons dans le matériau. Une des solutions pour concilier ces contraintes est de faire des couches relativement minces et d'utiliser des matériaux extrêmement purs et cristallins ce qui permet d'éliminer les impuretés et les défauts susceptibles de piéger les électrons. De tels matériaux donnent de bons résultats mais sont très chers ce qui rend le prix des panneaux solaires élevé.

Les nanofils offrent une alternative intéressante. D'une part, les nanofils peuvent absorber sur leur longueur de grandes quantités de lumière. D'autre part, l'intérêt des nanofils est de diminuer la distance qui existe entre la jonction n-p et le collecteur d'électrons. Quelques dispositifs ont été mis au point [30–33] et deux configurations principales ont vu le jour.

La première configuration est de synthétiser le dispositif complet autour du nanofil grâce à des couches radiales comme cela est présenté sur la figure 1.8 [30]. Ainsi, les électrons parcourent

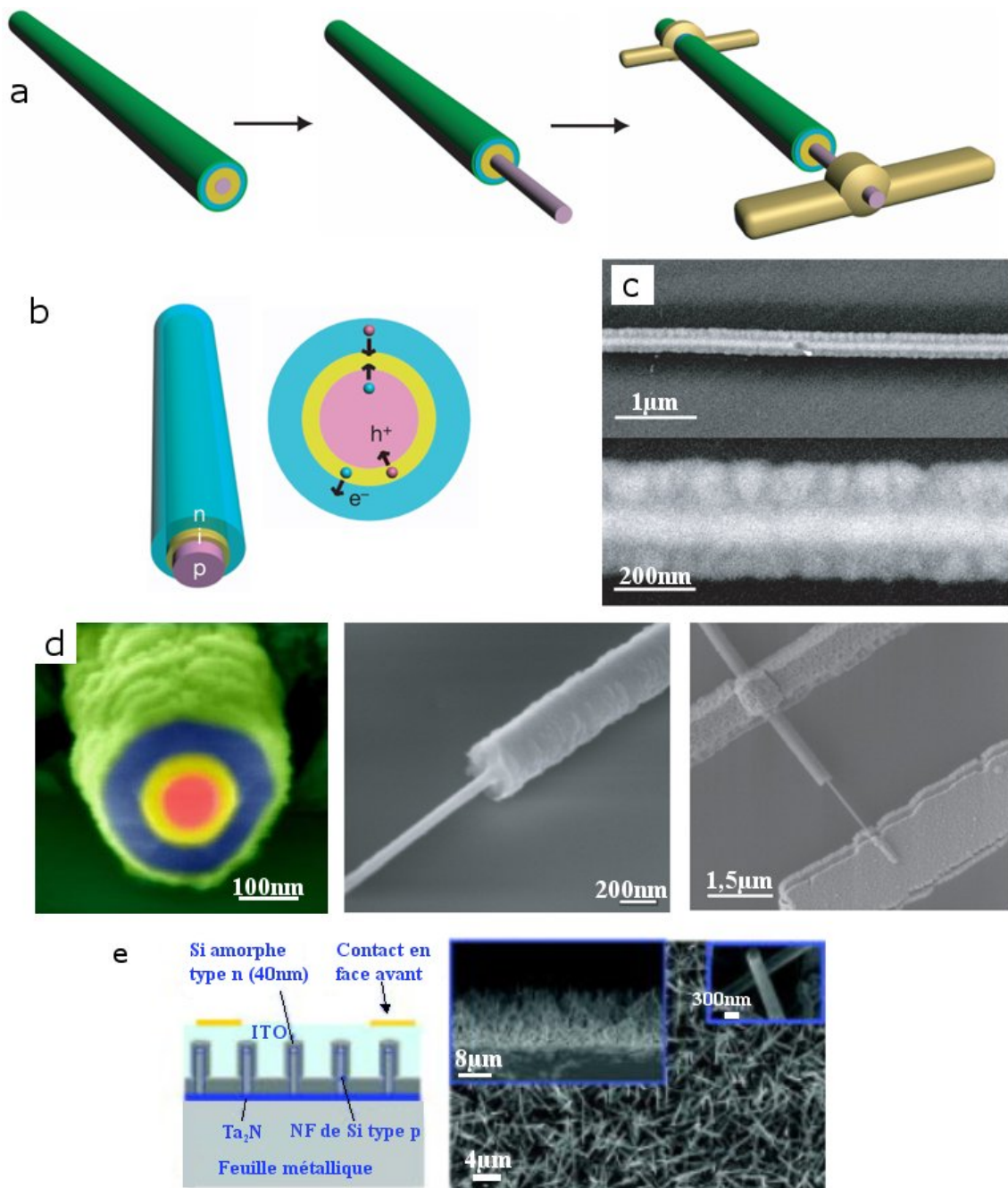


Figure 1.8 – (a-d) Dispositif photovoltaïque à base d'un nanofil coaxial p-i-n. Schéma (a-b) et image MET (c-d) du dispositif et de la structure du nanofil [30]. (e) Dispositif à base d'une forêt de nanofils recouverts de silicium amorphe et image MEB du tapis de nanofils vu de dessus, en coupe et en zoom [31].

une très petite distance avant d'être collectés simplement en traversant la couche dite coquille. Comme les couches sont minces, les risques que les électrons soient piégés sont faibles, ainsi, il est possible d'utiliser des matériaux moins chers avec plus de défauts [34]. La seconde configuration consiste à utiliser comme base une forêt de nanofils. La jonction n-p est obtenue de deux façons : soit le substrat est dopé p et les nanofils dopés n [32], soit les nanofils qui sont de type p sont recouverts d'un dépôt conforme de silicium amorphe de type n [31] comme le montre la figure 1.8 ; ce qui donne dans les deux cas une jonction n-p.

La production d'électricité à partir de ces cellules a été validée mais un long chemin reste à parcourir avant la commercialisation. Pour des applications à grande échelle, il est nécessaire de faire croître des forêts denses de nanofils. Et la limitation actuelle la plus grande est le faible rendement de ces cellules photovoltaïques. Par exemple, sur un fil unique, il a été obtenu un rendement de seulement 3,9% de la lumière incidente en électricité, ce qui est encore loin des presque 20% obtenus avec les panneaux solaires conventionnels. L'objectif pour augmenter le rendement de ces cellules solaires est d'obtenir des tapis de nanofils plus denses, de réduire les résistances de contact, de minimiser la diffusion, d'optimiser la géométrie des nanofils (distribution des diamètres, propriétés d'orientation. . .) et d'améliorer la qualité de la jonction n-p [31,34].

1.2.3 Intérêt des nanofils pour l'électronique

Les nouvelles propriétés des nanomatériaux et en particulier les propriétés électroniques ont permis aux nanomatériaux de devenir des candidats de choix en tant qu'éléments des systèmes dits nanoélectroniques. Comme mentionné en introduction, les effets de taille sont un aspect essentiel des nanomatériaux. Une des conséquences est l'apparition de nouvelles caractéristiques des structures électroniques. Par exemple, les structures électroniques de nanocristaux métalliques ou semiconducteurs diffèrent de celle du matériau massif et des atomes isolés [36]. Quand la taille d'un nanocristal est plus petite que la longueur d'onde de Broglie, les électrons et les trous sont confinés spatialement, des dipôles électriques sont formés et un niveau d'énergie électronique discret sera créé quel que soit le matériau, c'est-à-dire que les états d'énergie disponibles sont moins nombreux. De même qu'une particule dans une boîte, la séparation entre deux niveaux d'énergie adjacents augmente lorsque les dimensions diminuent. La figure 1.9 illustre schématiquement les configurations électroniques discrètes dans les couches minces, les nanofils et les nanocristaux [35]. Le confinement des porteurs lorsque les dimensions de la structure diminuent est évident.

L'effet de confinement quantique est plus prononcé pour les nanoparticules semiconductrices. La figure 1.10 montre l'écart de bande de nanofils de silicium en fonction de leurs diamètres en se basant sur des données expérimentales et théoriques [35]. Quand la taille diminue, un décalage entre les bandes vers des fréquences plus hautes apparaît, alors l'écart de bande augmente.

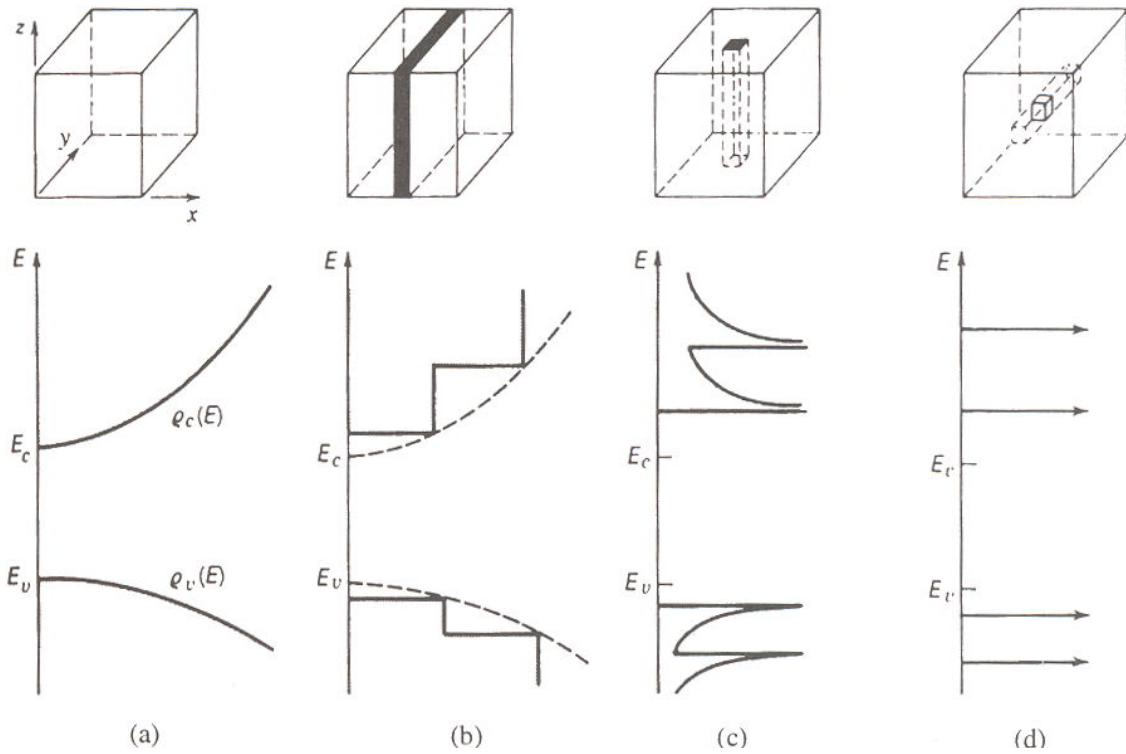


Figure 1.9 – Configurations électroniques discrètes illustrées schématiquement dans les nanocristaux, les nanofils, les couches minces et élargissement des écarts de bande [35].

Depuis l'invention de la modulation du dopage et de transistors à plus haute mobilité électronique [37], le contrôle de la composition dans les semiconducteurs est un paramètre critique des systèmes en électronique 2D et en photonique. Un premier avantage de la réduction de taille est la réduction des taux de diffusion des porteurs de charge en raison de la diminution des points de l'espace réciproque accessible aux porteurs. En général, la mobilité électronique est affectée par la diffusion des porteurs de nombreuses façons : diffusion par les autres porteurs, par les surfaces, par la rugosité de surface, par les phonons acoustiques, par les phonons optiques, par les impuretés [36].

Les nanofils forment un lien important entre le matériau massif et moléculaire. Un contrôle systématique du diamètre du nanofil permet une étude systématique des effets de la dimensionalité sur le transport. En général, le diamètre, à partir duquel les propriétés de transport sont modifiées, est lié au degré de confinement des porteurs et des excitons, de la longueur d'onde de Fermi et des interactions de Coulomb. Les nanofils de diamètres supérieurs peuvent cependant affecter le transport électronique grâce à la diffusion de surface en raison de leur ratio surface/volume [36].

Parmi les nombreuses applications des nanofils, celles en électronique ont intéressé beaucoup de chercheurs. C'est ainsi que les éléments de base que sont les nanofils semiconducteurs ont été utilisés en tant qu'éléments de dispositif ou forêt d'éléments [8]. En effet, la nanoélectronique

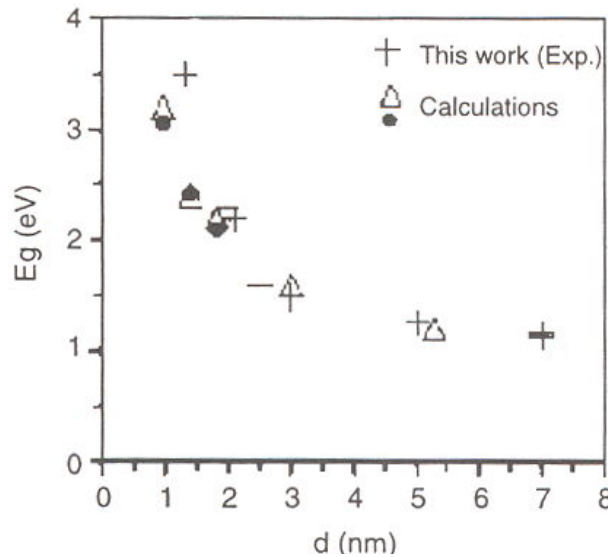


Figure 1.10 – Données expérimentales et théoriques concernant l'écart de bande de nanofils de silicium en fonction du diamètre du nanofil [35].

est le domaine d'applications le plus attractif des nanotechnologies, en particulier du fait que les techniques de la microélectronique classique (approche "top-down") ont quasiment atteint leur limite. Pour poursuivre la miniaturisation des éléments des circuits jusqu'à l'échelle nanométrique, peut-être même jusqu'au niveau moléculaire, des nouveaux systèmes électroniques de taille nanométrique devront être fabriqués. Cependant, à l'inverse des transistors actuels qui opèrent sur la base de mouvements de masses d'électrons dans la matière, les nouveaux systèmes tireront profit du phénomène de mécanique quantique, incluant l'effet de confinement quantique, de discrétisation des électrons, de confinement de charge, de blocage de Coulomb, etc. Des systèmes à un nanofil, à un nanoplot ou à un électron deviennent possibles. Ces systèmes nanoélectroniques, en comprenant les systèmes à un électron et les systèmes électroniques moléculaires, ont donné lieu à de nombreuses publications dans la littérature [1].

Récemment, des nanofils de silicium ont été utilisés pour réaliser des dispositifs nanoélectroniques dont des transistors à effet de champ [38, 39, 41–49], des portes logiques [50], des interrupteurs [51, 52]. Plusieurs prototypes de transistors à effet de champ à nanofil de silicium sont présentés en figure 1.11. Il a été montré qu'un dispositif à nanofil qu'il soit dopé p au bore [38, 48] ou dopé n au phosphore [45] peut se comporter comme un excellent transistor à effet de champ et, de plus, les mobilités de charges sont comparables voir excèdent les meilleurs résultats obtenus pour du silicium planaire. Des transistors à grille coaxiale ont été développés avec des structures composées d'un coeur de silicium de type p avec des couches radiales successives de germanium intrinsèque, de SiO_x et de germanium de type p [40]. Des résonateurs à base de nanofils de silicium et de rhodium ont également été réalisés [53]. L'alignement et l'intégration de nanofils dans des circuits planaires à densité élevée de transistors engendrent un surcoût de temps et d'énergie.

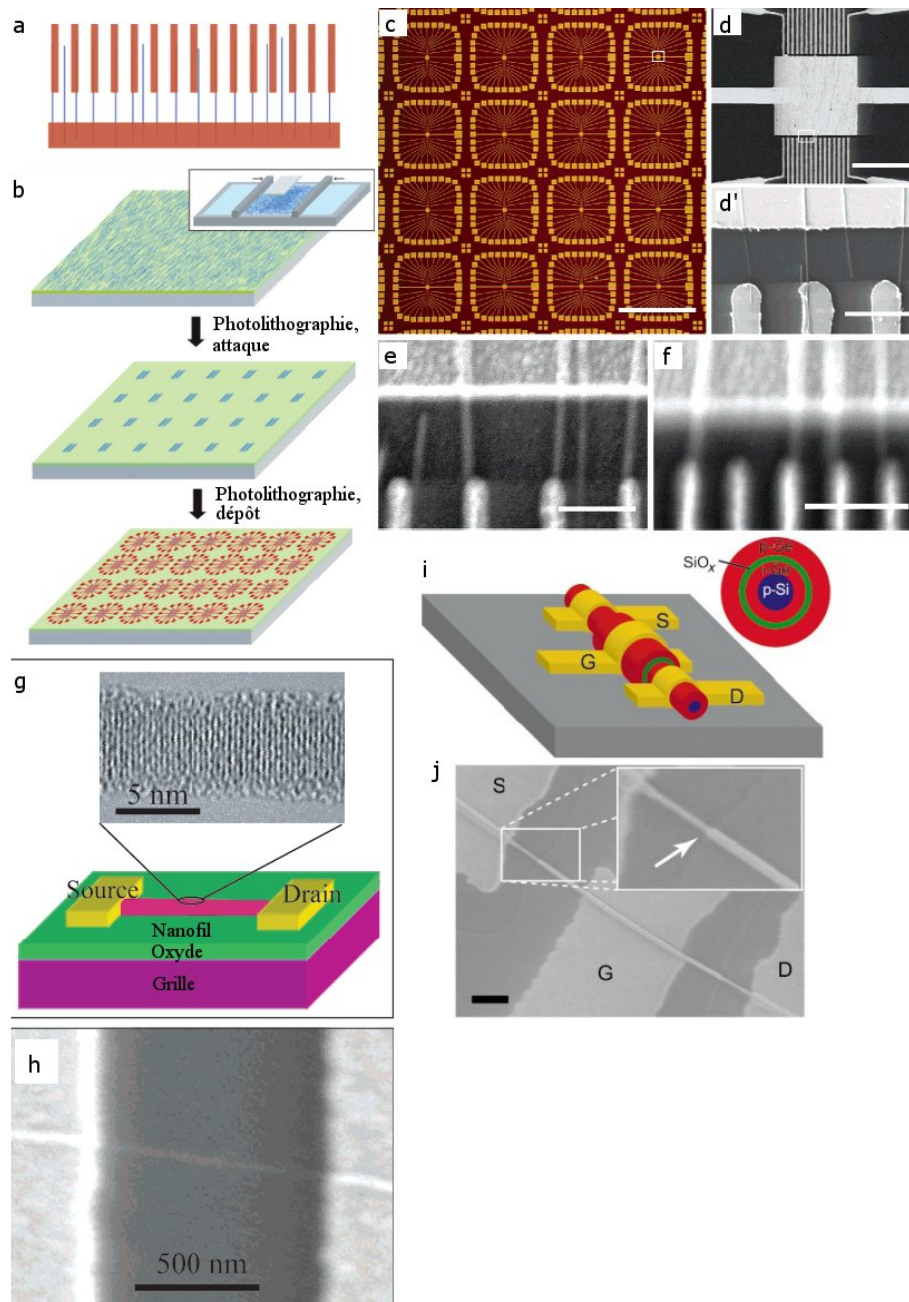


Figure 1.11 – (a-b) Schéma d'interconnexions parallèles de nanofils de Si sans tri. (c-f) Images du système complet et des interconnexions nanofils-électrodes. Barres d'échelle : (c) 1 mm, (d) 40 μm , (d') 3 μm , (e-f) 300 nm [38]. (g-h) Schéma d'un SiNF FET [39]. (h) Barre d'échelle : 500 nm. (i-j) Transistor à nanofil ponté radialement. (j) Barre d'échelle : 500 nm. [40]

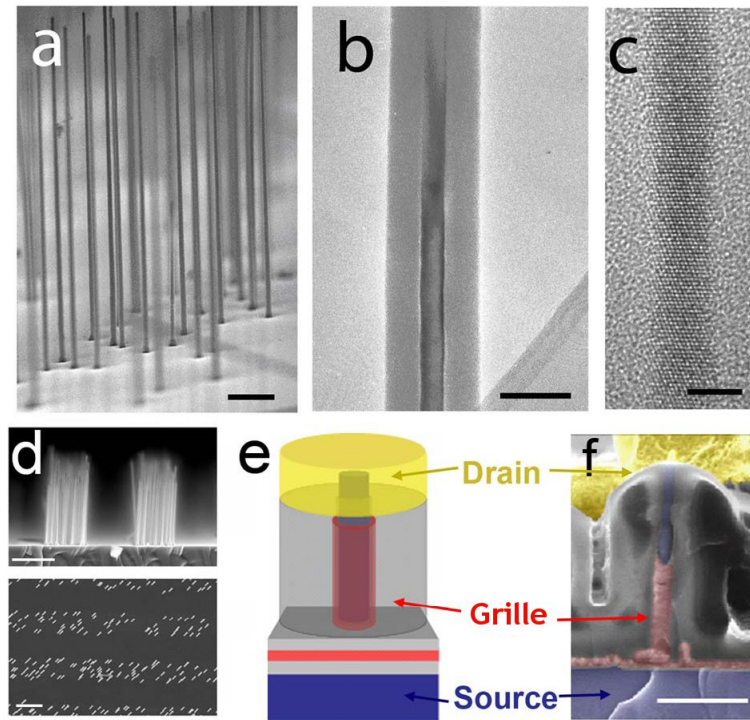


Figure 1.12 – Éléments de transistors à effet de champ avec nanofils intégrés. (a) Vue en coupe de nanofils de Si sur un substrat Si(111), barre d'échelle de $1 \mu\text{m}$. (b) Image MET d'un nanofil de Si entouré de SiO_2 après oxydation, barre d'échelle de 75 nm . (c) Image HR-MET d'un nanofil dont le diamètre a été réduit à $\sim 4.5 \text{ nm}$, barre d'échelle de 4 nm . (d) Images MEB en surface et en coupe de nanofils de Si localisés grâce à un lithographie douce du catalyseur d'or, barre d'échelle de $2 \mu\text{m}$. (e) Schéma du système. (f) Image MEB du système, barre d'échelle de 500 nm [54].

Pour dépasser cela, la croissance “bottom-up” de nanofils localisés a été combinée avec le procédé d'intégration “top-down” à grande échelle, comme le montre la figure 1.12, permettant d'éliminer les étapes d'assemblage d'après croissance [54].

Des transistors en couches minces (Thin-Film Transistor, TFT) ont également été réalisés intégrant des nanofils de silicium à des films organiques. La figure 1.13 illustre le procédé de fabrication des transistors en couches minces avec des nanofils (NF-TFT). Les nanofils sont assemblés selon une couche mince de nanofils orientés grâce à une technique microfluidique. Ce substrat subit ensuite les étapes qui permettent d'obtenir des NF-TFTs avec des canaux conducteurs constitués des multiples chemins de conduction créés par des nanofils de silicium. Dans de tels systèmes, les charges passent de la source au drain par les monocristaux ce qui assure une mobilité de charge élevée. Ces TFTs aux performances élevées peuvent être réalisés sur des substrats variés dont le plastique en utilisant un procédé d'assemblage à basse température. L'électronique “souple” est ainsi rendue possible [1, 55, 56].

Intérêt du silicium et du silicium-germanium : Le silicium et le germanium sont tous les deux des semiconducteurs à gap indirect. Ils ont des paramètres de maille voisins, de $5,43 \text{ \AA}$ pour

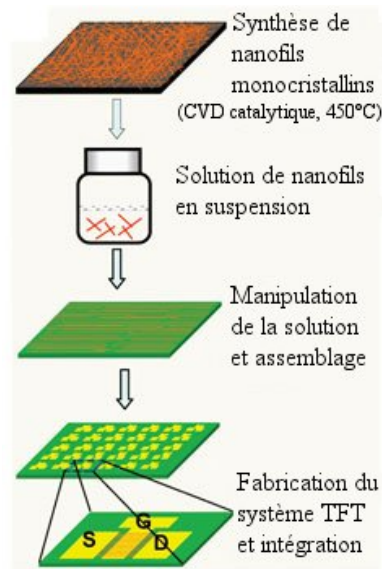


Figure 1.13 – Diagramme illustrant le procédé de fabrication du TFT à nanofils [55].

Si et de 5,65 pour Ge, ce qui rend possible la formation du composé SiGe. De plus, ils possèdent tous les deux une valeur d'écart de bande (ou largeur de bande interdite) relativement faible, de 1,11 eV pour Si et 0,67 eV pour Ge à 300 K, ce qui permet d'obtenir une conduction avec un faible dopage.

Les propriétés semiconductrices du silicium ont permis la création de la deuxième génération de transistors et des circuits intégrés.

Les nanofils de silicium sont importants en nanotechnologie car les systèmes nanoélectroniques en silicium sont compatibles avec la microélectronique, elle aussi à base de silicium. Les nanofils de silicium, grâce à leurs effets de confinement quantique, joueront probablement un rôle clé en tant qu'interconnexion ou que composant fonctionnel dans les futurs dispositifs nanométriques électroniques et optiques. Il a été suggéré que des fils semiconducteurs plus fins que 100 nm en diamètre pourront être utilisés pour développer des transistors à effet de champ à nanofil et des émetteurs de lumière avec une consommation énergétique extrêmement faible [1].

Il est abordé par la suite les différentes techniques utilisées pour la croissance de nanofils.

1.3 La croissance des nanofils

1.3.1 Les types de nanofils

Depuis le début des années 2000, des nanofils de matériaux inorganiques variés ont été synthétisés et caractérisés. Rappelons que lorsque l'on parle de nanofils, il s'agit de cylindres pleins de dizaines de nanomètres de diamètre (typiquement de 1-100 nm) et de longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns. Les nanofils peuvent être organiques, métalliques ou inorganiques (oxydes ou non oxydes), mono ou polycristallins. Ainsi, des nanofils d'éléments simples (Si, Ge, SiGe, Si/SiGe), d'oxydes (TiO_2), de nitrures (BN), de carbures (SiC) et de chalcogénures (CdSe) ont été réalisés. Un des facteurs cruciaux dans la croissance de nanofils est le contrôle de la composition, de la géométrie et de la cristallinité [8]. Les principaux exemples de nanofils qui ont déjà été synthétisés sont regroupés dans le tableau 1.1 [6].

1.3.2 Les stratégies de croissance

La littérature qui traite de la synthèse et de l'étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures et en particulier de nanofils est riche et abondante. Un grand nombre de techniques de croissance sont référencées. Cependant, il y a souvent confusion entre le mécanisme de croissance (VLS, SLS, VS...) et le procédé expérimental de la synthèse (CVD, ablation laser...). Dans de nombreux cas, le mécanisme de croissance n'a pas été encore clairement établi. Et nombreuses sont les contradictions qui peuvent apparaître dans les résultats et/ou leurs interprétations. Dans cette partie, nous présenterons les stratégies de croissance cristalline les plus courantes (cf. figure 1.14) et, dans la partie suivante, nous axerons notre exposé sur le mécanisme de croissance par VLS (vapeur-liquide-solide) qui est le mécanisme utilisé par la suite pour la croissance de nos nanofils.

Les méthodes de synthèse peuvent être classifiées de deux façons. La première consiste à séparer les méthodes dites physiques des méthodes dites chimiques. Les méthodes physiques concernent les techniques par motifs (patterning), par lithographie, par moules (templates) et par électrofilage. La lithographie et les techniques par motifs sont des approches "top-down" alors que l'électrofilage et les techniques par moules sont des approches "bottom-up". Les méthodes chimiques comprennent la décomposition de précurseurs (LS, SLS, VS et VLS), la croissance assistée par oxyde, les méthodes solvothermique, hydrothermique, carbothermique et électrochimique. La seconde classification, celle que nous suivrons, sépare les techniques en phase vapeur des techniques en solution.

Certaines techniques chimiques ne seront possibles que s'il y a solubilité voire eutectique entre le catalyseur et le matériau du nanofil. Ceci est le cas pour le procédé vapeur-liquide-solide (VLS) qui, de ce fait, ne pourra pas être appliqué à tous les matériaux [8].

Les nanofils de type élémentaire	Références	Les nanofils de type oxyde	Références
Si	[57, 58]	MgO	[59]
Ge	[60]	Al ₂ O ₃	[61]
B	[62]	Ga ₂ O ₃	[63]
In	[64]	In ₂ O ₃	[65]
Sn	[66]	SnO ₂	[67]
Pb	[68]	Sb ₂ O ₃ et Sb ₂ O ₅	[69]
Sb	[70]	SiO ₂	[71]
Bi	[72]	GeO ₂	[73]
Se	[74]	TiO ₂	[75]
Te	[76]	MnO ₂ et Mn ₃ O ₄	[77-80]
Au	[81]	Cu _x O	[82, 83]
Ag	[84]	ZnO	[85]
Fe	[86]	V ₂ O ₅	[87]
Co	[88]	WO _x	[89]
Ni	[90]		
Cu	[91]		
Les nanofils de type nitrure	Références	Les nanofils de type carbure	Références
BN	[92]	B ₄ C	[93]
AlN	[94, 95]	SiC	[96]
GaN	[97]	TiC	[98]
InN	[99]		
Si ₃ N ₄ et Si ₂ N ₂ O	[100, 101]		
Les nanofils de type chalcogénure	Références	Les nanofils de type III-V	Références
CdS et CdSe	[102, 103]	GaAs	[104, 105]
PbS et PbSe	[106, 107]	InP	[108]
les chalcogénures de Bi	[109-111]	GaP	[112]
les sulfures de Ti, Zr et Hf	[65, 113]	Les nanofils de type halogénure, carbonate et sulfate	Références
CuS et CuSe	[114, 115]	AgCl, AgBr et AgI	[116]
ZnS et ZnSe	[114, 115]	CaCO ₃ , BaCO ₃ et CaSO ₄	[117]
Ag ₂ Se et NiS	[118, 119]		
NbS ₂ et NbSe ₂	[120, 121]		

TAB. 1.1: Les principaux exemples de nanofils

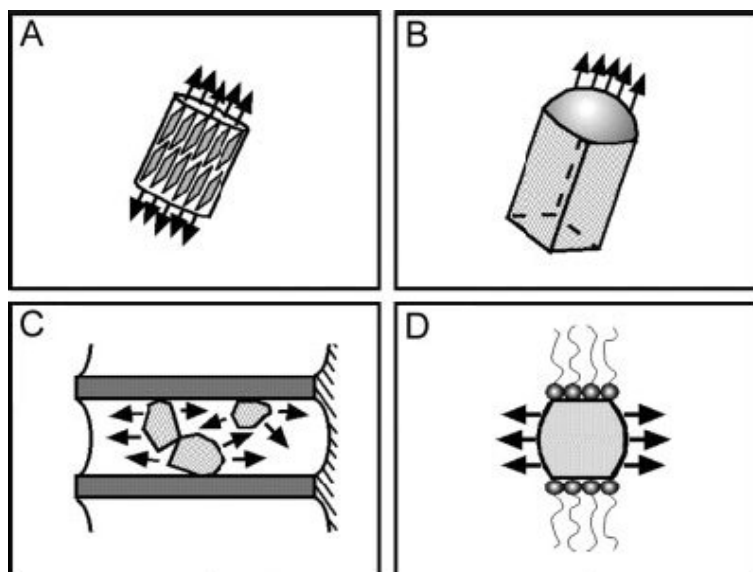


Figure 1.14 – Schéma de quatre stratégies de croissance qui ont été démontrées expérimentalement [122].

Techniques	Phase portant les précurseurs
Liquide-Solide (LS)	solution
Solide-Liquide-Solide (SLS)	solution
Réactions solvothermique	solution
A partir d'un moule (template)	solution
Assistée par oxyde	gazeuse
Vapeur-Solide (VS)	gazeuse
Réactions carbothermique	gazeuse
Vapeur-Liquide-Solide (VLS)	gazeuse

Le tableau ci-dessus cite les techniques présentées dans la suite du paragraphe.

On parle de croissance spontanée lorsque la croissance est générée par une réaction chimique. La croissance spontanée est dirigée par la diminution de l'énergie libre de Gibbs ou du potentiel chimique. La diminution de l'énergie libre de Gibbs est généralement réalisée par une transformation de phase, une réaction chimique ou la relaxation d'une contrainte. Pour la formation de nanofils, la croissance anisotropique est nécessaire, c'est-à-dire que le cristal croît plus rapidement selon une certaine direction que selon les autres. En croissance spontanée, pour un matériau donné et des conditions de croissance fixées, les défauts et les impuretés sur la surface de croissance peuvent avoir un rôle significatif sur la morphologie du produit final [35].

Avant d'obtenir une croissance de nanostructure, il est nécessaire d'amorcer cette croissance par une nucléation. La nucléation doit être maîtrisée afin de créer des germes nanométriques à partir d'une phase fluide (vapeur ou liquide). Quand la concentration en "briques élémentaires" (atomes, ions ou molécules) est suffisamment élevée, elles s'aggrègent entre elles pour former des nuclei.

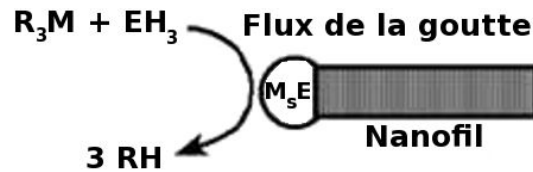


Figure 1.15 – Schéma du mécanisme SLS de croissance de nanofils [127], qui a de nombreuses similitudes avec le mécanisme VLS.

Si le système est encore alimenté en précurseurs et que le débit de précurseurs est contrôlé, la formation de structures plus grandes peut avoir lieu. Pour la synthèse de nanofils, le défi est de contrôler simultanément les dimensions et la morphologie des cristaux lors de la croissance [6,8].

1.3.2.1 Croissance de nanofils en solution

Le mécanisme Liquide-Solide (LS) : La croissance par mécanisme LS est possible pour les matériaux qui présentent une forte anisotropie des liaisons, qui favorise la cristallisation selon l'axe c . C'est le cas pour le polynitrure de soufre, $(\text{SN})_x$, le sélénium [123], le tellure [124] et les chalcogénures de molybdène [125, 126]. Cette technique permet la croissance sélective de nanofils avec une très faible densité de défauts structuraux et une grande pureté mais présente l'inconvénient d'une croissance non localisée.

Le mécanisme solide-liquide-solide (SLS) : Les mécanismes solide-liquide-solide (SLS) et vapeur-liquide-solide (VLS) sont des mécanismes de croissance catalytique. Basé sur une analogie avec le mécanisme VLS, le mécanisme SLS a été mis au point afin de réaliser des croissances plus rapides qu'avec le mécanisme VLS et pour des températures plus basses [127]. Par cette méthode, il a été réalisé des nanofils cristallins semiconducteurs du groupe III-V [99, 128, 129]. Le schéma en figure 1.15 montre clairement la croissance de nanofils ou de nanowhiskers par la méthode SLS. Les produits obtenus sont généralement monocristallins avec des dimensions de 10 à 150 nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns.

La méthode fluide supercritique-liquide-solide (SFLS), où un fluide supercritique remplace le solvant, a été utilisée pour générer de grandes quantités de nanofils de silicium et de germanium sans défaut et monocristallins [130, 131]. Des nanofils de 4-5 nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns ont été synthétisés. La clé de cette synthèse est l'utilisation de nanocristaux d'or, monodispersés et encapsulés dans un alcanethiol, qui servent de germes pour une croissance directe et confinée créant des nanofils de silicium avec une étroite distribution de taille. Dans une procédure classique, les nanocristaux d'or stabilisés stériquement et le précurseur de Si, le diphénylsilane, sont co-dispersés dans de l'hexane qui est chauffé et mis sous pression au-delà de son point critique. Dans ces conditions, le diphénylsilane peut se décomposer pour former des atomes de Si. Le diagramme de phase de l'Au-Si indique que le silicium et l'or peuvent former un alliage en équilibre avec le silicium pur quand la concentration de silicium par rapport à l'or est supérieure à 18,6 mol-% et que la température est supérieure à 363°C. Ainsi, les atomes

de Si se dissolvent dans les nanocristaux d'or jusqu'à saturation. A ce moment-là, les atomes sont rejetés de l'alliage et forment un nanofil uniforme. Ce mécanisme se rapproche sur de nombreux points du mécanisme SLS. Le fluide supercritique est nécessaire pour être dans les conditions qui vont permettre la dissolution et la cristallisation du silicium. Plus intéressant, l'orientation des nanofils de Si peut être contrôlée en ajustant la pression [6, 8, 122].

Les réactions solvothermiques : La voie solvothermique est beaucoup employée pour réaliser des nanofils semiconducteurs. L'avantage majeur de cette approche est que la plupart des matériaux peuvent être solubles dans un solvant approprié en chauffant et pressurant le système fermé jusqu'à quasiment son point critique. Ainsi, cette approche est disponible pour beaucoup de matériaux solides. Cette méthode est versatile et a permis la croissance de divers nanofils semiconducteurs [78, 132], de nanotubes [133–135] et de whiskers [136, 137]. Cependant, les produits sont caractérisés par un bas rendement, une faible pureté et une pauvre uniformité en taille et morphologie [8, 122].

Croissance à partir d'un moule (template) : Il existe deux types de techniques de moulage (templating) : le moulage chimique et le moulage physique. Le moulage chimique peut avoir pour base un moule dur ("hard templating") ou un moule "mou", c'est-à-dire en solution ("soft templating"), alors que le moulage physique a toujours pour base un moule dur. La croissance par template est une méthode aisée et flexible pour générer des nanostructures 1D. Le nanomatériau va être réalisé autour ou à l'intérieur du moule : il y a une corrélation directe entre la morphologie du moule et celui des nanostructures.

Nous présentons seulement un type de moulage chimique et un type de moulage physique.

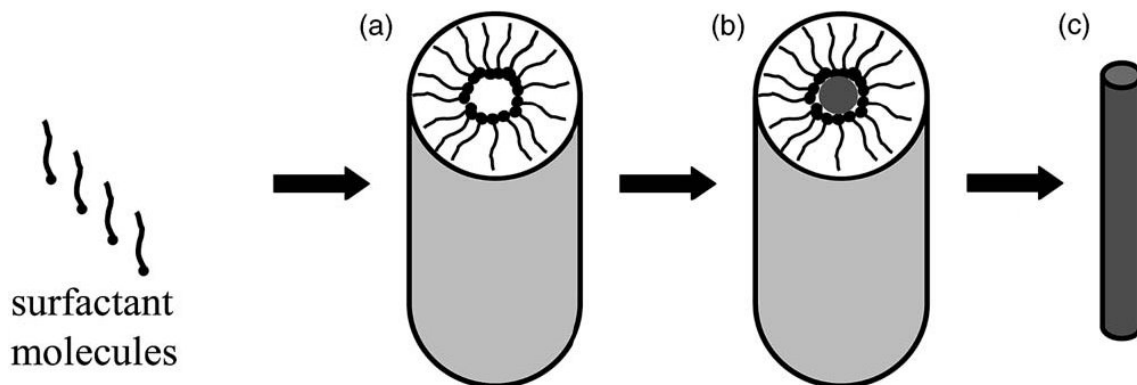


Figure 1.16 – Schéma de la formation de nanofils à partir de molécules de surfactant. a) formation de la micelle cylindrique, b) formation de la nanostructure désirée, c) retrait du surfactant avec un solvant ou par calcination pour obtenir les nanofils individuels [122].

Moule chimique en solution (soft templating) : Les structures auto-assemblées à partir de surfactants (figure 1.16) apportent une classe de moules utiles et flexibles pour la

génération de nanostructures 1D en grande quantité. Au-dessus de la concentration micellaire critique, les molécules de surfactant s'organisent spontanément en micelles ayant des formes de baguettes [122, 138]. Basés sur cette méthode, des nanofils de CuS, CuSe, CdS, CdSe, ZnS et ZnSe ont été réalisés en utilisant des surfactants comme le Na-AOT (sodium dis2-ethyl-hexyl-sulfosuccinate) ou le Triton[®] X-100 [114, 139].

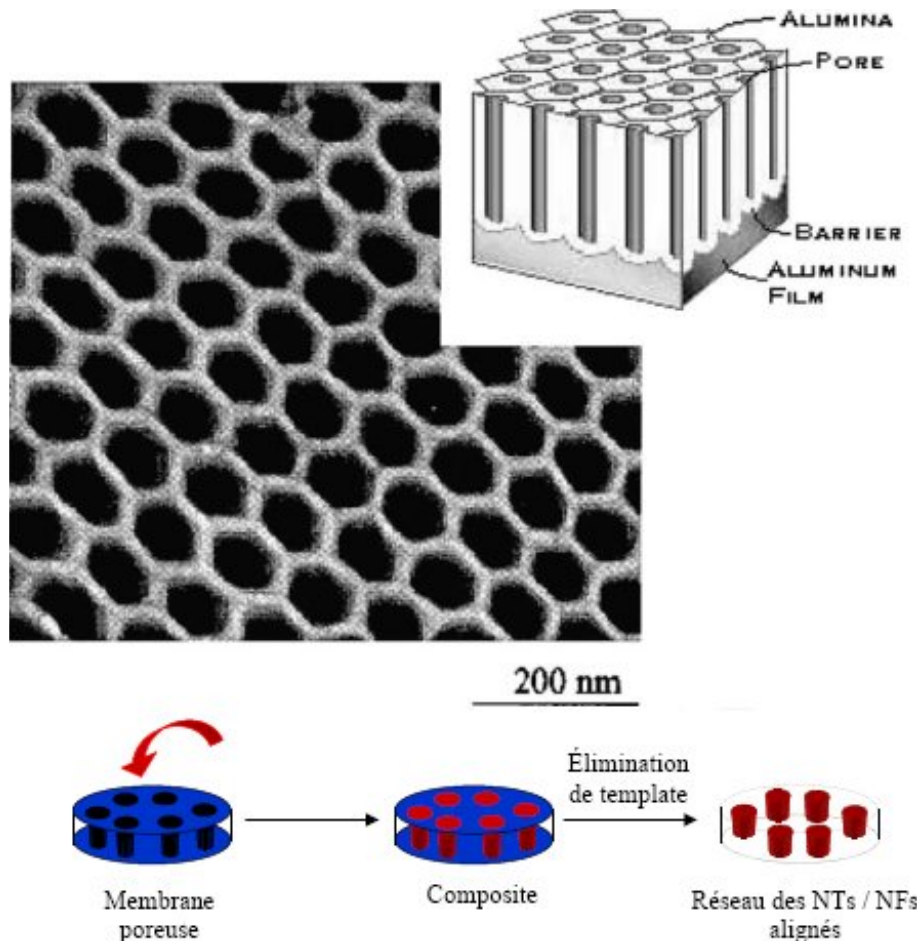


Figure 1.17 – Schéma et image MET d'une membrane d'alumine nanoporeuse [140] et principe général du templating physique à partir du réseau de pores d'une membrane [6].

Moule physique à partir d'une membrane poreuse : Les moules peuvent être des canaux nanométriques avec des matériaux mésoporeux, de l'alumine poreuse ou des membranes en polycarbonate [140–143]. Les canaux nanométriques sont remplis à l'aide d'une solution, d'un sol-gel ou d'une méthode électrochimique. Les nanofils ainsi produits sont séparés du moule en retirant ce dernier. Deux types de membranes poreuses sont fréquemment utilisés : polycarbonate et alumine.

Pour les membranes de polycarbonate, une couche de polymère (6-20 μm) est irradiée par des ions lourds pour induire des trous sur la surface de la couche. Ces trous sont ensuite développés par des attaques chimiques pour générer des pores cylindriques uniformes traversant la couche

de polymère. Les pores fabriqués en utilisant cette méthode sont souvent distribués de façon aléatoire à la surface de la membrane de polymère. Ils peuvent aussi être inclinés de plus de 34° par rapport à la surface [144].

Contrairement aux membranes polymères fabriquées par attaque chimique, la membrane d'alumine est préparée par anodisation d'une feuille d'aluminium dans un acide moyen (figure 1.17) [145]. De nombreux matériaux ont été synthétisés sous forme de nanofils en utilisant des membranes d'alumine poreuse en tant que moule : Si [146], Au, Ag, Pt, TiO_2 , MnO_2 , ZnO, SnO_2 , In_2O_3 , CdS, CdSe, CdTe, des polymères conducteurs comme le polypyrrole, le poly(3-méthylthiophène) et la polyaniline et aussi des nanotubes de carbone. A l'inverse des membranes polymères, les pores de la membrane d'alumine ne sont que très légèrement ou pas du tout inclinés par rapport à la surface de la membrane et leur densité est beaucoup plus élevée.

Il faut, en général, coupler cette méthode avec une autre, quelle soit chimique (électrodéposition [147, 148], sol-gel) ou physique (dépôt de catalyseur au fond puis CVD [149, 150], par exemple) pour déposer le catalyseur au fond des trous. De plus, il est difficile d'obtenir des matériaux monocristallins par cette méthode. Les avantages du moulage physique est de pouvoir réaliser des nanostructures ayant des phases complexes ou amorphes et d'avoir un contrôle de la géométrie des structures par l'intermédiaire de celle du moule. Le coût de fabrication par ce procédé est plus compétitif que celui décrit précédemment, utilisant des nanofils ou nanotubes comme moule. Un autre avantage de ce procédé est qu'il est possible d'obtenir des réseaux de nanostructures 1D alignés, ce qui peut être très intéressant pour certaines applications [6, 8].

1.3.2.2 Croissance de nanofils en phase gazeuse

La croissance de nanofils à partir de la phase gazeuse est probablement l'approche la plus explorée pour la synthèse des whiskers et des nanofils. Elle comprend les techniques suivantes : l'évaporation dans une atmosphère adaptée pour produire des nanofils élémentaires ou d'oxydes, la technique vapeur-liquide-solide (VLS) et la technique vapeur-solide (VS) [8, 122].

Croissance assistée par oxyde : Parmi les mécanismes de croissance de nanofils, il a été proposé le mécanisme de croissance assistée par oxyde. Il n'y a pas besoin de catalyseur métallique pour ce type de croissance. La croissance des nanofils de silicium est possible grâce à des cibles constituées de poudre de silicium contenant de la silice [151–155]. Les quantités obtenues sont de l'ordre de quelques milligrammes ce qui est bien supérieur à ce qui est obtenu par CVD (quelques microgrammes). Dans ce cas, la vapeur de Si_xO générée par évaporation thermique ou par ablation laser a un rôle clé dans la croissance assistée par oxyde. La nucléation qui a lieu sur le substrat se produit selon les réactions suivantes :



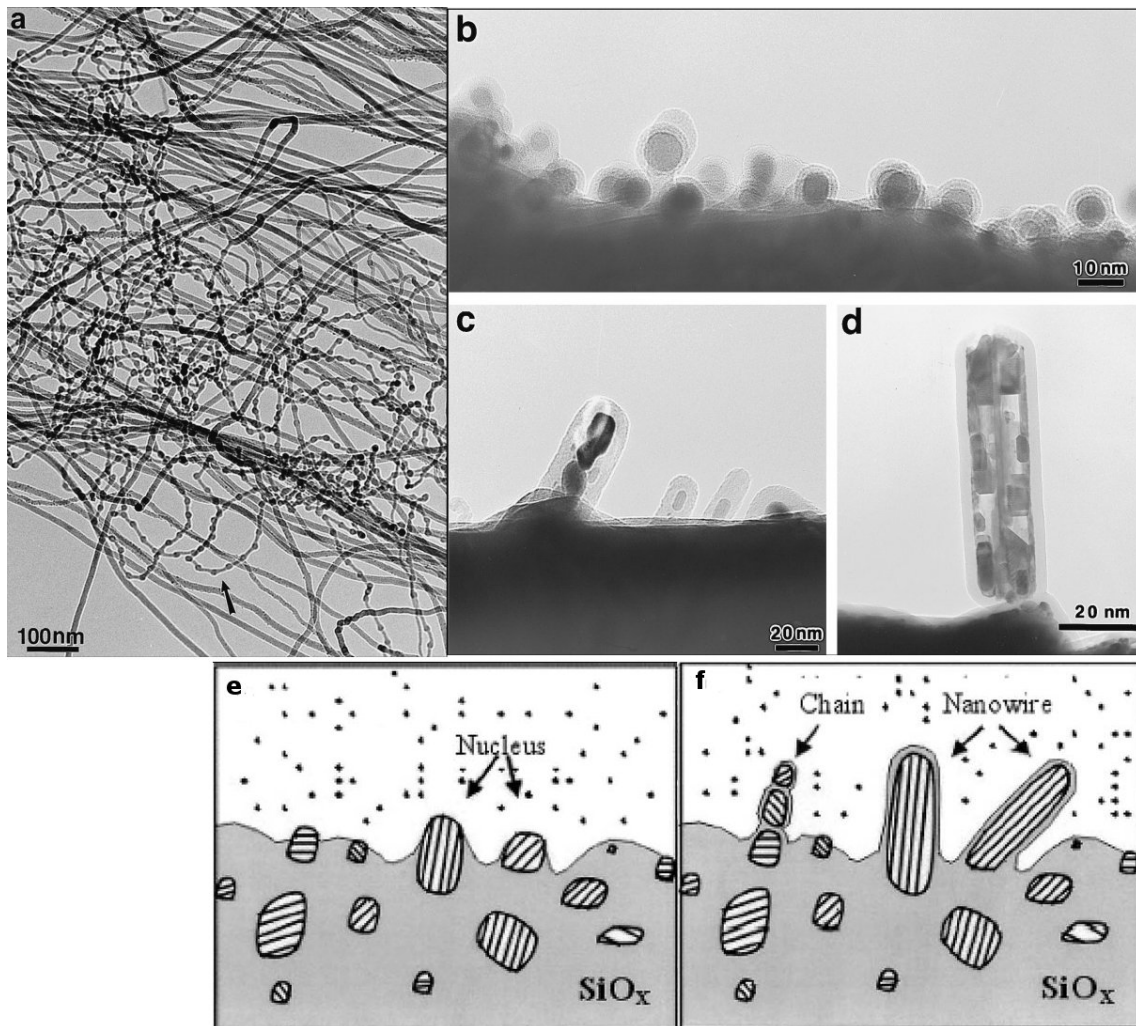


Figure 1.18 – Images MET (a) de nanofils de Si obtenus par croissance assistée par oxyde, (b) de nuclei de silicium en début de croissance et (c-d) de nanofils en début de croissance. (e-f) Schéma de la croissance avec formation de la matrice d'oxyde de silicium, puis formation des nuclei de silicium et croissance des nanofils [151].

Les réactions de décomposition décrites en (1.7) et (1.8) entraînent la précipitation de particules de silicium qui vont agir en tant que nuclei des nanofils de silicium recouverts d'oxyde de silicium. La précipitation, la nucléation et la croissance ont lieu près d'une zone froide du substrat ce qui suggère que le gradient thermique apporte la force motrice nécessaire à la formation et à la croissance des nanofils.

La figure 1.18 (a, b, c et d) montre les images MET des premiers stades de formation des nanofils. Sur la figure a, les nuclei de silicium sont recouverts de silicium amorphe. La pointe des nanofils contient de nombreux défauts structuraux. La figure 1.18 (e et f) présente un schéma du mécanisme de croissance. La croissance des nanofils de silicium est déterminée par trois facteurs :

1. l'effet catalytique de la couche de Si_xO ($x < 1$) sur les pointes des nanofils.
2. le freinage de la croissance latérale par la présence de SiO_2 dans la couche externe des nanofils formés par la décomposition de SiO .
3. les fautes d'empilement le long de la direction de croissance $\langle 112 \rangle$ du fil.

Il a été remarqué que seuls les nanofils ayant leur direction de croissance parallèle à la direction $\langle 112 \rangle$ poussent rapidement (cf. figure 1.18). Cette méthode permet d'obtenir entre autres des nanofils de diamètres très petits, entre 1,3 et 7 nm [155]. Par cette méthode de croissance assistée par oxyde, il a également été synthétisé des nanofils de Cu_2S [156], de CuO [82] et de MgO [59]. L'avantage majeur de ces méthodes assistées par oxyde est qu'il n'y a pas besoin de catalyseur métallique et que, de ce fait, la contamination par les atomes métalliques du catalyseur est éliminée. Un autre avantage est la diminution de la température de croissance, ce qui a été constaté pour la synthèse de MgO [8, 59, 122].

Le mécanisme vapeur-solide (VS) : De même que pour la méthode liquide-solide (LS), lorsqu'un solide possède une structure cristallographique anisotrope ou une direction de croissance privilégiée, il est possible de faire croître des nanofils à partir de la phase gazeuse : il s'agit de la méthode vapeur-solide (VS). Dans ce procédé, une évaporation, une réduction chimique ou une réaction gazeuse génèrent la vapeur. La vapeur est transportée et condensée sur le substrat qui est placé à une température inférieure à celle du matériau source.

Les techniques expérimentales exploitant ce procédé sont nombreuses : CVD (dépôt chimique en phase vapeur), HFCVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par un filament chaud), MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques), ablation laser, évaporation thermique, etc [122, 158].

La méthode vapeur-solide a été utilisée pour synthétiser des whiskers d'oxydes autant que des métaux avec des diamètres de l'ordre du micron. Par cette méthode, des nanofils de quelques oxydes métalliques ont été obtenus comme de Si_3N_4 , SiC , Ga_2O_3 et ZnO réalisés par chauffage des poudres commerciales de ces éléments à haute température [8, 159]. Cette méthode permet également de réaliser des structures originales comme des nanorubans en maîtrisant les conditions de nucléation/croissance (cf. figure 1.19).

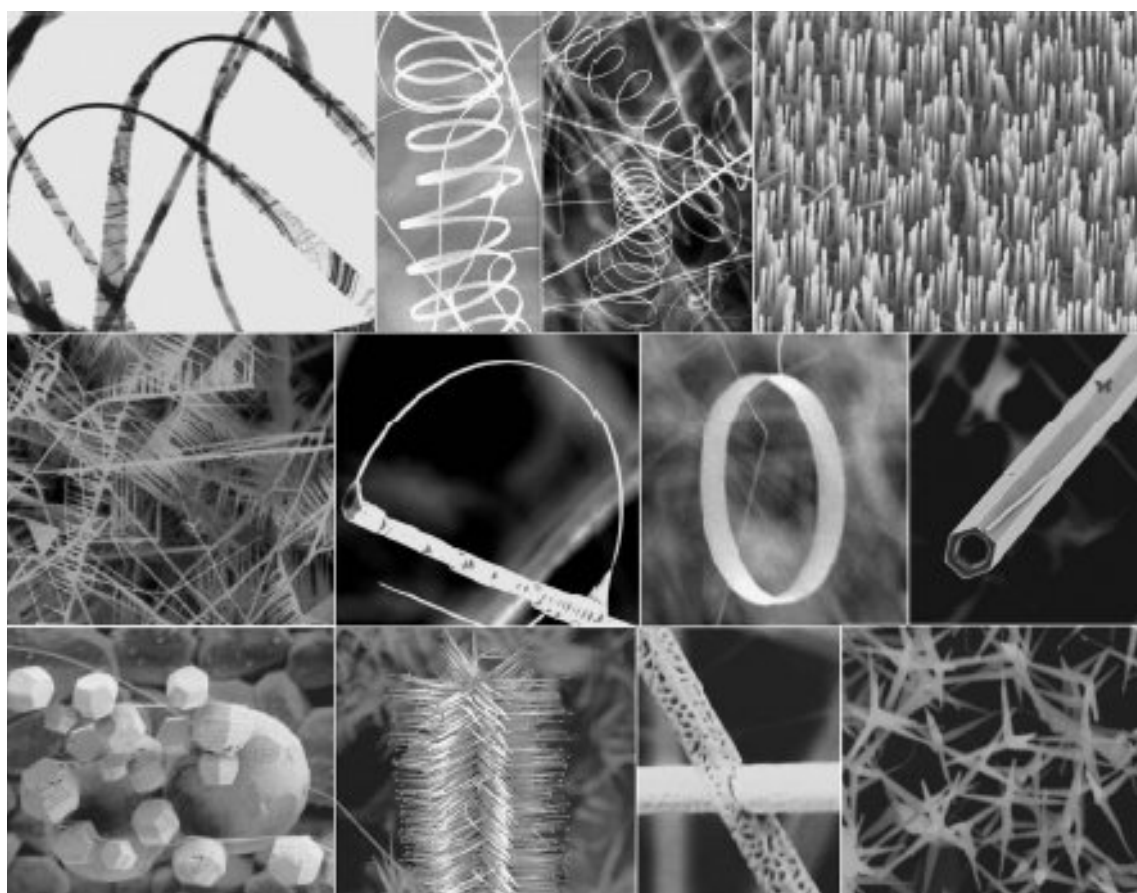


Figure 1.19 – Exemples de nanostructures de ZnO synthétisées par le mécanisme VS [157].

Les avantages de ce procédé est l'obtention de nanofils très purs chimiquement par une méthode en phase vapeur, qui est simple et accessible, grâce à l'emploi de systèmes expérimentaux peu complexes.

Les réactions carbothermiques : Des nanofils d'oxydes, de nitrures et de carbures peuvent être synthétisés par des réactions carbothermiques. Par exemple, le carbone mélangé à un oxyde métallique produit un sous-oxyde ou des espèces métalliques sous forme de vapeur. Ces espèces réagissent avec le carbone, l'oxygène, l'azote ou l'ammoniac pour produire des nanofils de GaN. Il a également été réalisé des nanofils de MgO par cette méthode.

Selon le produit désiré, le sous-oxyde chauffé en présence d'oxygène, d'ammoniac, d'azote ou de carbone produira des nanofils d'oxyde, de nitrure ou de carbure [8]. L'hydrogène ou l'eau peut aussi être utilisés comme agent réducteur. Et cette méthode peut aussi être étendue aux oxydes binaires comme Al_2O_3 , ZnO et SnO_2 [122].

Le mécanisme vapeur-liquide-solide est le mécanisme que nous avons employé pour la synthèse des nanofils de Si et de Si/SiGe. Ce mécanisme est décrit dans le paragraphe suivant qui lui est entièrement consacré.

1.3.3 Le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS)

Le mécanisme VLS est le mécanisme que nous employons pour la synthèse des nanofils. Nous détaillerons la croissance par mécanisme VLS ainsi que deux points clefs pour la synthèse de nanofils de silicium, à savoir l'obtention de particules catalytiques et le diagramme de phase Au-Si.

1.3.3.1 La fabrication ou dispersion des particules catalytiques

Le mécanisme VLS, en tant que mécanisme catalytique, nécessite l'emploi d'un catalyseur. En première approximation, la forme du catalyseur doit être une goutte dont le diamètre correspond au diamètre du nanofil souhaité. Il est possible d'obtenir ce type de particules soit par démouillage d'un film d'or soit par utilisation de colloïdes d'or. Ces deux méthodes seront rapidement abordées ci-dessous pour être plus approfondies dans le chapitre suivant.

Le démouillage : Démouiller un film mince continu consiste à lui faire subir un traitement thermique qui va fournir de l'énergie au système lui permettant de se rétracter afin de former un ensemble de gouttes sur toute la surface. Le système tend alors vers sa configuration thermodynamique la plus stable. Cette configuration est fonction de l'état de surface du substrat (rugosité, joints de grains...), de l'énergie de surface du substrat, de l'énergie d'interaction entre la couche mince et le substrat et d'autres facteurs énergétiques. Les leviers expérimentaux qui vont permettre de faire varier les valeurs de ces énergies sont l'épaisseur du film continu, la température du recuit et la durée du traitement thermique. L'obtention de nanoparticules catalytiques par

démouillage a l'avantage d'être un procédé compatible avec la microélectronique car il fait appel à des traitements thermiques sous vide standards dans notre étude. Le catalyseur utilisé est l'or. D'autres catalyseurs ont fait l'objet de quelques essais globaux réunissant démouillage et croissance (voir paragraphe 1.3.3.4).

L'objectif après l'étape de démouillage est d'avoir des gouttes de catalyseur les plus homogènes possibles sur le substrat. L'épaisseur du film mince déposé reporté dans la littérature varie entre 0,5 nm et 20 nm [160–162]. La taille des particules dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche de catalyseur déposée. Une durée de recuit relativement longue (20-30 min) permet d'avoir des gouttes homogènes et plus disséminées sur le support. Avec des couches de catalyseur plus épaisses, il est nécessaire de diminuer cette durée pour ne pas avoir des gouttes trop grosses. Cependant, cela engendre une distribution moins homogène des gouttes. Il est courant de réaliser une attaque chimique de la surface du substrat de silicium avant le dépôt d'or. L'objectif est de retirer les éventuels résidus organiques mais surtout l'oxyde natif présent à la surface du substrat de Si. Nous verrons par la suite l'influence de cette attaque chimique sur la croissance des nanofils.

La dispersion de colloïdes d'or : Il est également possible d'obtenir les particules d'or catalytiques à partir de colloïdes d'or en solution synthétisés chimiquement et que l'on trouve en vente dans le commerce pour des diamètres allant de 2 à 30 nm. Les colloïdes d'or en solution (ou solution colloïdale) sont des agrégats d'or stabilisés par un ensemble de molécules organiques, que nous nommerons par la suite gangue organique, qui stabilise les agrégats et évite qu'ils ne coalescent entre eux. Des colloïdes, ayant des diamètres de 5, 10, 20 et 30 nm, ont donné lieu à des croissances de nanofils avec des diamètres moyens de 6, 12, 20 et 31 nm respectivement (figure 1.20 et [163]). La densité de nanofils obtenue sur le substrat sera fonction du nombre de particules présentes à l'origine, il ne pourra y avoir plus de nanofils. Cependant, il peut y avoir moins de nanofils que de particules car la réactivité de toutes les particules n'est pas garantie. L'avantage de ce mode d'obtention du catalyseur est la calibration des diamètres des particules d'or ainsi que la faible dispersion autour de la valeur du diamètre moyen. Les points potentiellement difficiles sont le retrait de la gangue organique avant la croissance et la dispense des colloïdes de façon homogène et dense sur le substrat avant la croissance.

1.3.3.2 Le diagramme d'équilibre de phase Or-Silicium

Le catalyseur majoritairement utilisé pour la croissance de nanofils de silicium est l'or. Des synthèses catalysées par l'or ont été rapportées aussi bien pour les nanofils de silicium [160], [57] que germanium [164] ou Si/SiGe [165].

L'une des conditions principales pour que le mécanisme VLS fonctionne est que l'élément du nanofil soit soluble dans le catalyseur ou, idéalement, forme un eutectique avec le catalyseur. L'or a l'avantage de posséder un eutectique avec le silicium de température basse (363°C) ce

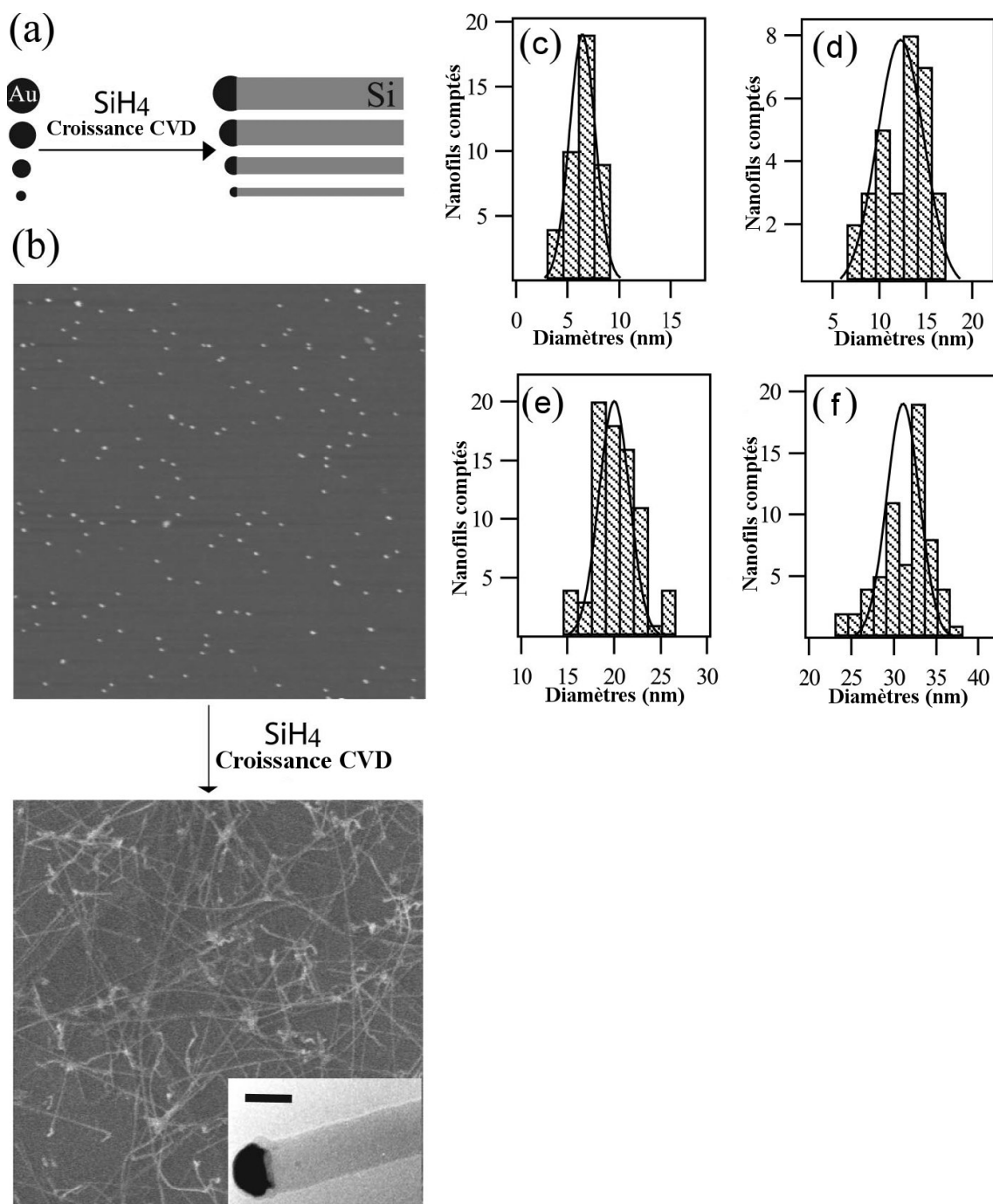


Figure 1.20 – (a) Schéma du contrôle du diamètre par la taille des nanoparticules d'or. (b) Image AFM de colloïdes d'or de 10 nm de diamètre et image MEB des nanofils obtenus ; nanofil de 20,6 nm de diamètre dans l'image insérée. (c-f) Histogrammes et courbes de distribution des colloïdes d'or et des nanofils respectivement pour les diamètres de colloïdes de 5, 10, 20 et 30 nm [163].

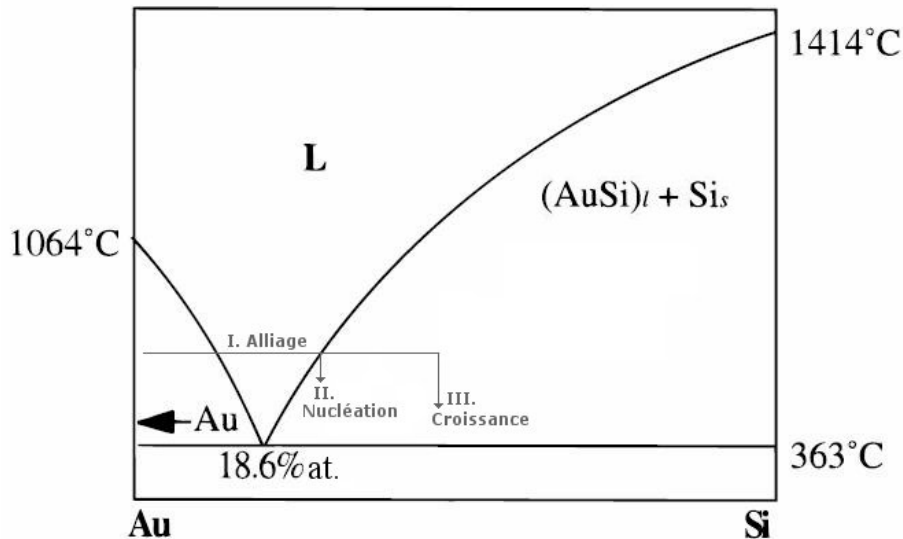


Figure 1.21 – Diagramme de phase du binaire Au-Si.

qui permet au mécanisme VLS d'avoir lieu. D'après le diagramme de phase Au-Si (figure 1.21), le silicium est un élément soluble dans l'or. En dessous de 363°C, température de l'eutectique, l'Au-Si se retrouve sous forme de deux corps purs Au et Si séparément. Il y a présence d'un eutectique lorsque deux éléments sont miscibles et, pour une composition donnée, sont liquides à une certaine température appelée température eutectique T_e . Il est à noter que la solubilité du silicium dans l'or est faible, inférieure à 2% atomique [166], ce qui ne permet pas d'avoir formation de composés définis d'Au-Si. La température de croissance du silicium en couche mince se situe au-dessus de 800°C ce qui est très nettement supérieur à la température permise par le mécanisme VLS. La sélectivité de la croissance est possible en raison de l'écart entre ces deux températures qui évite la croissance de silicium en couche mince en même temps que celle de nanofils.

1.3.3.3 Le mécanisme VLS

Parmi les méthodes de croissance à partir de la phase gazeuse, le procédé VLS semble être celui qui remporte le plus de succès pour obtenir des structures monocristallines et en relativement grandes quantités. A l'origine, ce procédé a été développé par l'équipe de Wagner et Ellis pour produire des whiskers de taille micrométrique dans les années soixante [57]. Récemment, il a été repris par Lieber, Yang et beaucoup d'autres groupes de recherche pour fabriquer des nanofils à partir d'un large panel de matériaux inorganiques [104,167–170].

Un procédé classique de VLS commence par la dissolution des réactifs gazeux dans les gouttes liquides de taille nanométrique du catalyseur métallique, suivi de la nucléation et de la croissance de nanofils. La croissance 1D est principalement induite par les gouttes liquides. Le catalyseur n'est pas consommé pendant la croissance. Chaque goutte "guide" le nanofil lors de la croissance ce qui permet d'éviter la croissance du fil latéralement. Comme dit précédemment, la condition



Figure 1.22 – Schéma de croissance de nanofils de silicium par mécanisme VLS [57].

majeure pour que la croissance VLS ait lieu est que l'élément du nanofil soit soluble dans le catalyseur ou, idéalement, forme un eutectique. Chaque étape de la croissance par VLS est illustrée schématiquement sur la figure 1.22 et sur le diagramme de phase en figure 1.21 pour la croissance de nanofils de silicium, exemple qui nous intéresse parmi beaucoup d'autres.

Ce mécanisme suppose la présence des trois phases suivantes simultanément : la phase vapeur, la phase liquide et la phase solide. Pour une température supérieure à la température eutectique et une concentration atomique d'or dans le silicium supérieure à 18,6 %, le mélange Au-Si devient liquide, ainsi la goutte catalytique est liquide. Dans ce modèle, les molécules du gaz précurseur sont craquées de façon catalytique à la surface de la goutte. A la température de travail, le mélange catalyseur et atomes issus du gaz précurseur se trouve dans sa phase liquide. Les atomes issus du gaz, qui constitueront le nanofil, diffusent dans la goutte et viennent s'accumuler à l'interface entre la goutte et le substrat jusqu'à saturation. Le nanofil est créé par cristallisation des atomes en dessous de la goutte. La croissance des nanofils va avoir lieu uniquement sur les gouttes de catalyseur. Cette sélectivité permet d'envisager de nombreuses applications où la maîtrise de la localisation des nanofils est nécessaire. A noter que la température durant le procédé doit être maintenue suffisamment basse afin d'éviter les réactions non catalytiques parasites.

Différentes méthodes ou des méthodes couplées ont été employées pour générer l'apport gazeux des espèces nécessaires à la croissance de nanofils. Par exemple, une technique basée sur la méthode VLS avec un apport énergétique localisé via un laser a mené à une croissance horizontale selon le chemin emprunté par le laser sur le substrat [171].

Le mécanisme a été confirmé par l'observation in-situ de deux croissances : une de nanofils de germanium dans la chambre d'un TEM équipé d'une platine chauffante [172] et une de nanofils de silicium dans un MET environnemental (ETEM) [173]. Pour la première, le germanium pur a servi de solide précurseur et l'or de catalyseur. Le transport du gaz est réalisé en chauffant le système à une température située entre 700°C et 900°C. La figure 1.23a montre un ensemble

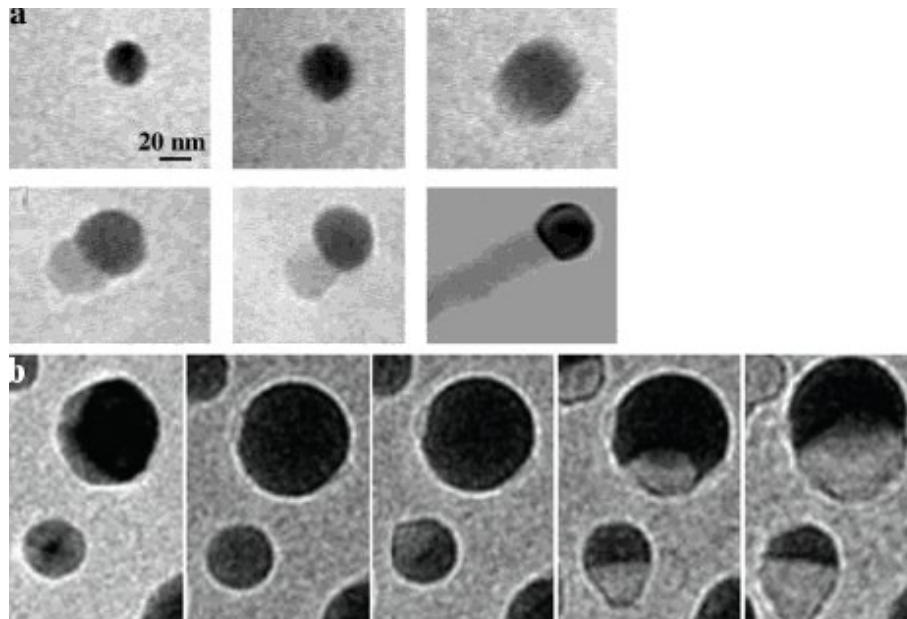


Figure 1.23 – a) Formation d'un nanofil de Ge par VLS à partir d'une particule d'or observée in situ [172], b) formation d'un nanofil de Si par VLS observé in situ également [173].

d'images MET séquentielles enregistrées pendant la croissance d'un nanofil de Ge. Ces images montrent clairement les étapes du illustrées en figure 1.22a : la formation de l'alliage, la nucléation du nanocrystal de Ge à partir de la goutte et la croissance du nanofil où l'on constate le déplacement de l'interface Au-Ge. Sur la seconde observation présentée sur la figure 1.23b, on assiste à la formation de l'alliage et la nucléation d'un nanofil de silicium (cf. figure 1.22b).

En se basant sur ce mécanisme, il est possible de contrôler plusieurs aspects de la croissance. En première approximation, le diamètre de chaque nanofil est largement déterminé par la taille du catalyseur. De plus petits catalyseurs donnent de plus petits fils. Il a été démontré que les nanofils de Si et de GaP avec un diamètre spécifique peuvent être obtenus en contrôlant le diamètre des colloïdes d'or en solution utilisés en tant que catalyseurs [112, 163, 174].

Le procédé VLS est maintenant largement employé pour créer des nanostructures 1D pour une gamme variée de matériaux inorganiques qui incluent des semiconducteurs élémentaires (Si, Ge et B) [167, 169, 175], des semiconducteurs III-V (GaN, GaAs, GaP, InP, InAs) [170, 176–181], des semiconducteurs II-VI (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe) [104, 182–184] et des oxydes (ZnO, MgO, SiO₂) [185, 186]. Parmi ces matériaux, des semiconducteurs composés, tels que le GaAs, le GaN, le ZnO et le CdSe, sont particulièrement intéressants en raison de leur écart de bande qui permet des applications optiques et optoélectroniques. Les nanofils produits par procédé VLS sont remarquables par leur uniformité de diamètre. Lorsque la croissance est terminée, le fait de retrouver la goutte de catalyseur à l'une des deux extrémités du nanofil est la preuve du mécanisme VLS.

1.3.3.4 Les catalyseurs autres que l'or

Malgré de nombreux avantages concernant la croissance des nanofils, l'or utilisé comme catalyseur présente néanmoins deux inconvénients majeurs :

- il crée un défaut de niveau profond (deep-level defect) dans le silicium, très proche du milieu du gap (midgap),
- il est “interdit d'accès” dans le domaine de la micro-électronique où il est considéré comme un poison, étant donné sa très grande capacité diffusive.

Deux solutions sont envisageables. Soit d'éliminer l'or après la croissance, ce qui est possible pour l'or en surface du nanofil (dans la goutte ou sur les bords) mais impossible pour l'or qui a pu s'insérer dans la structure du nanofil. Heureusement, la solubilité de l'or dans le silicium est de $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ % atomique ce qui est quasiment négligeable. On peut penser que très peu d'or aura réussi à s'insérer dans les nanofils [187]. La seconde solution est de changer de catalyseur pour un catalyseur compatible avec les procédés de la microélectronique.

Nous présentons quelques catalyseurs qui ont déjà été utilisés pour la croissance de nanofils. Déjà, lors de la découverte des nanofils, Wagner avait émis la possibilité de synthétiser des nanofils à partir d'autres catalyseurs tels que le platine, l'argent, le palladium, le cuivre et le nickel. La croissance de nanofils de silicium a été réalisée à partir d'autres catalyseurs comme, par exemple, le fer [160], le dysprosium [160], le titane [188], le platine-silicium (PtSi) [189] et l'aluminium [190].

Avec le fer, un début de croissance épitaxiale a été décelée au MET sur les premiers plans atomiques au pied du nanofil mais par la suite, les fils possèdent une grande quantité de défauts cristallins. La croissance ne peut être décrite par le mécanisme VLS étant donné l'absence de phase liquide pour le mélange Fe-Si à la température de croissance (580°C). Comme dans le cas du fer, les nanofils obtenus à partir du dysprosium présentent de multiples défauts cristallins dans leurs parties supérieures et le catalyseur reste solide pendant la croissance.

La synthèse de nanofils de silicium catalysée par du titane a été réalisée [188] à partir d'îlots de siliciure de titane TiSi_2 formés par injection de chlorure de titane TiCl_4 sur un substrat silicium qui est ensuite recuit (920°C). La température est réglée à 640-670°C et du silane est injecté afin de faire croître les nanofils.

L'aluminium se révèle attractif pour son intégration aisée en microélectronique car il s'agit d'un matériau compatible dans les lignes de procédés. Comme l'or, il possède un eutectique avec le silicium qui se situe à 577°C (11,3 % Si, 88,7 % Al) ce qui en fait un bon candidat comme catalyseur. Une croissance épitaxiale de nanofils de Si à partir d'aluminium a été réalisée sur un substrat de Si (111) dans une gamme de température de 430-490°C. On remarque que ces températures sont considérablement plus basses que l'eutectique Al-Si. Il est probable que l'aluminium soit sous forme solide lors de la croissance, ce qui implique que la croissance peut être décrite

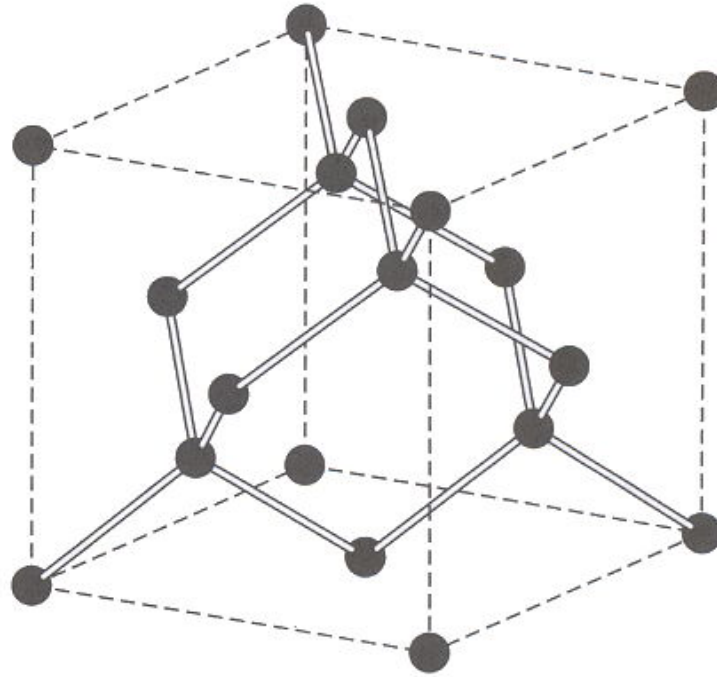


Figure 1.24 – Structure cristalline du silicium de type diamant.

par un mécanisme VSS. Contrairement à l'emploi de l'or comme catalyseur, les fils catalysés par l'aluminium ont tendance à être coniques [190].

1.3.4 Morphologie et structure des nanofils de silicium

1.3.4.1 Structure cristalline du silicium

La connaissance de la structure cristallographique est une étape importante pour l'étude de la croissance cristalline d'un matériau. Le silicium cristallise selon une structure de type diamant (structure cubique face centrée avec sites tétraédriques occupés) comme présenté sur la figure 1.24. La structure est relativement vide étant donné que le taux de remplissage est de seulement 46 % par rapport à celui d'une structure compacte. Les plans les plus denses sont les plans orientés selon l'axe $\langle 111 \rangle$.

1.3.4.2 Direction de croissance et orientation des nanofils

Plusieurs études ont montré que la direction de croissance des nanofils préparés par le procédé VLS dépend du diamètre du nanofil. Les nanofils les plus fins (entre 3 et 10 nm) vont avoir tendance à pousser selon l'axe $\langle 100 \rangle$ alors que les fils ayant des diamètres supérieurs à 20 nm de diamètre vont être plutôt orientés selon l'axe $\langle 111 \rangle$ [191, 192].

Les orientations préférentielles observées pour la croissance peuvent être expliquées en terme d'énergie interfaciale entre l'alliage catalytique liquide et le nanofil de Si solide et en terme d'énergie de surface du nanofil de Si. De nombreuses études ont montré que la croissance a lieu

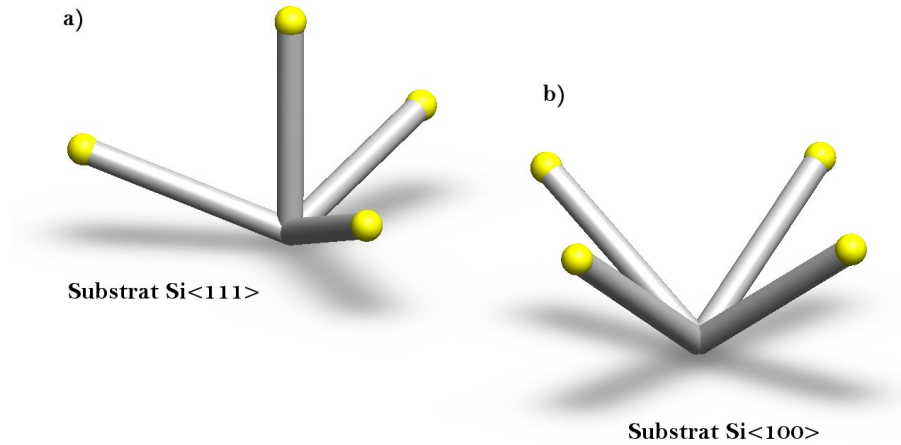


Figure 1.25 – Orientation de la croissance de nanofils de Si selon l'axe $\langle 111 \rangle$ sur (a) un substrat de silicium orienté (111) et (b) sur un substrat de silicium orienté (100). (a) l'angle entre la verticale et les fils inclinés est de 70° , (b) l'angle entre la verticale et les fils inclinés est de 54° .

préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$. Dans ce cas, l'axe de croissance est généralement déterminé par la formation d'une interface solide/liquide de plus faible énergie qui est parallèle à un simple plan (111).

La plupart des nanofils étudiés par la suite présentent des diamètres supérieurs à 20 nm. Pour cette raison, nous faisons l'hypothèse que la majeure partie des nanofils synthétisés poussent selon la direction $\langle 111 \rangle$.

L'épitaxie correspond à un accord entre la maille cristallographique du cristal que l'on fait croître et la maille cristallographique du substrat. Le matériau obtenu présentera ainsi une structure monocristalline, de même orientation que le substrat initial. Ainsi on parle d'homo-épitaxie lorsque film et substrat sont de même nature, ce qui est notre cas.

S'il y a croissance par épitaxie, la direction cristallographique de croissance du nanofil dépendra de l'orientation cristallographique du substrat. La direction de croissance majoritaire mise en évidence dans la littérature est la direction $\langle 111 \rangle$. Cette direction possède plusieurs variants thermodynamiquement équivalents. Quand un substrat $\langle 111 \rangle$ est employé, un nanofil qui pousse en épitaxie sur ce substrat aura quatre voies de croissance possible : une verticale et trois inclinées par rapport au substrat. Avec une vue de dessus, les voies de croissance inclinées forment un angle de 120° entre elles. Observées en coupe, l'angle entre le variant vertical et les variants inclinés est de 70° [193]. La figure 1.25 donne une représentation schématique de la croissance selon une direction $\langle 111 \rangle$ sur un substrat orienté (100) et (111). Le substrat orienté (100) est le substrat classiquement utilisé en microélectronique et au laboratoire. Cependant, la croissance sur substrat (100) ne possède pas de variant vertical alors que la croissance sur substrat (111) en possède un. Pour cette raison, nous utiliserons dans notre étude des substrats de Si orientés (111).

L'épitaxie entre un nanofil et son substrat ont été observés grâce à une coupe mince vue au

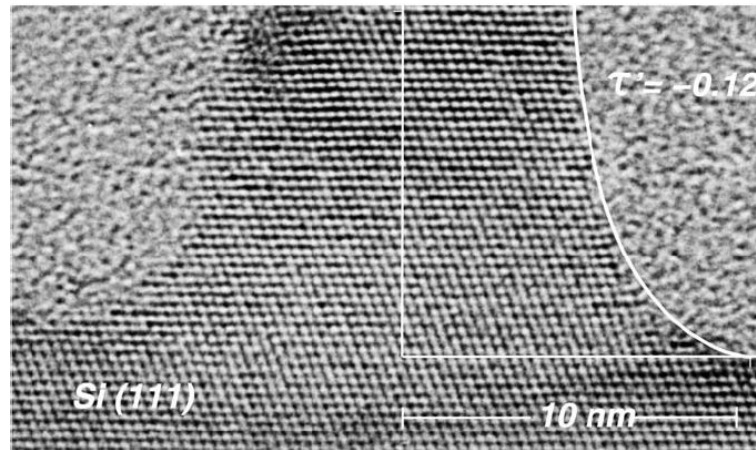


Figure 1.26 – Cliché MET-HR d'un nanofil de Si en épitaxie sur un substrat de Si vu en coupe [194].

MET haute résolution [194]. La concordance cristallographique est nettement visible sur le cliché MET de la figure 1.26.

Les nanofils peuvent comporter des défauts cristallins au sein de leur structure. Cet aspect sera abordé plus en détail dans le chapitre III.

1.3.4.3 La morphologie des nanofils

Nous avons déjà vu la richesse des morphologies rencontrées pour les nanofils quelles que soient leurs natures. Pour des nanofils de même nature, ici de Si, plusieurs morphologies sont observées par les différentes équipes réalisant de la croissance :

- des nanofils rectilignes de quelques dizaines de microns de long,
- des nanofils rectilignes mais qui auront tendance à s'incurver en raison de leur longueur de plus de $50 \mu\text{m}$ environ,
- des nanofils coniques de quelques microns de longueur,
- des nanofils avec un ou plusieurs changements de direction ou coudes (kink) [160].

L'aspect extérieur de la surface des nanofils peut également varier :

- d'un aspect lisse à un aspect rugueux,
- d'un aspect cylindrique à un aspect facetté.

1.3.5 Les gaz précurseurs

La croissance de nanofils de silicium par CVD nécessite l'emploi d'un gaz précurseur de silicium tel que : le silane (SiH_4), le disilane (Si_2H_6), le tétrachlorosilane (SiCl_4), le dichlorosilane (DCS ou SiH_2Cl_2) ou bien aussi un mélange de silane et d'acide chlorhydrique (HCl). Une grande partie des synthèses de nanofils de silicium sont faites à partir de silane, SiH_4 . Nous aborderons ici l'effet des différents précurseurs gazeux sur la croissance des fils d'après les données de la

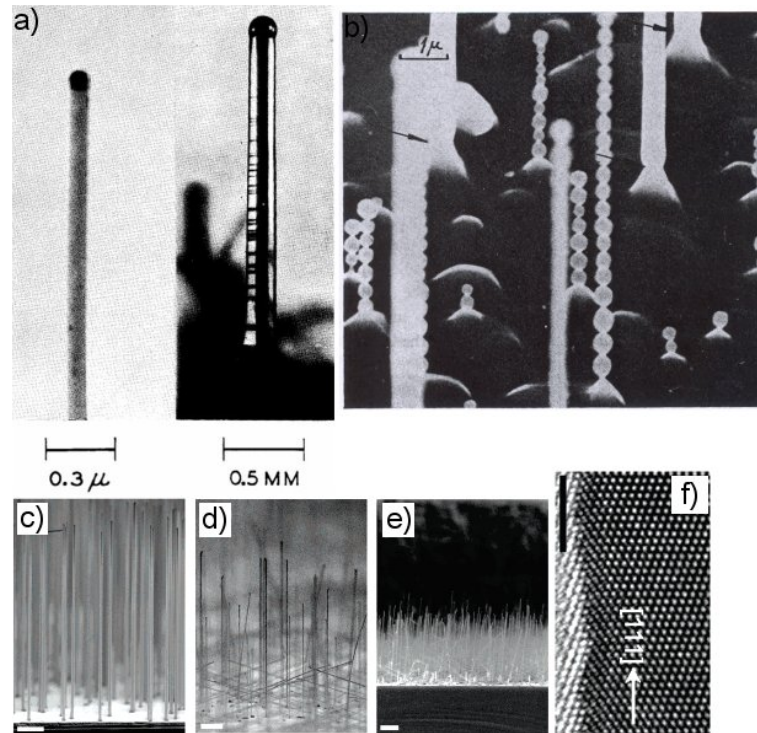


Figure 1.27 – Croissance à partir de SiCl_4 : images MET (a) et MEB (b) de whiskers de Si sans et avec oscillations [57, 195]. Images MEB en coupe (c-e) et MET (f) de nanofils de Si [196].

littérature.

1.3.5.1 Synthèse à partir de tétrachlorosilane (SiCl_4)

Les premiers nanofils de silicium ont été mis en évidence par l'équipe de Wagner et Ellis en 1964 à partir d'un mélange de SiCl_4 et de H_2 [57]. Une seconde synthèse de nanofils à partir de SiCl_4 a été réalisée en 1973. C'est à l'issue de ces synthèses que le mécanisme vapeur-liquide-solide a été proposé pour expliquer la croissance des nanofils [195]. Le tétrachlorosilane étant un précurseur liquide, un bullage du gaz vecteur est nécessaire afin de véhiculer les gouttelettes en phase gazeuse. Le tétrachlorosilane étant peu réactif, les synthèses sont effectuées à plus haute température qu'avec le silane. Ces premiers nanofils étaient de taille micrométrique avec des diamètres de plus de 500 nm. Par la suite, l'épaisseur du film d'or a été diminué à 5 nm ce qui a permis d'obtenir des films de 30-40 nm [196, 197]. Il a également été observé des oscillations de diamètre pour ces fils, spécificité que l'on ne retrouvera pas dans les croissances suivantes. Ces oscillations ont été attribuées à une instabilité qui dépend en partie du rapport Cl/H et de la température. L'instabilité apparaît avec des rapports élevés de Cl/H et des températures supérieures à 1020°C [195]. Deux autres croissances ont montré que les nanofils droits pour des températures plus faibles de 900°C [169] et de 1000°C [197], peuvent avoir tendance à s'incurver s'ils sont longs. Pour résumer, ces croissances montrent un changement de morphologie (oscillations, courbures) pour les fils synthétisés à 1000°C et plus, et pour des rapports Cl/H élevés

(Cl/H=1,5.10⁻²). Les images de ces croissances sont regroupées dans la figure 1.27. Une des croissances a mené à l'observation de nanofils très fins de 10 nm de diamètre [169]. Une croissance localisée a été réalisée et a permis la fabrication de diodes à nanofils de silicium [198]. La croissance avec le tétrachlorosilane et un catalyseur de nickel a également été rapportée [169,199]. Comme le dichlorosilane, le tétrachlorosilane forme du HCl comme sous-produit de réaction. Le rôle du HCl n'a été évoqué qu'une seule fois parmi les croissances à partir de tétrachlorosilane, pour une croissance supérieure à 800°C. Dans ce cas, il est dit que l'acide chlorhydrique agit en tant qu'élément gravant. Cependant, la gravure n'est pas observée sur les fils mais seulement sur le substrat. Cet unique résultat ne permet pas de statuer sur l'influence du HCl.

Avec du tétrachlorosilane comme gaz précurseur, les températures de croissance sont supérieures à 800°C et vont jusqu'à 1250°C. Les nanofils obtenus sont issus de croissance sur substrat nettoyé *i.e.* sans silice native. Ils sont perpendiculaires au substrat et ont une base propre qui serait due à l'action du HCl, sous-produit de la réaction, pendant la croissance. Les quatre variants de croissance sur substrat <111> sont retrouvés.

1.3.5.2 Synthèse à partir de disilane (Si₂H₆)

Du fait de la grande réactivité du disilane, les croissances à partir de disilane sont effectuées dans des gammes de température plus basses (450-600°C) que celles du tétrachlorosilane. Une étude de la croissance de nanofils sous une atmosphère ultravide a été menée [200–202]. Malgré des différences avec les croissances plus courantes effectuées à pression plus élevée, ces synthèses ont apporté des réponses sur les capacités de diffusion de l'or et sur l'influence de l'apport d'oxygène pendant la réaction. La figure 1.28 présente les nanofils synthétisés à partir de Si₂H₆. Récemment, il a été réalisé une synthèse à basse température (350°C) utilisant le disilane car sa décomposition est possible à faibles température (350-400°C). Réaliser les croissances à 350°C présente l'avantage d'éviter la coalescence des gouttes d'or et, donc, de synthétiser des nanofils fins (8 ± 5 nm) [203].

1.3.5.3 Synthèse à partir de dichlorosilane (SiH₂Cl₂)

La croissance de nanofils de silicium à partir de DCS n'est mentionnée qu'une seule fois dans la littérature [188]. Le catalyseur employé n'est pas l'or mais le TiSi₂ qui est également utilisé pour la première fois comme catalyseur de nanofils. Malgré un mécanisme de croissance différent de celui des nanofils de silicium réalisés à partir d'or et de silane (l'eutectique Titane-Silicium est à 1330°C), les croissances faites à partir de TiSi₂ avec du DCS et du silane peuvent donner lieu à quelques comparaisons. A 640°C, le comportement est le même à partir du SiH₄ et du SiH₂Cl₂. Chacun des gaz, SiH₄ et DCS, possède deux régimes cinétiques, seule diffère la température de transition entre ces deux régimes. Pour le silane, la transition est proche de 800°C et pour le DCS, elle est vers 1000°C. Des croissances réalisées à 920°C donnent des résultats bien différents d'un gaz à l'autre. Avec le silane, la croissance des fils et la croissance de la couche de silicium

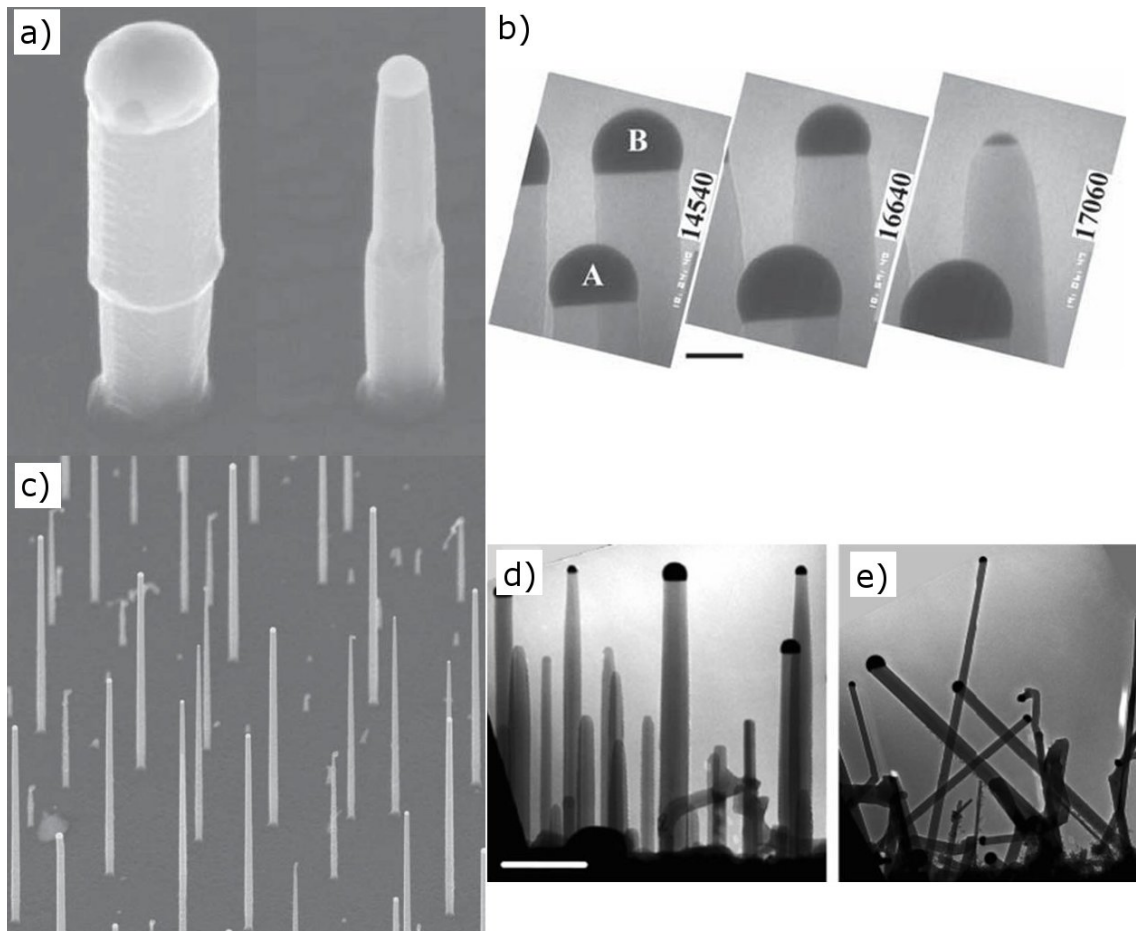


Figure 1.28 – Croissance sous ultraviolette à partir de disilane. (a) Changement de taille des gouttes pendant la croissance. (b) Disparition d'une goutte pendant la croissance. (c) Croissance résultante. Croissance (d) sans et (e) avec ajout d'oxygène vue en coupe [200–202].

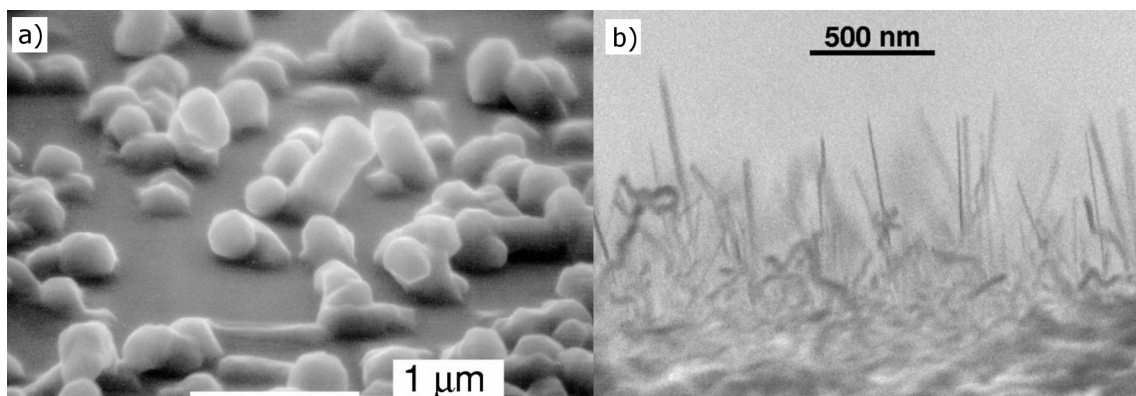


Figure 1.29 – Nanofils de silicium à partir de a) DCS obtenus à 920°C et b) de SiH_4 obtenus à 670°C avec un catalyseur de TiSi_2 (vue en coupe) [188].

sont rapides. On obtient des nanofils longs comme sur l'image b) de la figure 1.29. Alors qu'avec le DCS, la croissance des fils est bien plus lente et, malgré un dépôt non catalytique lui aussi plus lent qu'avec le silane, les nanofils se retrouvent tout de même entourés par la couche catalytique de silicium (cf. image a de la figure 1.29).

Afin de tenter d'expliquer la présence de la couche non catalytique de silicium ainsi que la différence de réactivité des deux gaz, il est utile de se pencher sur le comportement du silane et du DCS utilisés en tant que précurseurs pour la croissance d'une pleine couche de silicium. Le dépôt non catalytique de silicium est favorisé pour le silane par rapport au DCS pour deux raisons. La première est que l'énergie d'activation pour créer une couche de silicium à partir de silane est de $41,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (174 kJ.mol^{-1}) [204] alors qu'à partir de DCS, elle est d'environ 57 kcal.mol^{-1} (239 kJ.mol^{-1}) [205]. Le silane est plus réactif que le dichlorosilane, donc le dépôt de silicium sera plus rapide avec le silane pour une même température de réaction. La seconde raison est que le DCS apporte du chlore qui aura deux effets. D'une part, à haute température et haute pression, l'acide chlorhydrique va graver le silicium qu'il soit de la pleine couche ou des nanofils. D'autre part, à pression réduite et pour un fort rapport Cl/H, le chlore va à la fois retenir le silicium en phase gazeuse sous les formes Si-Cl ou Si-Cl-H et ainsi freiner, voire éviter, le dépôt de silicium mais aussi se fixer à la surface du substrat, diminuant le nombre de sites de nucléation possibles pour le dépôt de silicium [204].

Pour en revenir aux fils, avec du silane, la croissance catalytique domine ce qui donne des fils de 2 à 3 μm alors qu'avec le DCS, les croissances catalytique et non catalytique sont équivalentes ce qui donne des fils courts et de diamètres de plusieurs centaines de nanomètres en raison de la croissance radiale de silicium [188].

La sélectivité du SiH_2Cl_2 observée lors de la croissance de couches minces n'est pas retrouvée en croissance de nanofils. Cependant, la présence de HCl comme sous-produit de la réaction permet de freiner le développement de la couche de silicium non catalytique à haute température dans le cas d'une croissance de fils catalysée par des îlots de TiSi_2 . A ce jour, il n'a pas été relaté de croissance de nanofils de silicium par la méthode vapeur-liquide-solide à partir de SiH_2Cl_2 .

1.3.5.4 Synthèse à partir d'un mélange de silane (SiH_4) et d'acide chlorhydrique (HCl)

Plusieurs synthèses utilisant un mélange de silane et d'acide chlorhydrique comme précurseurs gazeux ont été réalisées [206–209], pour autant il n'a pas été mis en évidence un effet évident de l'acide chlorhydrique. Au sein d'une seule équipe, il a été constaté qu'en augmentant le ratio de Cl/Si de 2 à 6, le diamètre moyen diminue de 100 nm à 35 nm [208]. La figure 1.30 présente les nanofils réalisés avec HCl dans un template (a), en pontage (b) et en pleine couche (a et c). Il est à noter que ce mélange SiH_4 -HCl est employé aussi pour de la croissance de nanofils dopés p

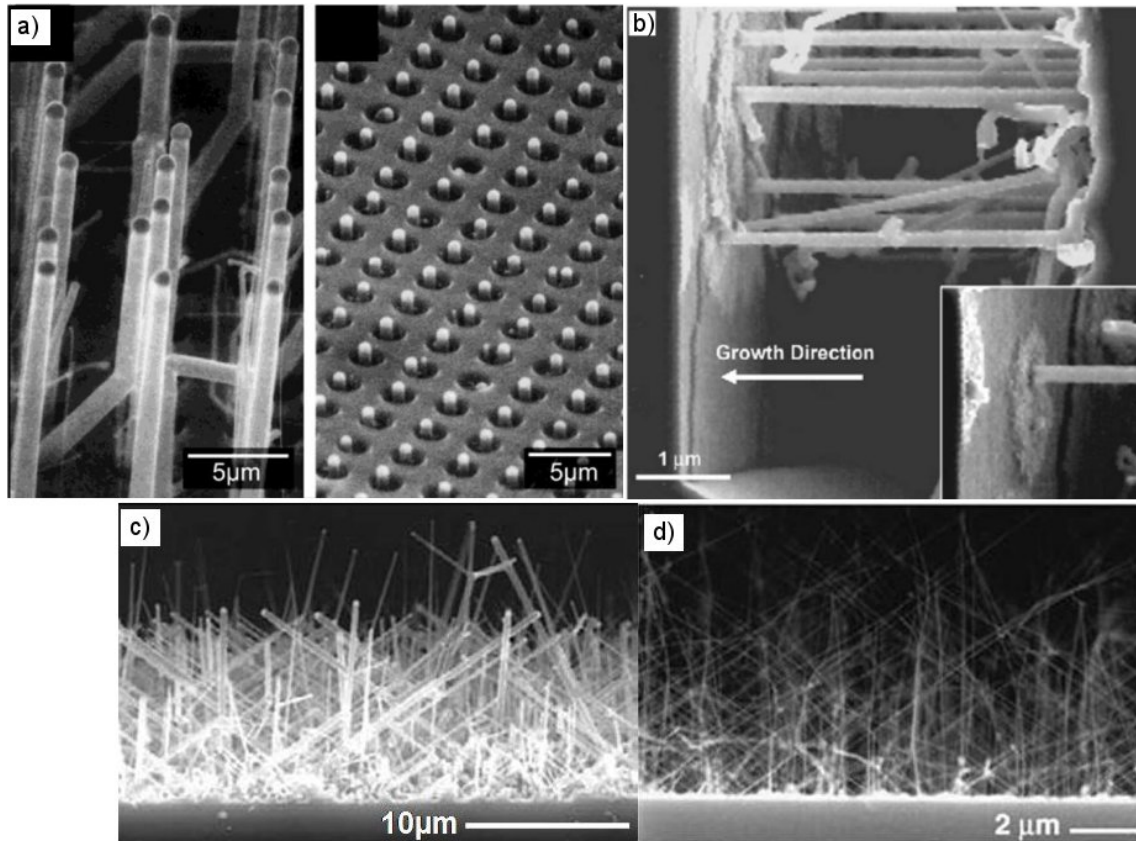


Figure 1.30 – Croissance à partir d'un mélange SiH_4 et HCl . (a) Nanofils obtenus à 800°C en forêt simple et intégrée dans un dispositif de trous [206]. (b) Nanofils pontés vus en coupe entre deux tranchées orientées $\langle 111 \rangle$ [207]. (c) Nanofils faits à 670°C à partir d'un film de 5 nm d'or et (d) à 680°C à partir de 1 nm d'or vus en coupe [208].

au bore et donne des fils rectilignes [208,209].

1.3.5.5 Synthèse à partir de silane (SiH_4)

Le trio "silane" comme gaz précurseur, "or" comme catalyseur et "silicium" comme substrat est le plus utilisé pour la croissance de nanofils de silicium. Il est très largement décrit dans la littérature [163, 167, 191, 193, 197, 210] et il sert de référence pour les croissances avec d'autres gaz précurseurs. La figure 1.31 présente quelques nanofils synthétisés à partir de silane. La température de l'eutectique Au/Si est faible (363°C) ce qui permet une température de croissance relativement faible et donne des nanofils plus fins en évitant la diffusion et la coalescence des particules d'or. D'après des études expérimentales, les nanofils de Si faits à partir de SiH_4 peuvent aller jusqu'à 10 nm de diamètre alors que ceux à partir de SiCl_4 ne sont pas inférieurs à 50-100 nm [195]. Cependant, comparé au SiCl_4 , le SiH_4 est plus cher et présente plus de risques dont celui d'être spontanément inflammable à l'air. Il a été démontré qu'en diminuant la pression partielle de silane, le nombre de défauts morphologiques tels que les changements de direction

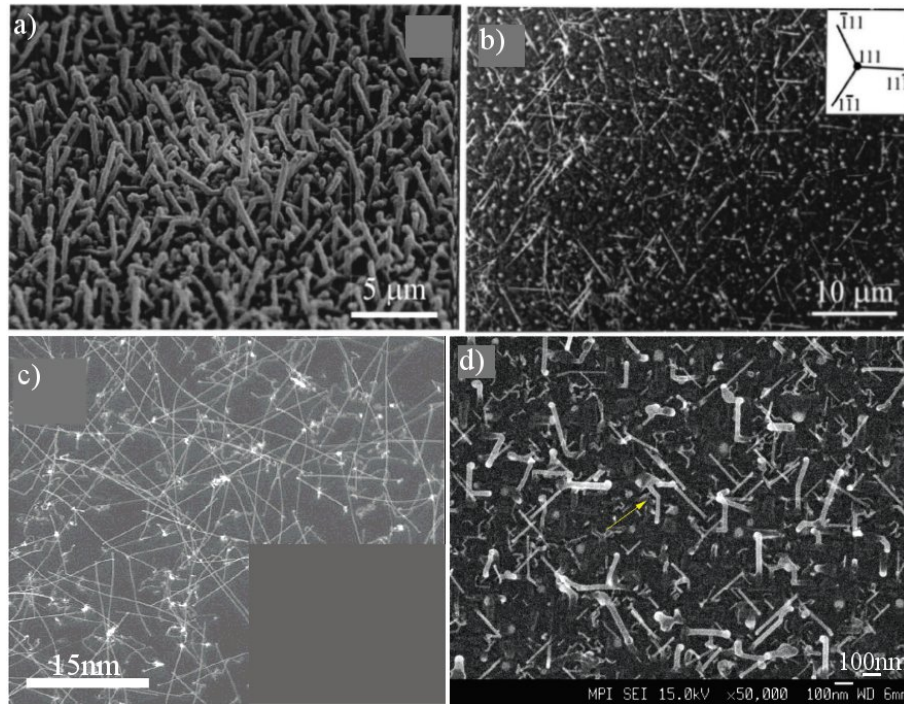


Figure 1.31 – Croissance à partir de SiH_4 : a) sur un substrat Si (100) avec une couche d'oxyde thermique vue en biais [193], b) sur un substrat Si (111) [193], c) sur un substrat Si (100) [210] et d) également sur un substrat Si (100) [191] vues en coupe b-d).

sont réduits alors que le diamètre des fils augmente.

L'influence du type de gaz sur le diamètre des nanofils est surtout fonction de la température nécessaire à ce gaz pour se dissocier et pour donner des nanofils. Plus celle-ci est élevée, plus le diamètre sera gros. La taille de la particule catalytique et, par conséquent, le diamètre du nanofil, restent très fortement liés à l'épaisseur du film d'or ou à la taille des plots. L'influence du HCl n'est pas encore clairement interprétée, certains articles évoquent un effet sur la base du nanofil ou sur le diamètre des fils selon le ratio Cl/Si alors que d'autres qui l'emploient n'en retirent aucune conclusion.

Les informations extraites des articles de la littérature traitant de la croissance de nanofils à partir de différents précurseurs gazeux sont regroupées en annexe A dans le tableau A.1.

1.3.6 Le dopage des nanofils et les gaz dopants

Le dopage, qui rend les nanofils conducteurs, est essentiel pour intégrer les nanofils dans tout un ensemble de systèmes tels que les transistors à effet de champ (FET : field effect transistor), les biocapteurs, les mémoires, les cellules solaires, les thermoéléments... Afin de développer ces objets, deux étapes sont nécessaires : une étape de synthèse où il s'agit de faire croître et de doper les nanofils, puis une étape de caractérisation où il faut pouvoir quantifier le dopage obtenu à l'intérieur des fils. Pour les nanofils de silicium, les dopants classiquement utilisés sont le bore et parfois l'aluminium pour le dopage p et le phosphore pour le dopage n [42]. Le dopage le plus réalisé et étudié est le dopage p avec du diborane comme précurseur. L'étude du dopage n à partir de phosphine est moins citée dans la littérature.

Le dopage d'un fil est obtenu par ajout d'atomes dopants dans le réacteur pendant la croissance. Cet ajout peut être réalisé par deux techniques qui sont :

- l'injection de gaz dopant, type diborane ou phosphine, en même temps que le silane. Cette technique est utilisée dans les réacteurs de CVD thermique et ne nécessite pas l'installation d'appareil supplémentaire dans la chambre du réacteur,
- le dépôt assisté par laser où le laser vient pulvériser une cible contenant du dopant, par exemple du phosphore [42]. Dans ce cas, il est nécessaire de disposer d'une cible et d'un système laser à l'intérieur du réacteur.

Nous nous intéressons par la suite seulement à l'injection de gaz dopants, qui correspond au système que nous possédons au laboratoire, tels que diborane pour le type p et phosphine pour le type n.

1.3.6.1 Le dopage p

Le diborane, gaz majoritairement utilisé pour le dopage au bore, est injecté en même temps que le silane, gaz précurseur du silicium. Le triméthylbore (TMB) a également été employé comme gaz dopant pour synthétiser des nanofils dopés p.

Selon les conditions expérimentales, les morphologies des fils obtenus diffèrent. Ils peuvent être en forme de cônes [212] ou conserver une forme rectiligne [214], [211].

Les nanofils rectilignes peuvent posséder deux structures cristallines : soit être entièrement cristallins avec éventuellement une couche fine d'oxyde de quelques nanomètres sur leur surface, soit posséder une structure coeur-coquille avec un coeur de Si cristallin et une coquille de Si amorphe [215], [211]. Dans le cas où ils sont entièrement cristallins, les nanofils ont la même structure que les nanofils de silicium non dopés. La figure 1.32 a) et b) présente un tapis de fils dopés p avec du B_2H_6 et le cliché MET d'un nanofil rectiligne monocristallin où la couche d'oxyde de surface est visible.

La structure dite coeur-coquille correspond à un nanofil cristallin en son centre, recouvert d'une épaisse couche de silicium amorphe égale tout le long du fil, pour que celui-ci conserve une mor-

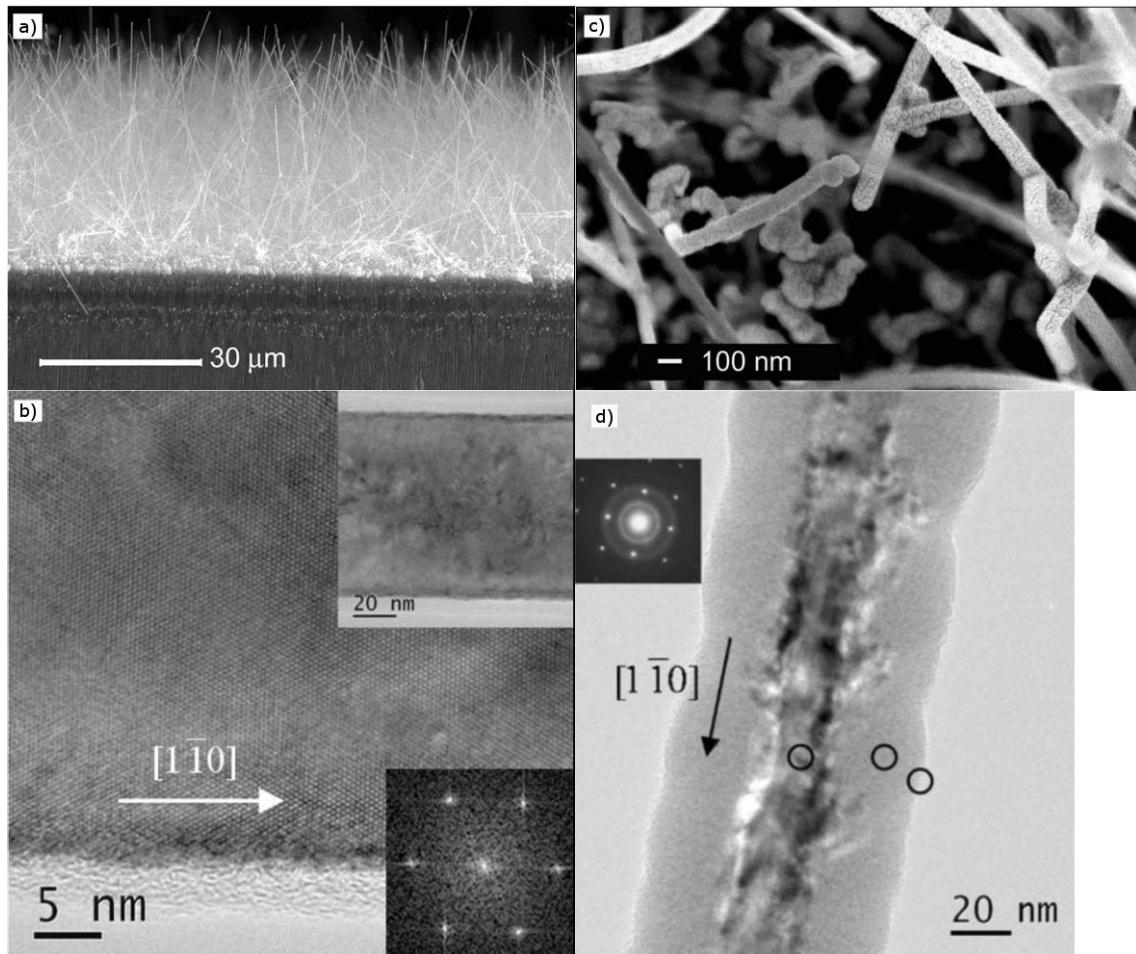


Figure 1.32 – Images MEB en coupe a) et MET b) de nanofils cristallins de Si dopés p avec B_2H_6 et [211] et images MEB c) et MET d) de nanofils coeurs-coquilles de Si dopés p avec B_2H_6 [211].

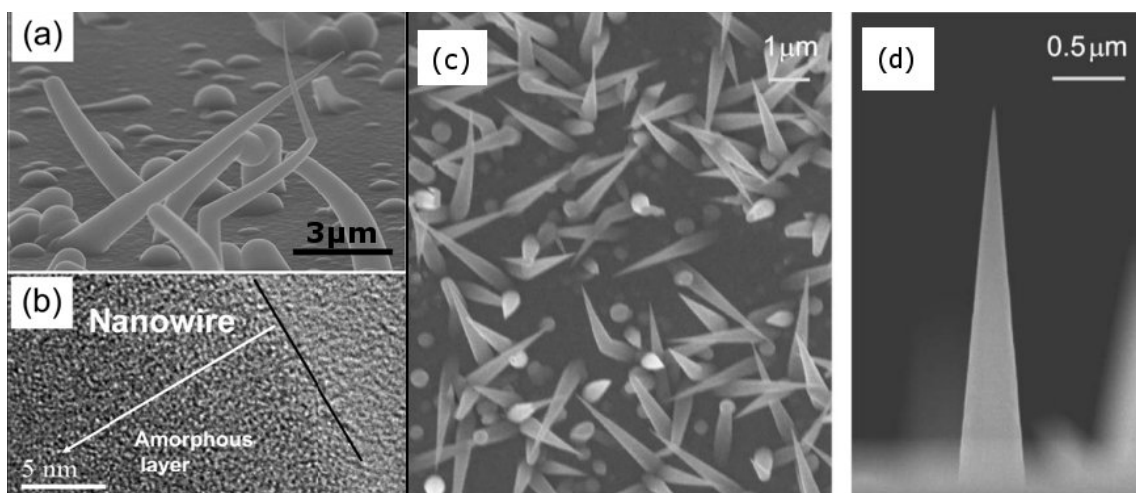


Figure 1.33 – Images MEB a) et MET b) de nanofils coniques de Si dopés p avec B_2H_6 [212] et images MEB c) et MET d) de nanofils coniques de Ge dopés p avec B_2H_6 [213]. Le dépôt de Si amorphe a été mis en évidence MET (b).

phologie rectiligne. Ces nanofils coeur-coquille sont obtenus à partir d'un dopage relativement élevé ($B/Si = 1,4 \cdot 10^{-2}$) et sont bien plus courts que les fils non-dopés et faiblement dopés. Au bout de ces nanofils, la goutte est absente et des nanoparticules d'or sont retrouvées sur les bords. Le dépôt de silicium amorphe sur les bords est présent sur toute la longueur des nanofils. La majeure partie du dépôt se forme après arrêt de la croissance ce qui donne la couche régulière sur les nanofils. La figure 1.32 c) et d) présente l'image MEB de nanofils coeur-coquille et l'image MET de la structure d'un des fils où le coeur et la coquille sont nettement visibles.

Le nanofil conique, quant à lui, possède une structure coeur-coquille avec une couche amorphe irrégulière comme présenté dans la figure 1.33. Cette couche amorphe est plus épaisse au pied du nanofil qu'au sommet. Elle provient d'un dépôt non catalytique qui a lieu au cours de la croissance. Ces nanofils sont synthétisés pour des dopages élevés donc avec une forte quantité de bore injectée qui va influencer sur la rapidité du dépôt de silicium sur les bords des nanofils. Et comme le bas du fil est créé en premier pendant la croissance, il sera recouvert par une couche de dépôt plus épaisse que le haut du fil formé par la suite. Les nanofils coeur-coquille rectilignes ou coniques possèdent aussi une fine couche d'oxyde de silicium de quelques nanomètres à leur surface comme les nanofils cristallins. A noter que la croissance de nanofils de silicium non-dopés en forme de cônes est peu commune [216] [217]. Elle est plus courante pour les nanofils dopés p au B_2H_6 , elle a été rapportée pour des nanofils de silicium [212] et pour des nanofils de germanium [213].

Le diborane a un effet sur la dissociation de la molécule de silane. La réaction de dépôt du silicium va être catalysée par le diborane présent dans le mélange gazeux. L'énergie de dissociation du silane passe de 56,9 kcal/mole (238 kJ/mole) sans diborane à 20 kcal/mole (84 kJ/mole) lorsque du diborane est injecté [218], [219], [220]. Ce phénomène entraîne un dépôt de silicium non catalytique sur tout l'échantillon et en particulier sur les bords des nanofils. Il en résulte la formation de nanofils de forme conique avec une couche extérieure de silicium amorphe et un coeur de silicium cristallin [212].

L'autre précurseur gazeux employé est le TMB, triméthylbore ou $B(CH_3)_3$. Le TMB permet l'obtention de couches minces d'une bonne cristallinité et de nanofils entièrement cristallins [221], [222]. Les fils réalisés à partir de TMB sont, pour la plupart, monocristallins voire bicristallins avec une fine couche d'oxyde sur leur surface de quelques nanomètres et ce, quelle que soit la quantité de bore injectée [222]. Contrairement aux fils réalisés à partir de B_2H_6 qui, lorsque la quantité de bore injectée est élevée, possèdent une structure dite coeur-coquille. Les nanofils synthétisés à partir de diborane et de TMB possèdent des structures cristallines différentes liées à la stabilité thermique et à la réactivité de ces deux gaz dopants avec le silane. La dissociation de la liaison B-C est d'environ 87 kcal/mol, supérieure à celle du diborane. Ainsi, le TMB est plus stable thermiquement que le diborane : il ne se dissocie pas dans le mélange gazeux et n'entraîne pas la formation d'un dépôt de silicium supplémentaire ce qui évite la formation de nanofils coniques.

Les informations extraites des articles de la littérature traitant de la croissance de nanofils dopés p avec du diborane ou du TMB sont regroupées en annexe A dans le tableau A.2.

1.3.6.2 Le dopage n

Peu d'études ont été menées sur la croissance de nanofils de type n bien que les structures avec jonction n-p soient importantes pour un certain nombre d'applications.

Il a été d'abord réalisé la croissance de nanofils de type n avec l'ajout de phosphore à partir d'une cible d'Au-P pulvérisée avec un laser [42]. Par la suite, le dopage n a été réalisé avec l'élément phosphore mais à partir d'un précurseur gazeux, la phosphine PH_3 . Les nanofils obtenus sont rectilignes avec un fin dépôt de silice sur les bords qui est visible sur tous les fils de la figure 1.34. Ils possèdent une rugosité légèrement supérieure aux nanofils non dopés ou dopés p. L'absence de dépôt radial permet de supposer que le phosphore s'insère dans la goutte de catalyseur en même temps que le silicium et mène à une présence homogène des atomes de dopant dans le nanofil [45]. La plupart des nanofils sont monocristallins quelle que soit la variation du ratio P/Si (voir figure 1.34). Leur direction de croissance est souvent $\langle 111 \rangle$ et quelquefois $\langle 112 \rangle$. Ils peuvent contenir une macule qui sépare le nanofil en deux dans le sens de la longueur [223]. La croissance de nanofils de germanium dopés PH_3 est également réalisable et donne des fils rectilignes [224].

Les informations extraites des articles de la littérature traitant de la croissance de nanofils dopés n avec de la phosphine sont regroupées en annexe A dans le tableau A.3.

1.3.6.3 Quantification du dopage et propriétés électriques

L'étude des propriétés électriques des nanofils est impérative pour permettre leur intégration dans des dispositifs nanoélectroniques, photovoltaïques ou bien encore thermoélectriques. Deux voies d'analyse sont, aujourd'hui, explorées : d'une part, la quantification des éléments dopants dans les nanofils, d'autre part, les mesures électriques directes sur les nanofils.

La quantification du dopage dans les nanofils n'est pas une analyse aisée à réaliser. Selon les systèmes de mesure, elle sera réalisée sur un tapis de nanofils encore sur son substrat ou bien sur des nanofils décrochés et rapportés sur une autre surface.

Les techniques d'analyse réalisées sur les tapis de nanofils sont les suivantes :

- la Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires, SIMS, qui permet de quantifier le taux de dopage sur les nanofils de silicium en abrasant la surface [223]. C'est une technique courante pour quantifier le dopage dans les couches minces et qui est utilisée avec les nanofils depuis peu,
- la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) qui permet la détection et l'analyse de tous les éléments du tableau périodique, excepté l'hélium et l'hydrogène. Ainsi, le bore a pu être

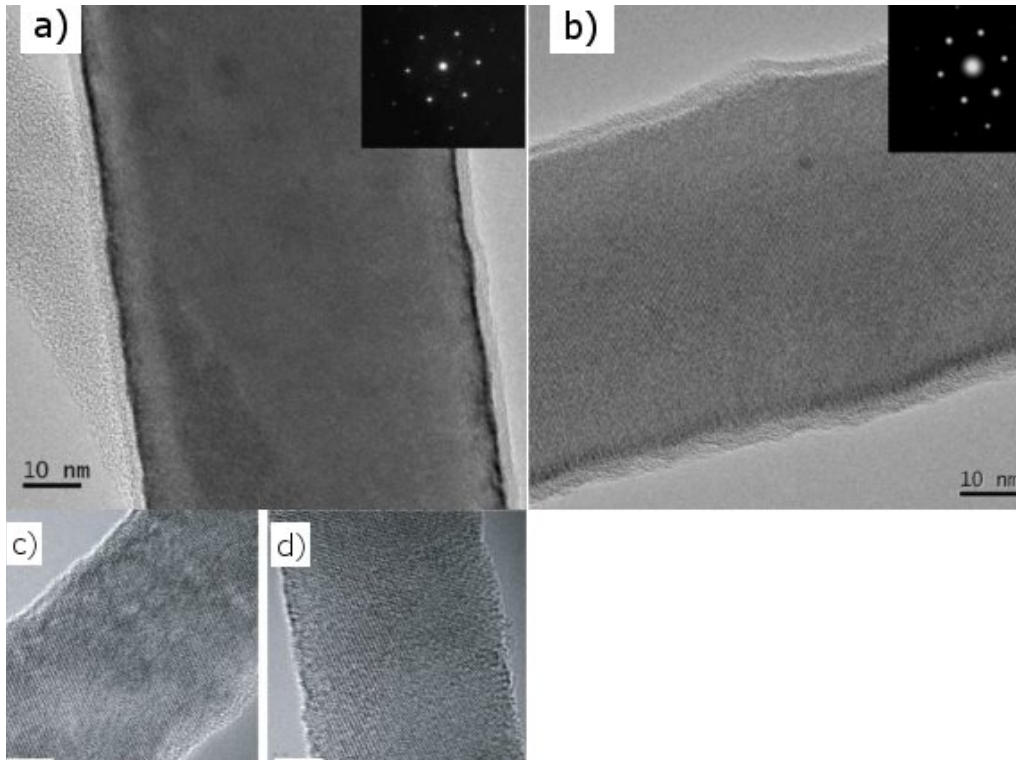


Figure 1.34 – Images MET de nanofils dopés n avec PH_3 : a) avec $\text{P}/\text{Si} = 2.10^{-5}$ et c) 2.10^{-3} [223] ; et b) et d) des deux extrémités d'un même nanofil dopé n [45].

détecté et quantifié [212,226].

Les techniques d'analyse réalisées sur des nanofils rapportés sont les suivantes :

- l'EDS en STEM. Étant donné les faibles concentrations, la détection est relativement difficile en raison de la limite de détection de l'appareil. Ainsi, le phosphore est détecté par intermittence et le bore n'est pas détecté car l'EDS est limité dans la détection d'éléments légers [227] ;
- la spectroscopie Raman [228–230] ;
- la photoluminescence [229] ;
- la sonde atomique tomographique [231].

Toutefois, en spectroscopie Raman et photoluminescence, les spectres obtenus dans la littérature sont complexes à exploiter car ils traduisent la contribution à de nombreux effets conjugués (effet de taille : confinement des phonons, effet du dopage). A noter que le MET conventionnel n'a pas une sensibilité suffisante pour mettre en évidence le dopant dans le nanofil.

Les mesures électriques sont réalisées soit sur un nanofil individuel soit sur un tapis de nanofils. Dans le cas du fil individuel, il faut maîtriser la manipulation, l'alignement, la prise de contact et la mesure. Le résultat est, cependant, corrélable plus facilement à la structure du nanofil. Les dispositifs de mesure présentent classiquement soit deux contacts [42,232] soit quatre contacts [222]. Les mesures avec quatre contacts permettent de s'affranchir des résistances de contact entre le

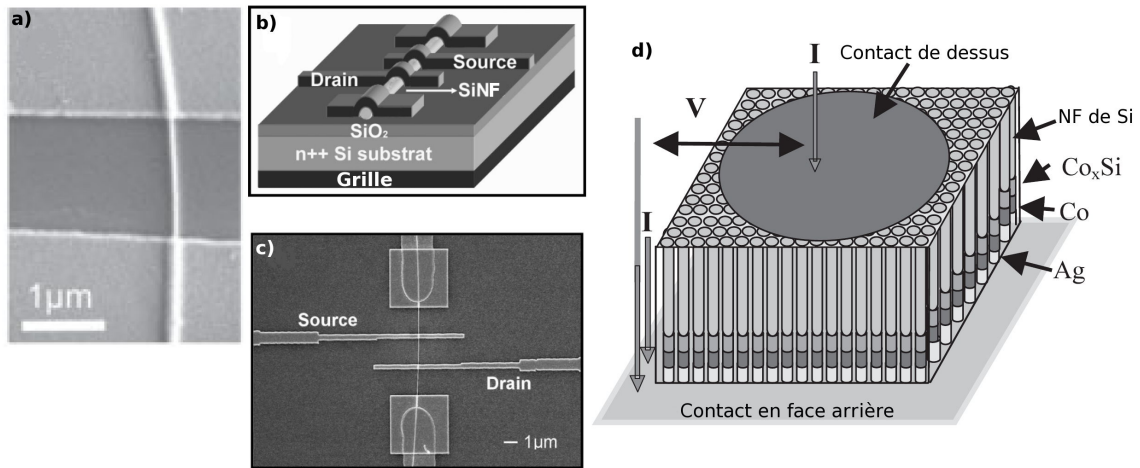


Figure 1.35 – Dispositifs de mesures électriques : a) système à deux contacts pour un nanofil individuel [45], b-c) système à quatre contacts pour un nanofil individuel en b) un schéma 3D simplifié et c) l'image MEB du dispositif [223], d) exemple de système pour un tapis de nanofils [225].

nanofil et les électrodes. Dans le cas du tapis de nanofils, cela permet de connaître le comportement global de plusieurs nanofils. Néanmoins, il est plus difficile de remonter aux propriétés du nanofil individuel, du fait de l'ensemble de nanofils mesurés possède des formes et des diamètres variés. La figure 1.35 présente différents exemples de dispositifs de mesures électriques. En a, b et c, sont présentés les systèmes pour nanofil individuel à deux contacts et quatre contacts. Et sur la figure 1.35d, est présenté un système réalisé sur un tapis de nanofils avec un contact en face arrière et un contact sur le dessus du tapis de nanofils.

Les nanofils dopés sont généralement caractérisés par des mesures électriques de type $I(V)$. Les caractéristiques $I(V)$ globalement observées sont de type :

- résistance en raison de la dégénérescence des états d'énergie liée à un fort dopage [223,225]. Dans le silicium massif, cela correspond à un dopage de 10^{20} at/cm³ pour le type n et de 10^{19} at/cm³ pour le type p.
- diode lorsqu'une jonction n-p est formée [44],
- transistor lorsque le courant entre la source et le drain varie en fonction de la tension de grille [44,45].

Des mesures par microscopie à force électrostatique (EFM pour Electrostatic Force Microscopy) ont été réalisées sur un nanofil reporté entre deux électrodes comportant une zone dopée p, une zone intrinsèque et une zone dopée n [49]. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la différence de dopage entre la zone dopée p et la zone dopée n ainsi que la transition entre les deux au niveau de la zone intrinsèque.

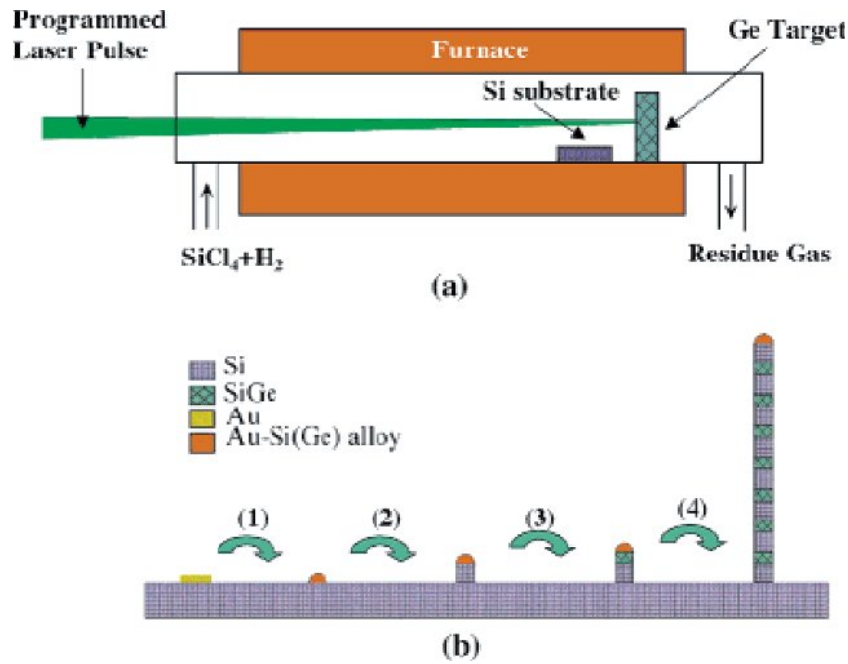


Figure 1.36 – (a) Schéma du montage expérimental et (b) du mécanisme de croissance VLS séquentiel comprenant les différentes étapes de croissance des nanofils Si/SiGe : (1) la formation de l'alliage Au-Si, (2) la croissance d'un bloc de Si pur, (3) la croissance de l'alliage SiGe quand le laser est en marche, (4) la croissance de l'hétérostructure Si/SiGe en allumant périodiquement le laser [165].

1.3.7 Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe

Le succès des circuits intégrés a été largement dû à la capacité à faire des hétérostructures avec un dopage et des interfaces contrôlés. En fait, l'interface est omniprésente dans les systèmes optoélectroniques comme les LEDs, les diodes laser et les transistors. Pour les nanostructures 1D, la capacité à réaliser des hétérostructures va être aussi très importante pour les applications comme les dispositifs thermoélectriques ou les émetteurs de lumière. Alors qu'il existe un certain nombre de techniques bien développées pour obtenir des super-réseaux en couches minces, un procédé bien établi pour réaliser des hétérostructures dans les nano-objets 1D, avec des interfaces franches, n'a été démontré que très récemment [165]. Les études précédentes se sont surtout intéressées aux systèmes homogènes. Parmi les premières études, la croissance de nanofils de Si/SiGe a été effectuée par une méthode hybride d'ablation laser et de CVD (PLA-CVD) [165].

Le procédé d'ablation laser permet la croissance du nanofil "bloc-par-bloc" avec un profil bien défini et modulé le long de l'axe du fil. Comme représenté sur le schéma de la figure 1.36, le laser permet d'exciter une cible de germanium afin de créer un mélange gazeux comportant du silicium et du germanium atomique. Ainsi, la couche obtenue est du SiGe. En réglant le laser selon des pulsations précises, le contrôle de l'épaisseur des couches est réalisé. La puissance du laser est de 10 J/cm^2 . Des nanofils monocristallins avec une structure axiale Si/SiGe de type super-réseau

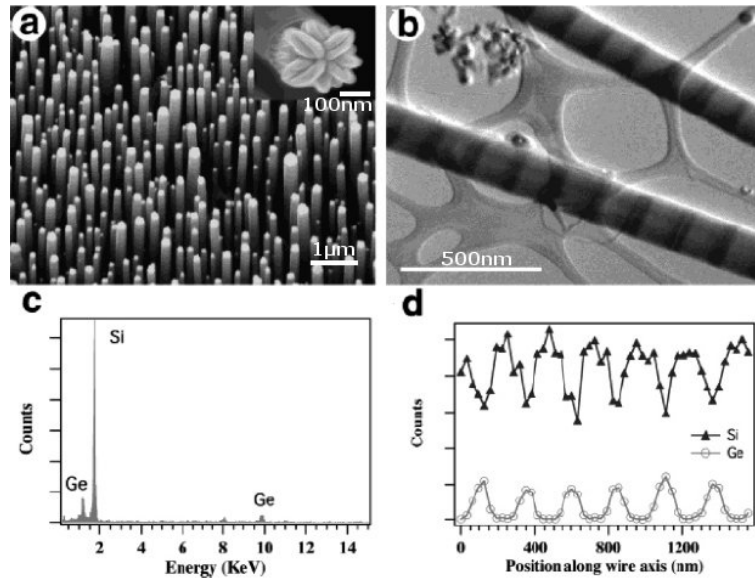


Figure 1.37 – Nanofils hétérostructurés de Si/SiGe : (a) image MEB du tapis de nanofils sur un substrat Si (111), échelle de 1 μm . (b) image STEM de deux nanofils vus en champ clair, échelle de 500 nm. (c) spectre EDS de la région riche en Ge dans un nanofil. (d) profil axial d'un signal EDS pour Si et Ge le long de l'axe du nanofil [165].

ont été synthétisés avec succès comme on peut le voir sur la figure 1.37. Cette croissance est basée sur le mécanisme VLS avec de l'or comme catalyseur, du tétrachlorosilane, SiCl_4 , comme gaz précurseur et de H_2 comme gaz vecteur. La synthèse a lieu à partir d'un substrat silicium orienté (111) recouvert d'une couche de 20 nm d'or. La température de la réaction se situe entre 850 et 950°C. La pression est d'une atmosphère et la durée des croissances est de 15 minutes. Les nanofils obtenus à partir d'une couche de 20 nm d'or ont des diamètres de 100 nm et à partir d'une couche de 1 nm d'or, des diamètres de 50 nm [165].

Très récemment, il a été réalisé des nanofils $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ avec un procédé CVD utilisant uniquement des précurseurs gazeux, donc similaire à notre procédé [233]. Il a été mis en évidence une relation entre le diamètre et les deux éléments suivants : la netteté de l'interface et la vitesse de croissance. Les nanofils hétérostructurés ont été réalisés à 500°C et 13 Torr dans un réacteur de CVD basse pression (LPCVD) sur des plaques de Si oxydées recouvertes d'un film d'or inférieur à 2 nm. Lors de la croissance, il est injecté 10 % de silane et 2 % de germane dilués dans de l'hydrogène. Chaque segment de Si ou de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ correspond à une injection de 18 secondes. Le segment de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est plus court que le segment de Si, ce qui montre que le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a une vitesse de croissance inférieure à celle du silicium (6 nm/sec pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contre 12 nm/sec pour Si pour un fil de 20 nm de diamètre). Les interfaces entre les segments ne sont pas nettes. Qu'il s'agisse de l'interface d'"attaque" du segment de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ou de l'interface "arrière", dans les deux cas, la zone de transition entre les deux segments Si et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est de l'ordre du diamètre du fil. La nécessité de restabiliser la composition du catalyseur liquide expliquerait cette interface

diffuse. Une voie possible suggérée pour diminuer l'élargissement des interfaces est l'utilisation d'un catalyseur ayant une solubilité du germanium plus faible. Les fronts d'"attaque" et les fronts "arrière" des segments de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sont paraboliques ce qui donne une forme de "capsule" au segment de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Par la suite, lorsque nous parlerons d'hétérostructures par défaut il s'agira de nanofils hétérostructurés. Lorsque nous parlerons d'hétérostructures différentes comme les super-réseaux 2D, cela sera explicitement mentionné.

1.4 Conclusion du chapitre I

Dans un premier temps, l'intérêt des nanofils, et en particulier l'intérêt des nanofils de Si/SiGe, a été démontré pour des applications en thermoélectricité, en photovoltaïque et en électronique. Il a notamment été mentionné que la faible dimensionalité et la présence d'interfaces influent sur les propriétés thermiques et électroniques du matériau. Dans un second temps, le panel des nanofils existants a été présenté, ainsi que les méthodes de synthèse employées aujourd'hui.

Puis, nous avons abordé le coeur de notre sujet : la synthèse des nanofils de silicium et de Si/SiGe. Le procédé de croissance vapeur-liquide-solide a été détaillé. Une revue issue de la littérature a été réalisée à propos des différents aspects de la croissance (morphologie, orientation cristalline et structure), des gaz précurseurs et des gaz dopants. Pour finir, les nanofils de Si/SiGe ont été présentés ainsi que les résultats de croissance associés.

Les travaux de thèse vont être présentés dans les trois chapitres qui suivent. Le deuxième chapitre abordera le catalyseur, nécessaire à la croissance des nanofils. Un modèle de démouillage d'un film d'or en particules sphériques sera décrit dans une première partie théorique. Puis, les résultats d'expériences de démouillage, réalisées sur des films d'or et étudiées par analyse d'images, seront présentés. Enfin, la mise en oeuvre du catalyseur à partir de colloïdes d'or sera développé en dernière partie.

Chapitre 2

Etude du catalyseur

Sommaire

2.1	La caractérisation des nanoparticules catalytiques	60
2.1.1	Conditions d'observation au MEB	60
2.1.2	Traitement des images numériques	60
2.1.3	Exploitation statistique des données	60
2.2	Le catalyseur par démouillage	61
2.2.1	Principe	61
2.2.2	Cas du couple Au-Si	67
2.2.3	La couche mince de catalyseur	72
2.2.4	Le procédé de recuit	84
2.2.5	Influence de la température	85
2.2.6	Influence de l'attaque chimique d'acide fluorhydrique sur le démouillage	92
2.2.7	Discussion sur l'état de la particule : liquide ou solide	94
2.3	Le catalyseur à base de colloïdes d'or	95
2.3.1	Etat de l'art	97
2.3.2	La dispersion des colloïdes sur le substrat	97
2.3.3	Le retrait de la gangue organique	98
2.4	Conclusion du chapitre II	100

La croissance de nanofils de silicium, de silicium-germanium ou de silicium/silicium-germanium nécessite l'emploi d'un catalyseur qui permet l'amorçage du processus de croissance selon la méthode VLS présentée dans la partie précédente. La taille des nanoparticules catalytiques, leur répartition sur le substrat sont des paramètres qui ont une influence respectivement sur le diamètre des nanofils et sur leur densité. Pour ces raisons, une étude approfondie de la mise en oeuvre de ce catalyseur est nécessaire.

2.1 La caractérisation des nanoparticules catalytiques

2.1.1 Conditions d'observation au MEB

La caractérisation morphologique de la surface des échantillons a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB FEG Hitashi S4000 et S4100). Les conditions d'observation étaient les suivantes :

- Tension d'accélération : 30 kV,
- Courant de sonde : 10 μ a,
- Distance de travail : 7 mm,
- Grandissements courants : x3k (=3000), x10k, x20k, x50k et parfois x100k,
- Angles de tilt courants : 0°C, 60°C et 90°C (entre la direction d'incidence du faisceau d'électrons et la normale à l'échantillon).

Incertitude : le MEB n'est pas un appareil de métrologie donc il apparaît 20 % d'incertitude intrinsèque dans les mesures de longueur. On ajoute à cela l'incertitude de la mesure (manuelle ou automatique) : erreur à 2 pixels de l'image numérique soit entre 2 et 10 nm.

Pour une appréciation valable des dimensions des structures présentées, on se référera à la barre d'échelle qui accompagne systématiquement les images.

2.1.2 Traitement des images numériques

Afin de caractériser quantitativement les populations de particules catalytiques, les paramètres statistiques de la distribution des diamètres et la densité de particules ont été extraits des images MEB. Le traitement des images a été réalisé à l'aide du logiciel *AnalySIS*® :

- optimisation de la dynamique des niveaux de gris représentés sur l'image,
- amélioration du rapport signal sur bruit par application d'un filtre médian,
- définition d'un seuil de niveau de gris permettant de détecter les particules (pixels clairs) sur substrat (pixel sombre),
- détection des particules et mesures automatiques du diamètre moyen de chaque particule et de la densité de particules.

Pour chaque échantillon, afin de moyenniser les inhomogénéités, cette procédure a été reproduite sur quatre images prises au même grandissement dans différentes zones de la surface de l'échantillon. Le nombre de particules prises en considération a été compris entre 100 et 1000, variable selon la densité des échantillons. La procédure complète de mesure des diamètres des particules et d'analyse statistique est détaillée en annexe C.

2.1.3 Exploitation statistique des données

Grâce aux mesures des diamètres (ϕ) obtenues avec le traitement des images numériques, il est maintenant possible d'obtenir les données statistiques que sont la valeur moyenne du diamètre, μ , et l'écart type, σ . L'hypothèse de base de cette méthode est que le diamètre moyen des particules est distribué selon une loi log-normale. La méthode permet une vérification de

l'hypothèse à posteriori. La procédure d'exploitation des données consiste à représenter les diamètres mesurés dans un diagramme de probabilité normale (mesures ordonnées en fonction de l'inverse des quantiles d'une loi de probabilité cumulée normale centrée réduite) [234]. Un ajustement exponentiel de la courbe ainsi obtenue indique une distribution des mesures selon une loi log-normale de densité de probabilité :

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\phi\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\phi - \ln\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (2.1)$$

La qualité de l'ajustement, caractérisée par l'indice de corrélation des moindres carrés, permet de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une distribution log-normale des diamètres de particules. En pratique, pour tous les échantillons caractérisés, cet indice était supérieur à 0,90 ce qui valide une description selon une loi log-normale. Les paramètres statistiques de la distribution sont alors fournis par l'équation de l'ajustement exponentiel :

$$y = \mu \exp(\sigma x) \quad (2.2)$$

La distribution non normalisée des diamètres, représentée sur les figures par la suite, correspond au produit de la densité de probabilité par la densité de particules.

Cette analyse statistique des particules est faite de façon analogue à celle qui a été réalisée dans la thèse de T. Goislard de Monsabert [235] sur des particules de nickel, catalyseurs de croissance de nanotubes de carbone.

De même, le modèle du démouillage, présenté dans le paragraphe suivant, reprend les travaux de thèse de T. Goislard de Monsabert qui s'appuient, pour l'essentiel, sur les recherches de Srolovitz [236,237] et Mullins [238]. Ce modèle est ensuite appliqué au couple qui nous intéresse : l'or en tant que film mince et le silicium en tant que substrat.

2.2 Le catalyseur par démouillage

2.2.1 Principe

Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre précédent, le démouillage permet d'obtenir des nanoparticules à la surface d'un substrat à partir d'un film fin déposé sur cette surface par l'action d'un recuit thermique. Dans la suite du manuscrit, le mot démouillage fera référence à la technique entière d'obtention des nanoparticules (dépôt d'une couche mince sur un substrat, recuit et obtention des particules).

Étant donné la taille nanométrique (de un à quelques centaines de nanomètres) des particules étudiées, la gravité n'a pas d'influence sur la forme des gouttes car elle est négligeable devant les tensions de surface, d'interfaces et les forces de Van der Waals qui prédominent dans le cas des couches minces [236]. La morphologie des particules obtenues par cette méthode va largement être influencée par l'interaction physico-chimique entre le catalyseur et le substrat. En particulier,

la rugosité du substrat, la porosité, les propriétés d'état de surface du substrat peuvent influencer sur la morphologie du catalyseur et, en particulier, sur le diamètre final du nanofil synthétisé.

Lorsque le film catalytique est déposé, nous considérons que le film est en situation de mouillage total avec le substrat. Lorsque le film est rompu et forme des petites gouttes, alors le solide est en situation de mouillage partiel. Le mouillage partiel est représenté sur la figure 2.1. La grandeur qui distingue les deux types de mouillage est le paramètre d'étalement S , qui mesure la différence d'énergie de surface du substrat (par unité de surface) recouvert ou non par le film mince :

$$S = E_{\text{substrat sans dépôt}} - E_{\text{substrat avec dépôt}}$$

$$S = \gamma_{\text{substrat}} - (\gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{film}}) \quad (2.3)$$

où les trois tensions sont successivement :

γ_{substrat} : la tension superficielle du substrat par rapport au vide

$\gamma_{\text{interface}}$: la tension superficielle de l'interface entre le substrat et le film

γ_{film} : la tension superficielle du film par rapport au vide.

Si le paramètre d'étalement, S , est positif, le film va rester sous forme continue sur la surface du substrat. Par contre, si S est négatif, cela veut dire que l'énergie du substrat découvert est inférieure à l'énergie du substrat avec le film continu. Le film se fractionnera pour augmenter la surface du substrat découvert et ainsi minimiser l'énergie totale.

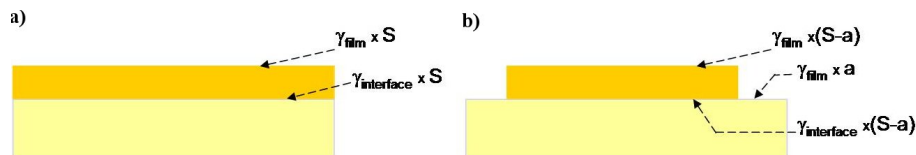


Figure 2.1 – Schéma en coupe d'un film continu recouvrant (a) intégralement le substrat ou (b) partiellement, où a est la surface découverte et S la surface totale. Les énergies de surface et d'interface sont indiquées.

Ainsi, un film aura tendance à démouiller sur un substrat si la condition suivante est vérifiée :

$$\frac{\gamma_{\text{substrat}} - \gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{film}}} < 1 \quad (2.4)$$

L'équilibre thermodynamique des gouttes sur le substrat dans le cas d'un solide non mouillant est décrit pour la loi d'Young (cf. figure 2.2). Cette loi établit une relation entre les énergies de surface et d'interface, et l'angle que forme la goutte avec le substrat. Lorsque les forces, qui agissent au niveau de la ligne de contact (aussi appelée "ligne triple"), vont être à l'équilibre, en



Figure 2.2 – Schéma de la goutte posée sur le substrat à l'équilibre décrit par la loi de Young

projetant l'équilibre des forces sur le plan solide, on obtient l'équation d'Young :

$$\gamma_{film} \cos \theta = \gamma_{substrat} - \gamma_{interface} \quad (2.5)$$

Si l'on considère que les particules à l'équilibre ont un rayon r obtenues par démouillage d'un film continu d'épaisseur h et en reformulant la condition d'instabilité (équation 2.3), on obtient la relation suivante :

$$\frac{r}{h} > \frac{3 \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (2.6)$$

Ainsi le rayon minimal des particules formées est défini par :

$$r_{min} = 3h \frac{3 \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (2.7)$$

On pose $\Gamma = \cos \Theta$ et on obtient :

$$\Gamma = \frac{\gamma_{substrat} - \gamma_{interface}}{\gamma_{film}} \quad (2.8)$$

Ainsi :

$$r_{min} = 3h \sqrt{\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}} \quad (2.9)$$

Quand l'angle θ augmente, d'après l'équation 2.9, il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur du film pour que celui-ci reste stable thermodynamiquement.

Cependant, la description complète de n'importe quel film d'épaisseur finie ne peut être évaluée seulement sur des considérations thermodynamiques. Il est également nécessaire de prendre en considération l'aspect cinétique de l'évolution de ce film pour pouvoir décrire la population de particules qui en résulte.

Il existe deux types de démouillage : le démouillage homogène et hétérogène. D'après des considérations thermodynamiques, le démouillage homogène apparaît lorsque le film est non perturbé. Dans ce cas, des conditions nécessaires sont définies : soit le film ne possède pas de défauts, soit que les défauts présents sont inférieurs en taille à l'épaisseur du film. Au contraire, le démouillage hétérogène apparaît lorsque les défauts présents dans le film sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film [237]. Dans ce cas, les défauts vont être les sites de germination du démouillage. Ces défauts peuvent être des inhomogénéités du substrat dues à la rugosité, des inhomogénéités du film, des joints de grains, des impuretés ou encore des désaccords de maille entre le substrat et le film.

Il y a deux mécanismes de transport de la matière possible : par évaporation-condensation et par diffusion. Les couches considérées ici étant métalliques et les procédés de recuit effectués à basse pression, nous considérerons que le mécanisme dominant est le mécanisme par diffusion [236]. De plus, parmi les métaux, l'or est un des plus diffusifs [238, 239]. Le temps de nucléation, pour un mécanisme par diffusion, est exprimé par la relation (calcul détaillé en annexe B.1) :

$$t_n = \left(\frac{h}{0,973 \tan \beta} \right)^4 \frac{kT}{D_{0S} \exp\left(-\frac{E_{DS}}{kT}\right) \gamma_{film} \Omega^2 n_S} \quad (2.10)$$

avec :

h l'épaisseur initiale du film métallique (en cm)

β l'angle d'équilibre entre la surface du film au niveau d'un joint de grain et la surface nominale (plane) du film (en erg.cm^{-2})

k la constante de Boltzman (en erg.K^{-1})

T la température (en K)

D_{0S} le facteur pré-exponentiel de l'autodiffusion de surface (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

E_{DS} l'énergie d'activation de l'autodiffusion de de surface (en erg)

γ_{film} la tension de surface du métal (en erg.cm^{-2})

Ω le volume atomique du métal (en cm^3)

n_S la densité surfacique d'atomes (en cm^{-2})

Une fois le trou créé dans le film métallique entre le substrat et la surface (cf. figure 2.3), celui-ci pourra soit rester tel qu'il est, soit s'agrandir. La limite entre ces deux états est déterminée par la taille d'un rayon critique donné par [236] :

$$r_c = \frac{h}{1 - \cos \theta} \quad (2.11)$$

Dans le cas où les trous du film sont apparus au niveau de joints de grains du film, la taille du rayon critique est abaissée par la présence de ces joints de grains.

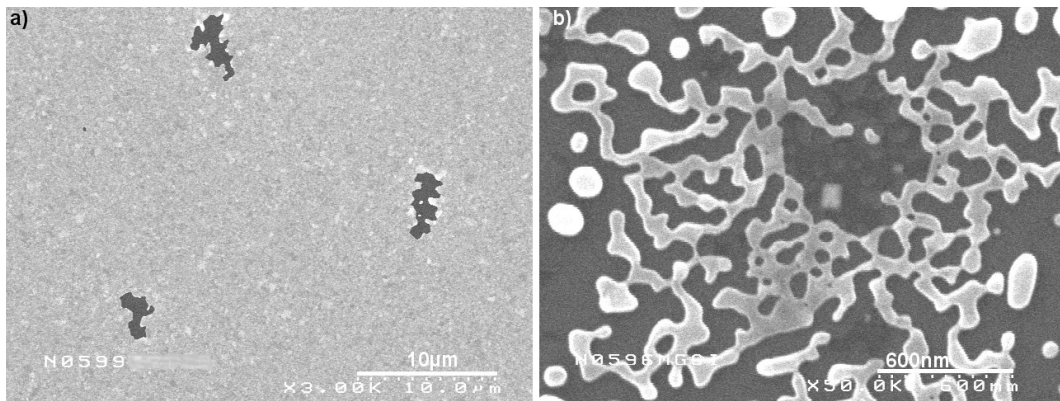


Figure 2.3 – a) Exemple d'un trou dans le film d'or et b) d'un film d'or juste après la percolation, les gouttes ne sont pas encore formées.

Dans le cas où les trous ont un rayon supérieur au rayon critique, les trous vont s'agrandir de plus en plus : c'est la phase de croissance des trous. Des zones de film vont, alors, se retrouver reliées seulement par de fins filets de film. Il suffit d'une faible perturbation pour entraîner une instabilité de Rayleigh, qui créera la rupture de ce mince filet. Le passage du film d'une surface avec trous à une surface comportant des particules individuelles est dénommé percolation. Les particules vont ensuite évoluer vers leur forme d'équilibre décrite précédemment selon la loi d'Young. Une image MEB d'un film d'or juste après percolation est présenté en figure 2.3.

Nous avons précédemment mis en évidence l'expression théorique du temps nécessaire à la nucléation. Nous allons maintenant nous intéresser au temps théorique nécessaire à une pastille de la hauteur du film juste après percolation pour prendre la forme d'une goutte hémisphérique à l'équilibre.

Le volume d'une pastille cylindrique, $V_{percolation}$, de rayon R et de hauteur h est :

$$V_{percolation} = \pi R^2 h \quad (2.12)$$

R va dépendre de l'état initial du film (densité de défauts, rugosité du substrat, taille des grains) qui va influencer la nucléation et la croissance des trous jusqu'à percolation.

En se basant sur des données géométriques, le volume d'une particule hémisphérique de rayon r_0 à l'équilibre est le suivant :

$$V_{equilibre} = \frac{\pi r_0^3}{\sin^3 \theta} \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{\cos^3 \theta}{3} \right) \quad (2.13)$$

Le détail du calcul est donné en annexe B.2.

La relation de la conservation de la matière va imposer r_0 de telle sorte que $V_{percolation} = V_{equilibre}$. On obtient r_0 tel que :

$$r_0 = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{1/3}} (3hR^2)^{1/3} \quad (2.14)$$

avec h épaisseur du film continu initial et R le rayon de la pastille de dépôt défini au moment de la percolation. r_0 correspond au diamètre le plus probable parmi la distribution des diamètres de particules à la fin du démouillage. Pour remplir la condition énergétique de formation des gouttes, il est nécessaire que R soit tel que $r_0 \geq r_{min}$ (condition de validité de l'équation 2.14).

Il est difficile de prédire exactement le temps global nécessaire à l'ensemble du processus qui comprend : la croissance des trous, la percolation et la formation des gouttes à l'équilibre. Nous estimerons seulement le temps nécessaire aux pastilles juste après percolation pour atteindre l'équilibre sous forme de gouttes hémisphériques. Nous faisons l'hypothèse que le temps minimum correspond au temps nécessaire à l'atome situé sur la ligne triple pour rejoindre le sommet de la goutte par diffusion de surface. Il est ainsi estimé le temps nécessaire à un atome pour parcourir la distance minimale (l_{min}) par diffusion de surface comme présenté sur la figure 2.4. En se basant sur un calcul géométrique, détaillé en annexe B.3, et pour $R > r_0$, on obtient :

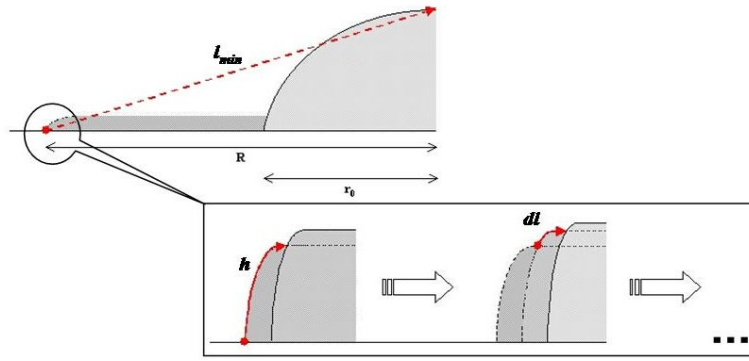


Figure 2.4 – Schéma de la distance minimale à parcourir par diffusion de surface pour obtenir une particule à l'équilibre.

$$l_{min} = \sqrt{R^2 + \left(r_0 \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2} \leq h + \int dl \quad (2.15)$$

Dans un mécanisme par diffusion selon une dimension et pour un temps t , la distance quadratique moyenne $\langle l^2 \rangle$ est égale à :

$$\langle l^2 \rangle = 2Dt \quad (2.16)$$

où D est le coefficient de diffusion.

Le temps minimum pour parcourir la distance l_{min} par auto-diffusion de surface est :

$$t_{min} = \frac{l_{min}^2}{2D_S} = \left(R^2 + (3hR^2)^{2/3} \frac{(1 - \cos \theta)^2}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{2/3}} \right) \frac{1}{2D_{0S}} \exp \frac{E_{DS}}{kT} \quad (2.17)$$

Ainsi, nous avons estimé les temps nécessaires à la formation d'un trou et à la formation d'une particule hémisphérique. La somme de ces deux temps donne une estimation du temps minimal nécessaire au démouillage d'un film mince sur un substrat.

Il est également possible à partir de la surface de la pastille d'estimer ρ , la densité de particules à l'équilibre par cm^2 . On a :

$$\rho = \frac{V_{1\text{cm}^2 \text{ de film}}}{V_{\text{goutte équilibre}}} \quad (2.18)$$

où

$V_{1\text{cm}^2 \text{ carré de film}}$ est le volume du film d'épaisseur h et de surface 1 cm^2 .

$V_{\text{goutte équilibre}}$ est le volume de la goutte à l'équilibre calculé en fonction de r_0 et θ présenté en 2.13.

En résumé, il a donc été établi un ensemble d'expressions permettant de prédire l'état d'un système film continu-substrat en fonction des paramètres suivants :

- les tensions de surface du film, du substrat et de l’interface film-substrat,
- l’épaisseur initiale du film continu,
- la température,
- la durée,
- le coefficient d’auto-diffusion du film,
- le volume des pastilles de film au moment de la percolation.

Ce dernier paramètre est difficilement maîtrisable en raison du nombre et de la nature des paramètres du substrat et du film dont il dépend : la présence de défauts et d’inhomogénéités, les orientations des grains, la rugosité...

Nous allons appliquer le modèle développé au couple Au-Si que nous utilisons pour la croissance de nanofils. L’objectif étant de mettre en évidence les paramètres favorables à l’obtention de nanoparticules de faibles diamètres.

2.2.2 Cas du couple Au-Si

Le catalyseur choisi pour la croissance de nanofils de silicium est l’or. Grâce au modèle présenté dans le paragraphe précédent, nous allons appréhender le comportement d’une couche continue d’or sur une surface de silicium. L’approche du démouillage présentée au paragraphe précédent se base sur les énergies de surface et d’interface entre le substrat, le film mince et l’air. Comme nous l’avons vu, le paramètre déterminant pour l’ensemble de l’approche énergétique est l’angle θ formé par la goutte sur le substrat (cf. schéma 2.2). Pour pouvoir appliquer ce modèle à un système physique, il est nécessaire de connaître la valeur de l’angle θ . Il a été envisagé d’obtenir l’angle θ à partir des énergies de surface et d’interface via la loi d’Young. Les énergies de surface de l’or et du silicium sont disponibles dans la littérature [240–243]. Cependant, l’énergie d’interface entre l’or et le silicium n’a pas été mesurée. Il n’est donc pas possible par cette voie d’obtenir θ .

De plus, il se forme sur un substrat de silicium laissé à l’air une fine couche d’oxyde de silicium de 1,5 nm d’épaisseur. Les expériences de démouillage, présentées dans la suite du chapitre, ont été réalisées sur des substrats de silicium avec leur fine couche d’oxyde natif. Il est intéressant de baser nos calculs sur une valeur de θ mesurée dans le cas d’une goutte d’or déposée sur un substrat de silicium comportant sa couche d’oxyde natif.

Des mesures d’angles ont été réalisées par AFM sur des particules d’or après démouillage au laboratoire. Cependant, celles-ci n’ont pas été concluantes. Une étude dans la littérature présente des mesures d’angle de contact [244]. Le système étudié est identique au nôtre, c’est-à-dire une couche d’or déposée sur un substrat de silicium non désoxydé. Les mesures d’angle sont effectuées in situ grâce à un MEB, à différentes températures et pour un substrat de silicium

orienté $\langle 111 \rangle$ et un substrat orienté $\langle 100 \rangle$. L'application numérique, présentée dans la suite du paragraphe, utilise les valeurs obtenues par cette étude. Les valeurs de θ sont :

– pour Si $\langle 100 \rangle$: $\theta = 24^\circ \pm 8\%$

– pour Si $\langle 111 \rangle$: $\theta = 43^\circ \pm 2\%$

Pour les deux valeurs de θ , on calcule Γ :

– pour Si $\langle 100 \rangle$:

$$\Gamma_{Si-Au} = 0,914 \pm 8\%$$

– pour Si $\langle 111 \rangle$:

$$\Gamma_{Si-Au} = 0,731 \pm 2\%$$

On peut en déduire d'après la relation 2.4 que le film d'or déposé sur silicium est instable. D'après la relation 2.9, on obtient :

– pour Si $\langle 100 \rangle$:

$$r_{min} = 14,11h \pm 22\%$$

– pour Si $\langle 111 \rangle$:

$$r_{min} = 7,64h \pm 4\%$$

On prévoit également le rayon critique de croissance des trous (d'après la relation 2.11) :

– pour Si $\langle 100 \rangle$:

$$r_c = 11,57h \pm 18\%$$

– pour Si $\langle 111 \rangle$:

$$r_c = 3,72h \pm 4\%$$

Le rayon moyen d'équilibre des particules est prédit à partir de la formule suivante issue de 2.14 :

$$r_0 = \frac{\sqrt{1 - \Gamma^2}}{(2 - 3\Gamma + \Gamma^3)^{1/3}} (3hR^2)^{1/3} \quad (2.19)$$

– pour Si $\langle 100 \rangle$, en respectant la condition $r_0 \geq r_{min}$, c'est-à-dire $R \geq 7,19h$ pour Au-Si :

$$r_0 = 2,10h^{1/3}R^{2/3} \pm 38\%$$

– pour Si $\langle 111 \rangle$, en respectant la condition $r_0 \geq r_{min}$, c'est-à-dire $R \geq 6,16h$ pour Au-Si :

$$r_0 = 1,69h^{1/3}R^{2/3} \pm 7\%$$

La dispersion des rayons de particule est de l'ordre de :

– pour Si $\langle 100 \rangle$:

$$r_0 - r_{min} = h \left(2,10 \left(\frac{R}{h} \right)^{2/3} - 14,11 \right) \pm 60\%$$

– pour Si $\langle 111 \rangle$:

$$r_0 - r_{min} = h(1,69 \left(\frac{R}{h}\right)^{2/3} - 7,64) \pm 11\%$$

Du point de vue énergétique, le démouillage d'un film d'or sur du silicium est possible. Néanmoins, on voit dans les tableaux 2.1 et 2.2 qu'on ne doit pas dépasser quelques nanomètres de hauteur de film déposé si l'on veut rester dans la gamme de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres pour le diamètre des particules obtenues. On constate également que la distribution des diamètres des particules dépend du paramètre R caractérisant les pastilles de matière après percolation. La structure initiale du film a une influence forte sur la distribution. Dans les deux tableaux 2.1 et 2.2 sont reportées quelques valeurs de r_{min} , r_0 et r_c en fonction de h et de R. Les valeurs des diamètres d_{min} , d_0 et d_c sont également ajoutées car le diamètre sera beaucoup plus employé dans les mesures expérimentales que le rayon.

TAB. 2.1 – Rayons minimum et moyen des particules et rayon critique des trous pour le couple Si $\langle 100 \rangle$ -Au avec une approche énergétique.

Pour Si $\langle 100 \rangle$ -Au	h=2nm R=50nm	h=10 nm R=200nm	h=10nm R=300nm
r_{min}	28,2 nm	141,1 nm	141,1 nm
d_{min}	56,4 nm	282,2 nm	282,2 nm
r_0	35,9 nm	154,7 nm	202,8 nm
d_0	71,8 nm	309,4 nm	405,6 nm
r_c	23,1 nm	115,6 nm	115,6 nm
d_c	46,2 nm	231,2 nm	231,2 nm

TAB. 2.2 – Rayons minimum et moyen des particules et rayon critique des trous pour le couple Si $\langle 111 \rangle$ -Au avec une approche énergétique.

Pour Si $\langle 111 \rangle$ -Au	h=2nm R=50nm	h=10nm R=200nm	h=10nm R=300nm
r_{min}	15,2 nm	76,2 nm	76,2 nm
d_{min}	30,4 nm	152,4 nm	152,4 nm
r_0	28,9 nm	124,5 nm	163,2 nm
d_0	57,8 nm	249,0 nm	326,4 nm
r_c	7,4 nm	37,2 nm	37,2 nm
d_c	14,8 nm	74,4 nm	74,4 nm

D'après l'équation 2.18, la densité peut également être obtenue par l'approche thermodynamique. En fonction de nos paramètres et quelle que soit l'orientation cristallographique du silicium $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.3.

TAB. 2.3 – Densité de particules pour une hauteur h et un rayon de pastille R.

Pour Si<100>-Au et pour Si<111>-Au	h=2nm R=50nm	h=10nm R=200nm	h=10nm R=300nm
Densité en particules/cm ²	1,27.10 ¹⁰	7,96.10 ⁸	3,54.10 ⁸
en particules/μm ²	127,3	7,96	3,54

Plus le film s'épaissit, plus des gouttes grosses sont formées et plus la densité diminue. Les valeurs obtenues pour la densité sont du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement. Ces dernières étant de l'ordre de l'unité à la dizaine d'unités pour la valeur de la densité en μm^2 .

Il est à noter que le calcul de la densité réalisé ici est dépendant de R, le rayon de la pastille, que nous nous plaçons simplement pour que l'on ait $r_0 \geq r_{min}$. R est susceptible de varier sur le substrat en fonction de la taille des grains d'or, des impuretés et des rugosités de surface.

Nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des particules à partir d'un film continu d'or déposé sur du Si. Il est maintenant nécessaire de vérifier l'ordre de grandeur de la cinétique du phénomène. Nous allons utiliser l'expression du temps de transformation du film continu en particules décrit précédemment. Ce temps est subdivisé en un temps de nucléation des trous et un temps de formation des particules hémisphériques à partir des pastilles de matière. Avec un mécanisme de nucléation des trous par diffusion le long des joints de grains, on obtient à partir de l'équation 2.10 le temps de nucléation suivant pour l'or :

$$t_n = \left(\frac{h}{0,973 \tan \beta} \right)^4 \frac{kT}{D_{0S} \exp\left(-\frac{E_{DS}}{kT}\right) \gamma_{film} \Omega^2 n_S} \quad (2.20)$$

avec :

h l'épaisseur initiale du film métallique (en nm)

k = 8,62.10⁻⁵ eV.K⁻¹

T la température (en K)

Les paramètres suivants ont été utilisés pour obtenir cette expression :

$\tan \beta = \sin \beta = \gamma_{joint}/2\gamma_{film} \approx 0,1$ [238]

$D_{0S} = 3.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [245]

$E_{DS} = 0,6 \text{ eV}$ [245]

$\gamma_{Au} = 1,28 \text{ J.m}^{-2}$

$\Omega = 1,7.10^{-23} \text{ cm}^3$ [238]

$n_S = 1,5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [238]

Le temps de nucléation des trous ne varie pas lorsque l'orientation du substrat change. Quelques valeurs de temps de nucléation des trous sont présentées dans le tableau 2.4.

TAB. 2.4 – Temps de nucléation des trous pour un film d'or continu de hauteur h .

Pour Si<100>-Au et pour Si<111>-Au	$h=2\text{nm}$	$h=6\text{nm}$	$h=10\text{nm}$
$T=20^\circ\text{C}$	$9 \cdot 10^7 \text{ sec}$ $\approx 2 \text{ ans et } 10 \text{ mois}$	$7 \cdot 10^9 \text{ sec}$ $\approx 230 \text{ ans}$	$5 \cdot 10^{10} \text{ sec}$ $\approx 1785 \text{ ans}$
$T=400^\circ\text{C}$	309 sec $\approx 5 \text{ min}$	$2 \cdot 10^4 \text{ sec}$ $\approx 6 \text{ h } 58 \text{ min}$	$1 \cdot 10^5 \text{ sec}$ $\approx 2 \text{ jours et } 5 \text{ h}$
$T=500^\circ\text{C}$	93 sec	$7 \cdot 10^3 \text{ sec}$ $\approx 2 \text{ h}$	$5 \cdot 10^4 \text{ sec}$ $\approx 16 \text{ h}$
$T=600^\circ\text{C}$	38 sec	$3 \cdot 10^3 \text{ sec}$ $\approx 50 \text{ min}$	$2 \cdot 10^4 \text{ sec}$ $\approx 6 \text{ h } 30 \text{ min}$

Il est également possible d'évaluer le temps nécessaire à l'obtention d'une particule à l'équilibre à partir d'une surface de film mince de même volume. On simplifie l'expression 2.17 avec les expressions numériques et on obtient :

$$t_{min} = 1,67 \cdot 10^{-8} (R^2 + 1,46 h^{2/3} R^{4/3}) \exp\left(\frac{0,6}{kT}\right) \quad (2.21)$$

avec t_{min} en secondes, R et h en nm et kT en eV.

Cette expression a été obtenue en utilisant les paramètres suivants :

$$D_{0S} = 3 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ [245]}$$

$$E_{DS} = 0,6 \text{eV [245]}$$

Quelques valeurs sont présentées dans les deux tableaux 2.5 et 2.6 :

TAB. 2.5 – Temps d'obtention de particules à l'équilibre pour différentes températures, épaisseurs et pour un substrat Si<100>.

Pour Si<100>-Au $\Gamma=0,91$	$h=2\text{nm}$	$h=6\text{nm}$	$h=10\text{nm}$
$T=20^\circ\text{C}$	$1,03 \cdot 10^6 \text{ sec}$ $\approx 11 \text{ jours et } 17 \text{ h}$	$1,21 \cdot 10^6 \text{ sec}$ $\approx 13 \text{ jours et } 12 \text{ h}$	$1,35 \cdot 10^6 \text{ sec}$ $\approx 15 \text{ jours}$
$T=400^\circ\text{C}$	$1,54 \text{ sec}$	$1,81 \text{ sec}$	$2,02 \text{ sec}$
$T=500^\circ\text{C}$	$0,40 \text{ sec}$	$0,48 \text{ sec}$	$0,53 \text{ sec}$
$T=600^\circ\text{C}$	$0,14 \text{ sec}$	$0,17 \text{ sec}$	$0,19 \text{ sec}$

Tab. 2.6 – Temps d’obtention de particules à l’équilibre pour différentes températures, épaisseurs et pour un substrat Si<111>.

Pour Si<111>-Au $\Gamma=0,73$	$h=2\text{nm}$	$h=6\text{nm}$	$h=10\text{nm}$
$T=20^\circ\text{C}$	$1,1 \cdot 10^6$ sec ≈ 11 jours et 17 h	$1,35 \cdot 10^6$ sec ≈ 13 jours et 8 h	$1,55 \cdot 10^6$ sec ≈ 14 jours et 18 h
$T=400^\circ\text{C}$	1,64 sec	2,02 sec	1,31 sec
$T=500^\circ\text{C}$	0,43 sec	0,53 sec	0,62 sec
$T=600^\circ\text{C}$	0,15 sec	0,19 sec	0,22 sec

Le temps de nucléation des trous est largement prédominant par rapport au temps de formation de la goutte. On peut retirer de cette étude quelques points essentiels qui seront comparés ensuite aux valeurs expérimentales. Quelle que soit son épaisseur 2, 6 ou 10 nm, le film d’or est stable à 20°C pendant plusieurs années (somme du temps de nucléation du trou et du temps d’atteinte de l’équilibre de la goutte). Le démouillage du film de 2 nm est relativement rapide et beaucoup plus rapide que celui du film de 10 nm. Nous verrons, en particulier pour le film de 10 nm, que les valeurs théorique sont surestimées par comparaison avec les valeurs expérimentales.

2.2.3 La couche mince de catalyseur

L’étape préliminaire au démouillage est le dépôt d’un film continu par des techniques de dépôts de couches minces. Lors du dépôt, la caractéristique importante pour la croissance est l’épaisseur de la couche déposée.

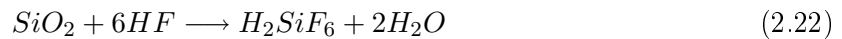
Nous verrons ici que la surface sur laquelle le dépôt d’or est effectué a son importance tant au niveau du démouillage qu’au niveau de la croissance des nanofils.

2.2.3.1 L’attaque chimique à l’acide fluorhydrique

Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, le substrat a une influence sur la croissance en imposant des directions de croissance préférentielles. On dit alors que la croissance est en épitaxie sur le substrat, c’est-à-dire qu’il y a continuité entre le cristal du substrat et le cristal du nanofil. Pour que cette influence soit effective, il est nécessaire que la goutte catalytique soit en contact direct avec le substrat. Pour l’ensemble de notre étude, nous avons employé des plaques de silicium comme substrats. Or, les plaques de silicium non traitées sont recouvertes d’une fine couche d’oxyde natif issu de l’oxydation du silicium au contact de l’air. La couche formée fait environ une quinzaine d’Angström d’épaisseur ($\approx 1,5$ nm). La rugosité de surface du silicium est très faible. Des études ont permis d’évaluer la rugosité du silicium avec sa couche native de SiO_2 à environ 0,1 nm [246].

La silice est retirée grâce à une attaque chimique à base d’acide fluorhydrique (HF). En effet,

l'acide fluorhydrique dissout la silice selon la réaction suivante :



L'attaque chimique au HF est utilisée couramment par les équipes qui synthétisent des nanofils [194].

Tous les attaques chimiques effectuées au laboratoire l'ont été selon la procédure suivante inspirée de la procédure de l'équipe de Kwak [247] :

- passage dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 5 min,
- passage dans un bain d'éthanol soumis à des ultrasons pendant 5 min,
- séchage à l'aide d'une soufflette (azote),
- trempage dans un bain d'HF dilué à 2% pendant 3 min,
- rinçage dynamique à l'eau distillée pendant 10 min,
- séchage à l'aide d'une soufflette (azote),
- temps à l'air : réduit au minimum pour éviter une réoxydation,
- mise sous vide dans le bâti de dépôt d'or,

2.2.3.2 Dépôt des couches minces de catalyseur

Deux techniques de dépôt ont été employées pour déposer les couches minces d'or :

- **La pulvérisation cathodique** (ou sputtering) est un dépôt physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition). Les atomes du matériau à déposer sont préalablement arrachés de la cible par un bombardement de particules énergétiques (en général, et dans notre cas, des ions Ar^+), qui génèrent un plasma. L'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 10 000 K. Cette forte énergie confère une meilleure adhérence de la couche au substrat que les couches vaporisées. De façon générale, l'adhérence et le recouvrement sont de bonne qualité, la porosité est faible.
- **Le dépôt par évaporation thermique** est également un dépôt physique en phase vapeur. Le matériau est chauffé jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface transitent ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent. Les dépôts obtenus, de quelques nanomètres à quelques microns d'épaisseur, sont polycristallins et non poreux.

Que le dépôt soit réalisé par pulvérisation ou par évaporation, dans les deux cas, le substrat est à température ambiante.

On soumet les couches d'or obtenues par pulvérisation ou par évaporation aux deux étapes suivantes :

- le recuit afin d'effectuer le démouillage de la couche,
- l'étape de croissance sous pression et température.

Quelle que soit la technique de dépôt d'or employée, des nanofils ont été obtenus. Les tapis de nanofils obtenus par évaporation et par pulvérisation sont équivalents en terme de vitesse de

croissance et de diamètres.

Des couches d'or de 10 nm sans attaque HF du substrat de silicium ont été réalisées par pulvérisation. Des couches d'or de 10 nm avec et sans attaque HF du substrat et des couches d'or 2 nm avec attaque HF du substrat ont été réalisées par évaporation.

La durée de dépôt est déterminée par extrapolation de la vitesse de croissance pour des dépôts plus épais où il est aisé de mesurer l'épaisseur. Il demeure des incertitudes du fait de :

- cette extrapolation de la vitesse de croissance,
- la durée du dépôt. En effet, pour une faible épaisseur, le temps de dépôt est très court. La machine étant en partie manuelle, cela introduit une incertitude sur la durée du dépôt liée aux manipulations de l'opérateur.

Afin de connaître plus précisément l'épaisseur des couches déposées, des analyses post-dépôts ont été effectuées. Les deux techniques d'analyse choisies sont l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie d'énergie de photoélectrons ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

2.2.3.3 Mesures d'épaisseur par ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique a été employée pour déterminer avec précision l'épaisseur de la couche d'or déposée sur le substrat de silicium. La mesure ellipsométrique comporte trois étapes indispensables : l'étalonnage de l'instrument, la mesure proprement dite et l'analyse des données. La mesure proprement dite conduit à la détermination des intensités lumineuses parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau. Une étape d'analyse s'impose pour remonter aux indices optiques et à l'épaisseur. Pour en déduire l'épaisseur, il est nécessaire de connaître la valeur des indices optiques de l'or. Les analyses peuvent être faites avec des indices issus de modèles théoriques. Pour plus de précision, la méthode de détermination des indices employée ici permet de réaliser une régression en fonction des paramètres inconnus (épaisseurs, indices) en minimisant l'écart entre la réponse expérimentale et une réponse simulée qui dépend d'un modèle. Cette méthode, réalisée avec le logiciel Matlab[®], est appelée méthode des noeuds. Les premières mesures ellipsométriques avaient été réalisées sans utiliser cette méthode. Celles-ci n'ont pas donné un résultat fiable car le spectre expérimental obtenu n'était pas ajustable avec celui du modèle de l'or. Cela vient probablement du fait que les indices utilisés étaient ceux de l'or massif sans aucune correction (cf. D.1).

Le principe de l'ellipsométrie ainsi que la démarche expérimentale suivie sont détaillés en annexe D. Nous nous attacherons ici seulement à exposer les résultats des épaisseurs d'or mesurées.

La mesure de l'épaisseur a été faite sur une plaque de silicium de 100 mm recouverte d'un dépôt d'or obtenu par pulvérisation, d'une épaisseur visée de 10 nm. La plaque de silicium n'a pas subi d'attaque chimique avant le dépôt d'or. L'oxyde natif présent entre le silicium et l'or est pris en compte dans les mesures ellipsométriques.

Nous considérons que le dépôt est homogène en indice. Par conséquent, nous fixons l'indice de l'or aux valeurs déterminées par la méthode des noeuds. Nous effectuons une régression uniquement sur l'épaisseur.

Quatre mesures ont été réalisées du centre de la plaque jusqu'à 5 mm du bord. Les spectres expérimentaux et les ajustements (fits) théoriques sont reportés en annexe.

Le tableau 2.7 présente les épaisseurs obtenues. En moyenne, l'épaisseur de la couche d'or est de 11,8 nm. En tenant compte des incertitudes de mesure, il y a 1,9 nm d'écart entre le centre et le bord soit 17 % d'écart.

TAB. 2.7 – Épaisseurs mesurées par ellipsométrie de la couche d'or déposée sur une plaque de silicium depuis le centre de la plaque jusqu'à 5 mm du bord.

Épaisseur visée : 10 nm	Épaisseur d'or déposé sur plaque de Si
Centre de la plaque (X)	$12,5 \pm 0,3$ nm
X+15 mm	$12,4 \pm 0,3$ nm
X+30 mm	$11,7 \pm 0,3$ nm
X+45 mm	$10,6 \pm 0,6$ nm

La mesure par ellipsométrie est précise et donne une information sur l'épaisseur du dépôt d'or. Cette mesure a été également été réalisée sur la couche d'or avec une épaisseur visée de 2 nm. Cependant, les propriétés optiques n'ont pas pu être trouvées en raison d'un manque de sensibilité de l'appareil pour ce dépôt de faible épaisseur.

En effet, la couche d'épaisseur visée de 2 nm est probablement discontinue. Ce point sera abordé dans le paragraphe suivant.

2.2.3.4 Continuité de la couche d'or

La couche d'or de 10 nm : La couche d'or de 10 nm est suffisamment épaisse pour permettre d'avoir un contraste au MEB entre la couche d'or et le substrat de silicium. C'est ainsi que nous avons pu vérifier que la couche est continue. Il y a environ 56 couches atomiques d'or dans un film de 10 nm d'épaisseur.

La couche d'or de 2 nm : Du fait de sa faible épaisseur donnant un contraste trop faible, les observations MEB ne permettent pas de déterminer si la couche d'or de 2 nm est continue ou discontinue. Il y a 11 couches atomiques d'or dans un film de 2 nm d'épaisseur.

Lorsqu'un matériau cristallin est déposé sur un substrat cristallin, trois mécanismes de croissance sont possibles :

- le mécanisme Frank-Van Der Merwe : croissance par couches atomiques entières, possible seulement pour des matériaux ayant le même paramètre de maille,
- le mécanisme Volmer-Weber : croissance par îlots,

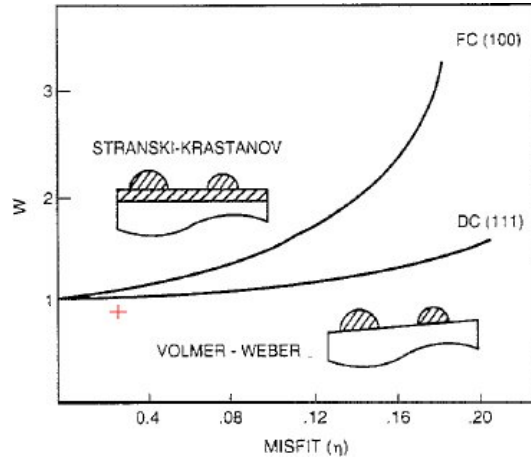


Figure 2.5 – Simulation dynamique moléculaire pour un modèle de croissance d'un film à l'équilibre sur des surfaces cubique diamant (111) et cubique face centrée (100) [248]. La croix situe le couple Au-Si. En abscisse, l'écart entre les paramètres de maille des deux matériaux et, en ordonnée, l'énergie relative entre le film et le substrat.

- le mécanisme Stranski-Krastanov : croissance de type Frank-Van Der Merwe seulement pour quelques couches atomiques puis croissance par îlots de type Volmer-Weber.

Les schémas des mécanismes Volmer-Weber et Stranski-Krastanov sont présentés sur la figure 2.5.

A partir de simulations dynamiques moléculaires, il est possible de déterminer de façon théorique quel sera le mécanisme de croissance préférentiel pour un couple film-substrat donné [248]. Le graphe 2.5 regroupe les résultats de ces simulations. Ainsi en calculant, η , l'écart entre les paramètres de maille et, W , l'énergie relative film-substrat, respectivement abscisse et ordonnée du graphe, la coordonnée sur le graphe permet de déterminer le mécanisme de croissance du film. On obtient pour le couple Au-Si :

$$\eta = \frac{a_f - a_s}{a_s} = \frac{a_{Au} - a_{Si}}{a_{Si}} = 0,25 \quad (2.23)$$

$$W = \frac{E_{fs}}{E_{ff}} = \frac{E_{Au-Si}}{E_{Au-Au}} = 0,94 \pm 0,004 \quad (2.24)$$

avec

$$a_{Au} = 4,08 \text{ \AA} \quad [249]$$

$$a_{Si} = 5,430 \text{ \AA} \quad [249]$$

$$E_{Au-Si} = 305,4 \pm 5,9 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [250]$$

$$E_{Au-Au} = 325 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [250]$$

Que la surface soit orientée selon le plan (111) ou (100), le couple Au-Si suit probablement un mécanisme de croissance de type Volmer-Weber donc sous forme d'îlots. Ainsi pendant la nucléation du film, c'est-à-dire pendant les premiers stades de la croissance, des îlots se formeront plutôt que des couches continues.

Étant donné le nombre faible de couches atomiques pour la couche de 2 nm, nous nous situons encore dans les premiers stades de la croissance. Pour cette raison, le film de 2 nm est discontinu. Pour la synthèse des nanofils, le fait que le film soit discontinu n'est pas un obstacle à la croissance. Mais, le démouillage d'un film discontinu sera probablement plus rapide que celui d'un film continu, l'étape de nucléation des trous n'étant plus nécessaire.

2.2.3.5 Composition chimique par spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet la détection et l'analyse de tous les éléments du tableau périodique, excepté l'hélium et l'hydrogène. L'XPS a été utilisée pour déterminer la composition chimique de l'ensemble "couche d'or sur substrat de silicium". L'objectif est surtout de mettre en évidence la présence éventuelle d'oxyde de silicium à l'interface Au-Si lorsque les précautions maximales ont été prises pour éviter son développement ou bien lorsque l'échantillon a été conservé à l'air. Les analyses XPS ont été réalisées par E. DE VITO dans le cadre d'une collaboration avec le LITEN-LCPEM.

Elles ont été effectuées sur un spectromètre XPS SSI, avec une source monochromatique Al $K\alpha$. Le spectre de survol a été réalisé avec un spot de $250 \times 1000 \mu\text{m}$, les spectres par région ont été réalisés avec un spot de $150 \times 800 \mu\text{m}$, de façon à améliorer la résolution en énergie qui en dépend partiellement. Aucun décapage ionique n'a été réalisé, le signal étant de bonne qualité avec une contamination superficielle limitée. La pression de la chambre d'analyse était de 2.10^{-7} mbar d'argon (soit 2.10^{-5} Pa).

Un spectre de survol ($\Delta E \sim 1\text{eV}$) permet une analyse qualitative et semi-quantitative rapide de la surface étudiée pour des concentrations atomiques supérieures à 1 %. L'acquisition des spectres haute résolution ($\Delta E \sim 0,05\text{eV}$) permet la caractérisation des différents états chimiques des éléments analysés. Dans chaque figure contenant les spectres, la première ligne de spectres correspond aux spectres de survol et les lignes suivantes aux spectres haute résolution de chacun des éléments détectés. Dans notre cas, les éléments analysés sont le silicium, l'oxygène et l'or.

Trois échantillons ont été analysés :

- un échantillon comportant une couche d'or de 10 nm déposée par pulvérisation. Il s'agit du même échantillon dont l'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie : Au10/Si. La couche d'or est comprise entre 10 et 13 nm. L'échantillon n'a pas subi d'attaque chimique avant le dépôt d'or. Il est, de plus, resté plusieurs mois à l'air. Il n'a fait l'objet d'aucunes précautions visant à réduire son oxydation de surface.
- un échantillon comportant une couche d'or de 2 nm déposée par évaporation. Afin de réduire au maximum la formation d'oxyde de silicium, l'échantillon a été nettoyé à l'acide fluorhydrique avant le dépôt d'or et a été immédiatement mis sous vide à la sortie du bâti d'évaporation d'or. Puis, il a été transporté et transféré dans le sas de l'appareil d'XPS. En tout, l'échantillon a passé moins de 10 min en contact avec l'air. Le maximum de



Figure 2.6 – Schéma d’après une analyse XPS d’une couche d’or de 2 nm avec une attaque HF sur le substrat.

précautions ont été prises pour que cet échantillon soit très peu exposé à l’air afin d’éviter le plus possible la formation de silice. On notera cet échantillon Au₂/netHF/Si.

- un échantillon comportant une couche d’or de 2 nm déposée par évaporation. L’échantillon a subi une attaque chimique avant le dépôt d’or. L’échantillon est resté plusieurs mois à l’air. Il n’a fait l’objet d’aucunes précautions visant à réduire son oxydation de surface. On notera cet échantillon Au₂/Si.

Analyse de Au₁₀/Si : Une abrasion ionique de la surface est réalisée afin de pouvoir obtenir des informations en profondeur. Une première analyse de surface avant abrasion (première colonne de la figure 2.7) a été réalisée puis plusieurs analyses, soit une durée totale d’abrasion égale à 110 minutes. La dernière analyse, faite après 110 minutes d’abrasion, est présentée sur la colonne de droite de la figure 2.7. Les spectres en première ligne de la figure 2.7 sont les spectres de survol, les spectres en-dessous sont les spectres haute résolution.

La première analyse met en évidence la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) et de silicium oxydé (18 %),
- d’or métallique (41 %),
- d’oxygène (15 %),
- de carbone (26 %),

Après une abrasion de 20 min, le pic du silicium oxydé a disparu. Il apparaît sur le spectre de l’or un pic d’intensité plus faible mais d’énergie de liaison plus élevée (85,3 nm) que le pic de l’or (84,2 nm). L’oxygène est toujours présent. Après 40 min et 110 min d’abrasion, les pics de l’or métallique ont disparu. Il reste les pics de l’or, sous une forme différente, dont l’énergie de liaison du pic principal est 85,3 nm. La structure obtenue est présentée schématiquement dans la figure 2.6.

L’analyse après 110 minutes d’abrasion, qui est identique à celle après 40 minutes d’abrasion, révèle la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) (90%),
- d’or sous une forme composée avec un autre élément (3%).
- de l’oxygène et de l’azote (respectivement 3% et 4%).

Un schéma de la structure de la couche obtenue, d’après les spectres réalisés, est présenté dans la figure 2.6. L’interface or-silicium n’a pas pu être caractérisée car, même après 120 min d’abrasion,

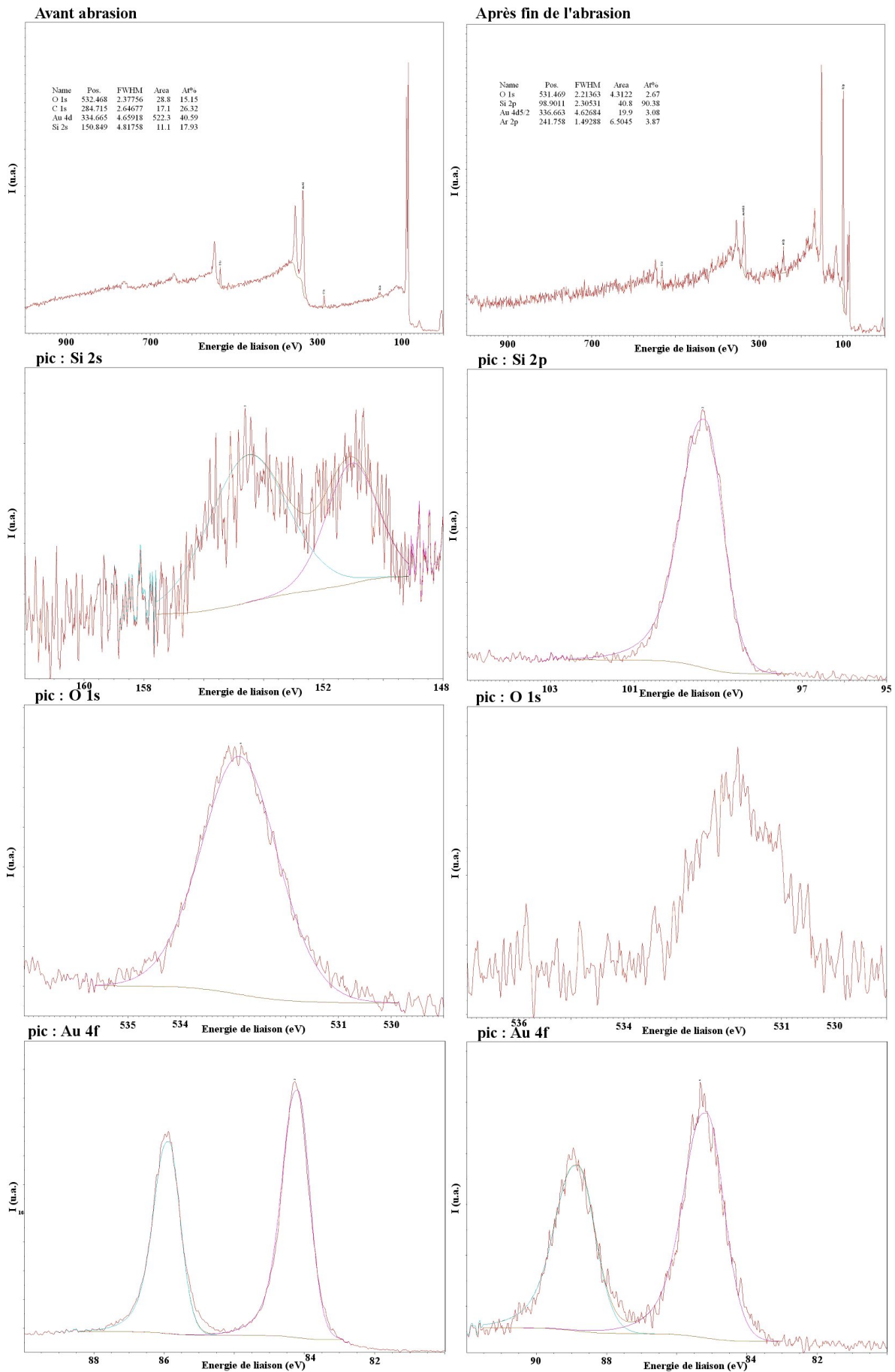


Figure 2.7 – Spectres XPS de survol et haute résolution avant abrasion de la surface et après 110 minutes d'abrasion pour la couche d'or de 10 nm déposée sur un substrat de Si.



Figure 2.8 – Schéma d’après une analyse XPS d’une couche d’or de 2 nm avec une attaque HF sur le substrat.

de l’or est encore détecté. Soit toute la couche d’or n’a pas été abrasée, soit il existe un décalage entre le point d’analyse et le centre de l’abrasion. L’origine de l’oxygène mesuré n’est pas issu d’un silicium oxydé car le pic de ce dernier n’est pas détecté. L’origine de l’oxygène n’est pas identifié. L’azote provient probablement d’une implantation ionique créée par l’abrasion ionique qui est faite avec de l’azote.

Analyse de Au₂/netHF/Si : La première analyse a été effectuée directement sur la surface sans abrasion (première colonne de la figure 2.9). La seconde analyse a été réalisée après une abrasion de 30 minutes (6 minutes à 2 kVolts et 24 minutes à 5 kVolts).

La première analyse met en évidence la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) et de silicium oxydé(25%),
- d’or métallique (26%),
- d’oxygène (28%),
- du carbone (22%).

La dernière analyse révèle la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) (84%),
- d’or sous une forme composée avec un autre élément (16%).

Dans cette seconde analyse, les pics du silicium oxydé et de l’oxygène ont disparu. L’oxygène ne se trouve qu’en surface de l’échantillon, il n’apparaît déjà plus sur le spectre de survol à la onzième minute d’abrasion. On peut en déduire qu’il s’agit seulement d’oxygène issu de la contamination de surface. De même, le silicium oxydé est seulement présent en surface. Il est probable qu’il se situe directement sur le substrat de silicium dans les zones où le film d’or est discontinu. Il est à noter qu’après 30 minutes d’abrasion, la couche d’or n’a pas été complètement enlevée. Le schéma 2.8 résume la structure envisagée de la couche d’or d’après les analyses XPS.

Analyse de Au₂/Si : La première analyse a été effectuée directement sur la surface sans abrasion (première colonne de la figure 2.11). La dernière analyse a été réalisée après une abrasion de 50 minutes.

La première analyse met en évidence la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) et de silicium oxydé (29%),

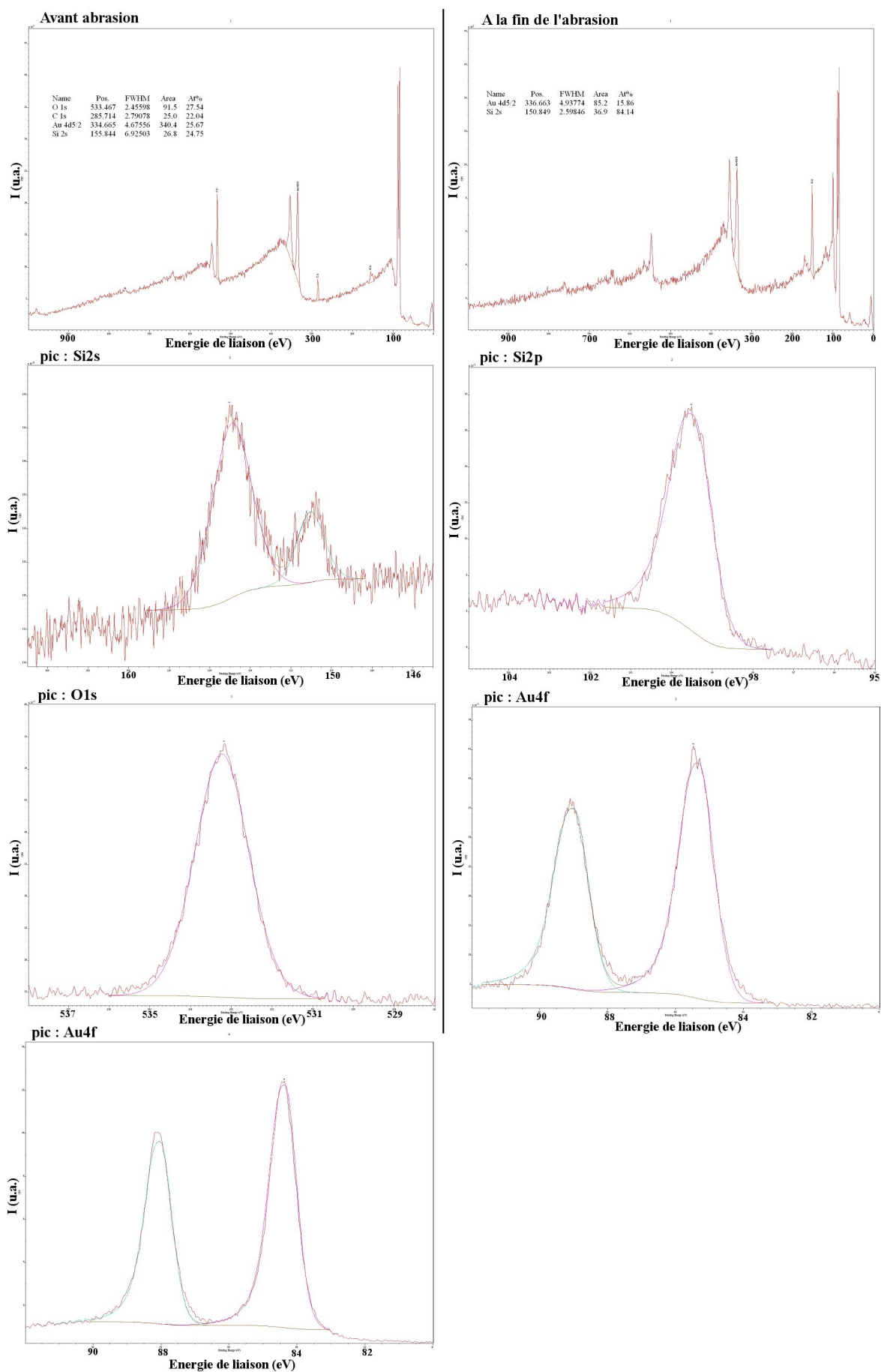


Figure 2.9 – Spectres XPS de survol et haute résolution avant abrasion de la surface et après 60 minutes d’abrasion pour la couche d’or de 2 nm déposée sur un substrat de Si avec attaque HF au préalable.



Figure 2.10 – Schéma d’après une analyse XPS d’une couche d’or de 2 nm avec une longue exposition à l’air.

- d’or métallique (1%),
- d’oxygène (50%),
- de carbone (20%),

L’oxygène et le carbone sont très probablement issus d’une contamination de surface.

L’analyse après 50 minutes d’abrasion révèle la présence :

- de silicium pur (dit métallique par convention) (48%),
- d’or sous une forme composée avec un autre élément (10%),
- de l’oxygène (42%).

Les pics du silicium oxydé et du carbone ont disparu après 50 minutes d’abrasion. Le schéma envisagé de la structure de la couche d’or est présentée sur l’image 2.10. Lors de la première analyse, on remarque que les éléments essentiellement détectés sont le silicium et l’oxygène. Il est probable que la couche de silicium oxydé, formée aux endroits non recouverts par le dépôt d’or, soit plus épaisse que le dépôt d’or lui-même. Ainsi, la première analyse détecte majoritairement le silicium oxydé.

Le composé d’or trouvé dans la partie basse de la couche d’or sur les trois échantillons n’a pas pu être défini précisément. Le spectre de l’or présente deux pics liés aux électrons $4f_{3/2}$ et $4f_{5/2}$. Au cours de l’abrasion, les deux pics du spectre de l’or se décalent vers des énergies de liaison plus élevées (85,3 nm pour le pic principal) que le pic de l’or (84,2 nm pour le pic principal) et diminuent en intensité. D’après les éléments présents, ce composé peut être soit un siliciure d’or, soit des atomes de silicium qui ont diffusés dans l’or. De façon courante, un siliciure a une énergie de liaison inférieure à l’élément simple, ce qui n’est pas le cas ici. De plus, le diagramme d’équilibre de phase de l’Au-Si est un simple eutectique. Un siliciure d’or ne peut pas exister dans un procédé à l’équilibre thermodynamique. Le siliciure est en état métastable et ne peut être formé seulement lors d’un procédé hors-équilibre. C’est ce qui a été démontré, dans la littérature, concernant la formation de nanofils d’ Au_5Si_2 [251]. Pour cette raison, l’hypothèse d’un siliciure d’or reste envisageable. Enfin, il est possible que le silicium ait diffusé dans la couche d’or et ait une influence sur les électrons de l’or induisant un décalage du spectre de l’or.

A partir des analyses XPS, des informations concernant le développement du silicium oxydé ont été apportées. Lorsque l’échantillon comportant 2 nm d’or est laissé à l’air une couche non

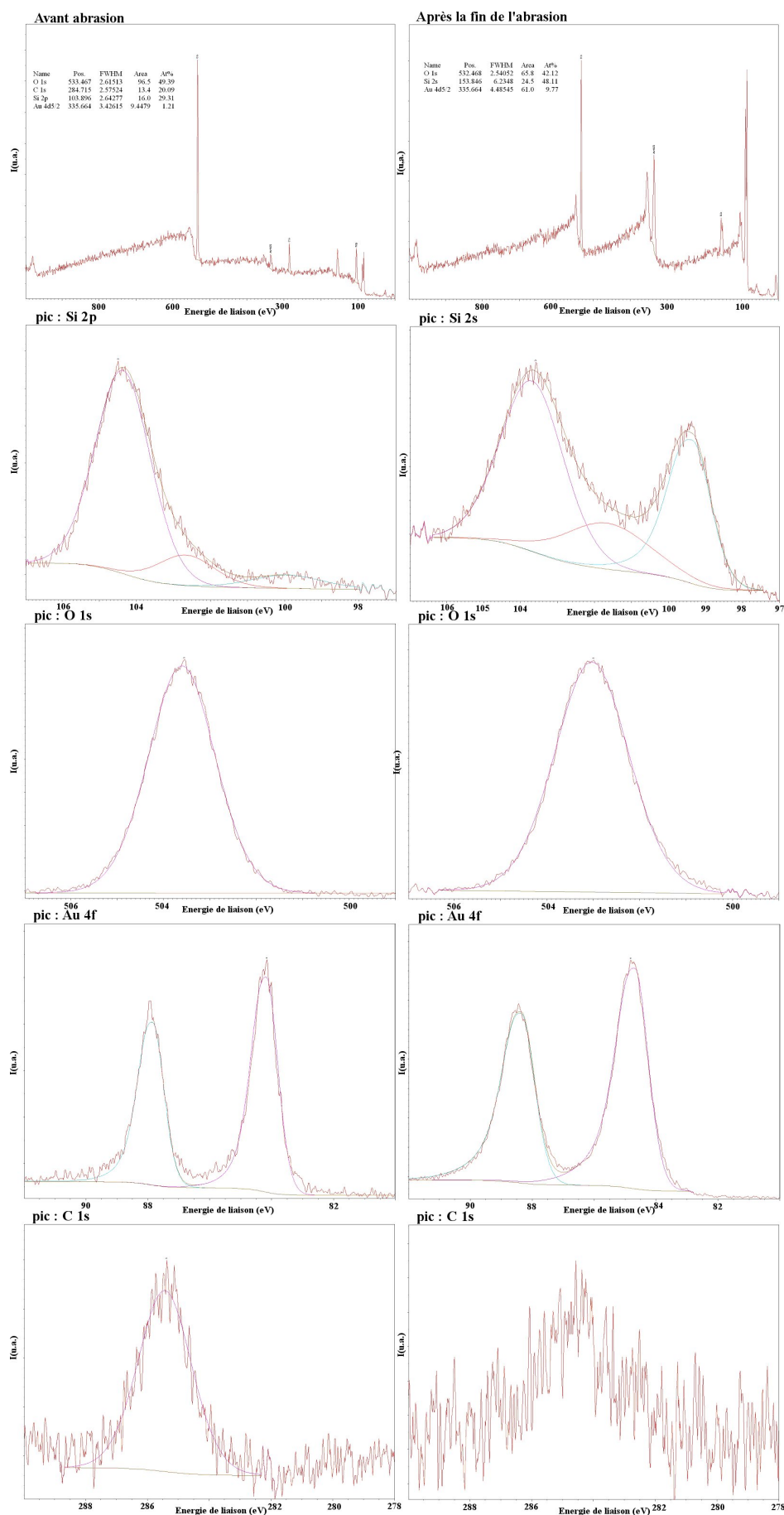


Figure 2.11 – Spectres XPS de survol et haute résolution avant abrasion de la surface et après 50 minutes d’abrasion pour la couche d’or de 2 nm déposée sur un substrat de Si avec une longue exposition à l’air.

négligeable de silicium oxydé se développe. Néanmoins, l'interface or-silicium reste difficile à caractériser, en particulier pour l'échantillon avec 10 nm d'or où celle-ci n'a pas été atteinte malgré 110 minutes d'abrasion. De même que pour l'échantillon avec 10 nm d'or, il est possible que le point d'analyse ne soit pas centré exactement au niveau du centre de l'abrasion.

2.2.4 Le procédé de recuit

Les expériences de recuit des couches d'or ont été effectuées dans deux réacteurs différents. Dans un premier temps, elles ont été conduites dans un four tubulaire. Puis, elles ont été réalisées dans le réacteur CVD qui est le réacteur employé pour la croissance des nanofils lorsque celui a été rendu opérationnel.

Le tableau 2.8 regroupe les principaux paramètres dans les deux réacteurs.

TAB. 2.8 – Conditions expérimentales dans le four tubulaire et dans le réacteur CVD.

Paramètre	Four tubulaire	Réacteur CVD
Type de chauffage	résistances	lampes
Gaz diluant	Argon	Hydrogène
Gaz pendant le recuit	Hydrogène	Hydrogène
Durée du recuit	10 min	10 min
Pression pendant le recuit	0,15 Torr (80 Pa)	10 Torr (1330 Pa)
Température pendant le recuit	gamme de 500°C à 600°C	gamme de 500°C à 600°C $T_{minRéacteurCVD} = 500°C$
Débit d'hydrogène	100 sccm	8,5 slm
Entrée dans le réacteur	à froid	à 500°C
Durée entre l'entrée et l'injection d'H ₂	1 heure	2 min
Sortie du réacteur	à 500°C	à 500°C
Durée entre la fin de l'injection d'H ₂ et la sortie	quelques minutes trempe à l'air	3 min refroidissement sous H ₂
Fonctionnement	manuel	automatique

Afin de connaître les diamètres et la densité des particules après démouillage, nous souhaitons les observer à la fin du palier de recuit. Comme le procédé est réalisé à température élevée, il est nécessaire d'effectuer une trempe. Les deux réacteurs présentent l'inconvénient de ne pas permettre une trempe immédiate. Dans le four tubulaire dont le fonctionnement est manuel, il faut cinq minutes de manipulation à l'utilisateur pour couper les gaz et sortir l'échantillon. Pour le réacteur CVD, il est nécessaire que la pression remonte de 10 Torr, pression de travail, à 50 Torr afin d'être égale à celle du sas de transfert, soit une étape de trois minutes.

Les premières mises en gouttes ont été réalisées dans le four tubulaire. Une optimisation du démouillage a été menée. Ces ensembles de gouttes ont servi aux premières croissances de nanofils ce qui a permis, dans un premier temps, d'éviter d'étudier simultanément la mise en

goutte et la croissance. Par la suite, une étude d'optimisation de la mise en goutte a été menée dans le réacteur CVD. Cela présente l'intérêt d'effectuer la mise en goutte et la croissance dans le même réacteur ce qui évite une remise à l'air. Ceci est intéressant dans une perspective de développement. Ces deux études sont présentées ici. L'étude de démouillage a été menée sur la couche d'or de 10 nm dont l'épaisseur et son incertitude ont été mesurées par ellipsométrie. Cette couche est continue. L'abréviation Au10/Si sera utilisée pour faire référence au dépôt d'or fait par pulvérisation sur une plaque de silicium non désoxydée.

Des expériences ont été réalisées pour des paliers de recuit de 5 minutes et de 10 minutes. La plupart des échantillons ayant subi un recuit de 5 minutes présentent un ensemble de gouttes pas totalement démouillées. Pour cette raison, la durée du recuit a été fixée à 10 minutes. Afin d'obtenir un ensemble de gouttes de faibles diamètres et de densité élevée, l'influence de la température sur le démouillage a été étudiée.

Le substrat utilisé pour les mises en goutte étudiées dans ce chapitre est du silicium orienté $\langle 100 \rangle$. Pour les croissances présentées dans le chapitre III, les substrats seront à la fois du silicium $\langle 100 \rangle$ et du silicium $\langle 111 \rangle$. Le silicium $\langle 100 \rangle$ est le substrat utilisé de façon standard en microélectronique et au laboratoire. Les premières expériences, dont les études de démouillage, ont été réalisées avec du Si $\langle 100 \rangle$. En raison de l'influence de l'orientation du substrat sur la croissance des nanofils, présenté au chapitre I, par la suite, le silicium $\langle 111 \rangle$ a été adopté comme substrat pour nos expériences. Les différences de démouillage entre les deux substrats ont été abordées dans l'étude théorique. Nous verrons dans le chapitre III qu'elles sont négligeables devant la gamme des diamètres de nanofils obtenue.

2.2.5 Influence de la température

Les populations de gouttes ont été analysées selon la méthode présentée en début de chapitre. La gamme de température explorée va de 500°C à 600°C. Le diamètre moyen est obtenu par la moyenne arithmétique sur les diamètres des particules analysées. Le diamètre modal, correspondant au maximum de la courbe, est le diamètre pour lequel la probabilité des diamètres est la plus élevée. L'analyse des diamètres permet d'obtenir un graphique qui donne la probabilité de présence de particules en fonction du diamètre. Cette probabilité est ramenée à une probabilité de densité de particules par unité de surface (μm^2).

2.2.5.1 Etude du démouillage d'un film d'or dans le four tubulaire

Les courbes obtenues ont d'abord été représentées dans le graphique 2.12 qui donne la densité par μm^2 en fonction du diamètre et des températures étudiées dans le four tubulaire. La différence de densité est nette entre l'échantillon recuit à 550°C et les autres. Afin de rendre plus visible les maximums des courbes, en particulier pour les recuits à 500°C et 600°C, l'abscisse a été présentée selon une échelle logarithmique. Ainsi, la figure 2.13 présente l'évolution du diamètre

des particules d'or et de la densité en échelle logarithmique en fonction de la température. Le tableau 2.9 regroupe les valeurs du diamètre modal, du diamètre moyen et de la densité pour les quatre températures étudiées.

TAB. 2.9 – Mesures statistiques réalisées sur les images MEB des démouillages dans le four tubulaire.

Température	Diamètre modal	Diamètre moyen	Densité
500°C	74 nm	113 nm	1,2 part./ μm^2
550°C	88 nm	98 nm	19,3 part./ μm^2
580°C	116 nm	136 nm	7,1 part./ μm^2
600°C	175 nm	275 nm	5,6 part./ μm^2

Pour un recuit effectué à 550°C, le diamètre moyen est plus faible que pour des recuits à 500°C, 580°C et 600°C. Cependant, le diamètre modal de l'échantillon recuit à 500°C est inférieur à celui recuit à 550°C. Alors que le diamètre moyen à 500°C, quant à lui, est supérieur au diamètre moyen à 550°C. Cela signifie qu'il existe plus de grosses particules dans l'échantillon à 500°C que dans celui à 550°C, ce qui va entraîner une augmentation du diamètre moyen alors que le diamètre modal sera peu modifié. Ceci est mis en évidence par la mesure de l'écart-type de la distribution des diamètres. L'écart-type est de 0,6533 pour le recuit à 500°C alors qu'il est de 0,3504 pour le recuit à 550°C.

La densité est largement supérieure pour l'échantillon recuit à 550°C que pour les recuits aux autres températures, ce qui se constate aisément sur le graphe 2.12 où le maximum de densité est trois fois supérieur à celui de la courbe à 580°C.

En résumé, le recuit à 550°C permet d'obtenir :

- une densité est plus élevée que pour les autres recuits : 19 particules/ μm^2 ,
- une distribution des diamètres plus fine, c'est-à-dire avec un nombre de très grosses particules (>200 nm de diamètre) plus faible que pour les autres échantillons.

Pour ces raisons, cette température a été retenue comme température de recuit pour les essais de croissance de nanofils.

La figure 2.14 présente les observations MEB faites de 500°C à 600°C. Les échantillons ne sont pas totalement homogènes. Les plaques de silicium n'ont pas subi d'attaque chimique, il est probable qu'il y ait des restes carbonés sur la surface qui modifient les démouillages par endroit. Le paragraphe 2.2.6 traite du démouillage sur une surface nettoyée au HF, où l'on constatera que l'homogénéité est améliorée.

Cette étude a permis de sélectionner la température qui donne le couple diamètre-densité le plus avantageux. Ces essais de démouillage dans le four tubulaire ont permis de valider un procédé de mise en goutte d'une couche d'or de 10 nm sur un substrat de silicium non désoxydé. Ces populations de gouttes ont, ensuite, pu être utilisées comme catalyseurs pour les premières

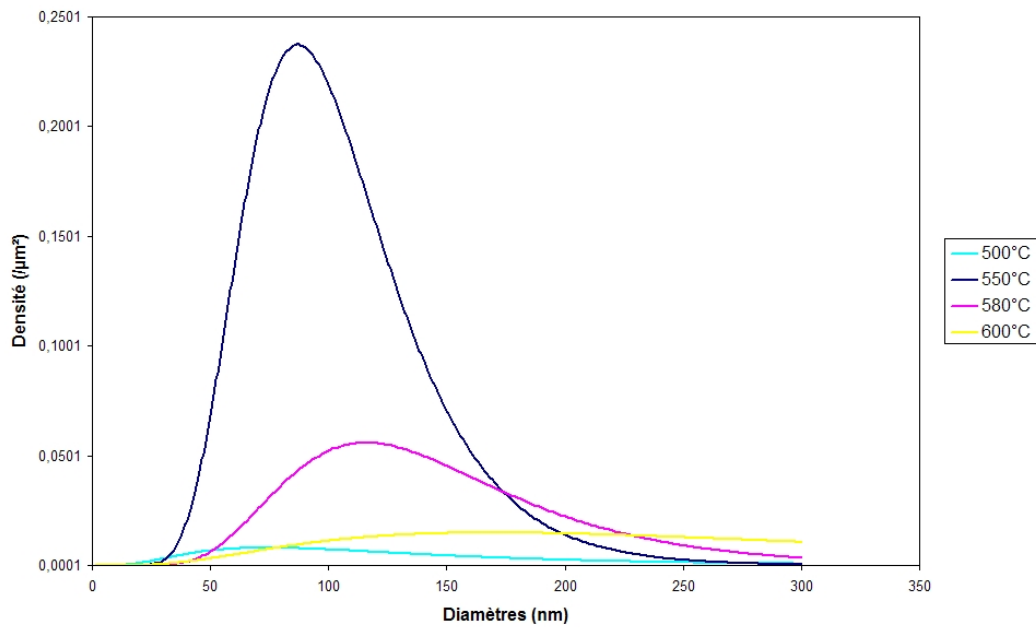


Figure 2.12 – Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit dans le four tubulaire.

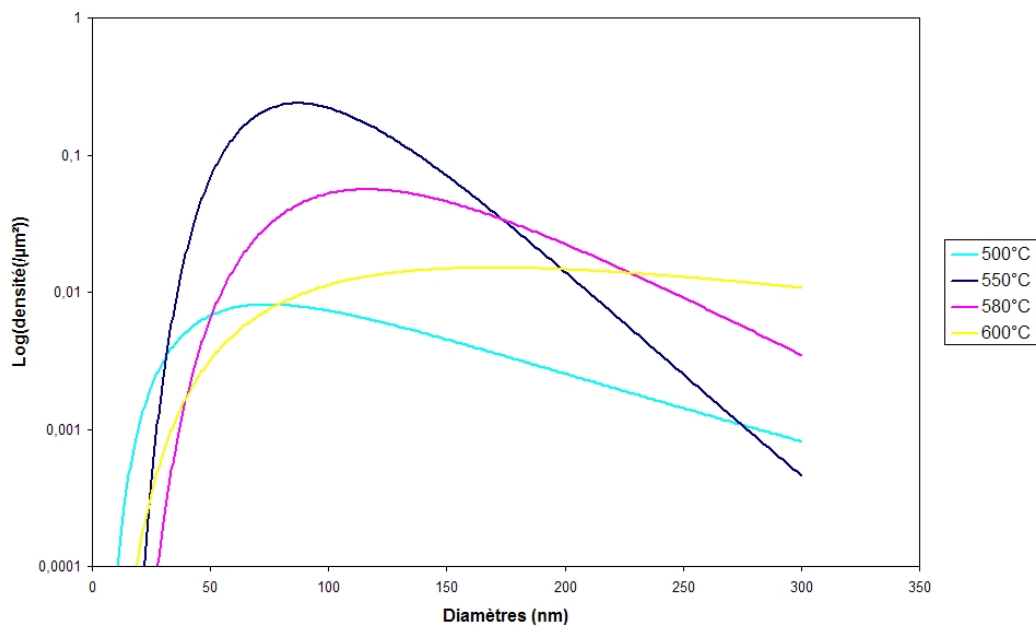


Figure 2.13 – Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit dans le four tubulaire. Abscisse en échelle logarithmique.

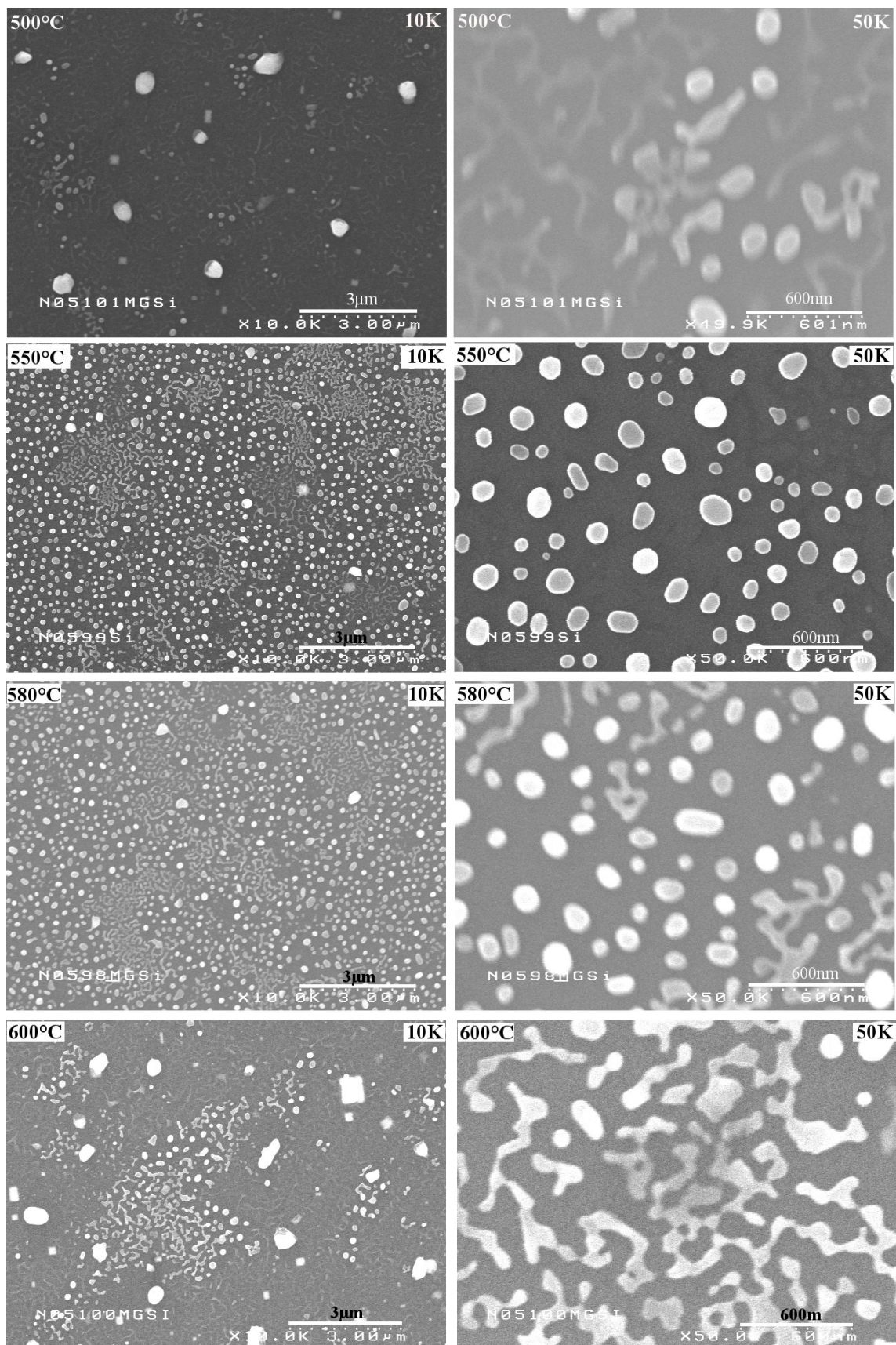


Figure 2.14 – Images MEB des nanoparticules d'or après recuit dans le four tubulaire.

croissances dans le réacteur CVD.

2.2.5.2 Etude du démouillage d'un film d'or dans le réacteur CVD

Afin de pouvoir effectuer le recuit et la croissance dans le même réacteur, l'étude de la température a été réalisée dans le réacteur CVD de croissance. Effectuer les étapes de démouillage et de croissance consécutivement dans le même réacteur présente l'avantage d'éviter un passage à l'air de l'échantillon. Pour des raisons techniques, 500°C est la température minimum de procédé actuelle dans le réacteur CVD.

Le tableau 2.10 regroupe les valeurs de diamètres modaux et moyen et de densité, obtenues pour les quatre températures considérées :

TAB. 2.10 – Mesures statistiques réalisées sur les images MEB des démouillages du réacteur CVD.

Température	Diamètre modal	Diamètre moyen	Densité
500°C	175 nm	234 nm	7,7 part./ μm^2
550°C	114 nm	131 nm	8,4 part./ μm^2
580°C	133 nm	174 nm	10,2 part./ μm^2
600°C	174 nm	273 nm	3,5 part./ μm^2

Les tendances sont similaires à celles observées pour l'étude de la température dans le four tubulaire. Néanmoins, les différences qui ont pu être observées entre le recuit à 500°C et les autres recuits sont moins marquées. En effet, les densités se situent entre 7 et 10 particules par μm^2 pour les recuits de 500°C, 550°C et 580°C et les diamètres modaux sont tous compris entre 100 et 200 nm (respectivement 100 et 300 nm pour les diamètres moyens).

Le recuit à 550°C conserve la probabilité de densité la plus élevée. De même, le diamètre le plus petit est atteint pour 550°C. Ainsi, la température choisie pour les démouillages effectués dans le réacteur CVD est 550°C, similaire à celle dans le four tubulaire.

La figure 2.17 présente les observations MEB qui ont permis de réaliser les analyses d'images.

2.2.5.3 Comparaison avec le modèle du démouillage

D'après le modèle présenté en 2.2.2, le diamètre minimum auquel on ajoute l'incertitude pour un substrat de silicium orienté $\langle 100 \rangle$ est de 220 nm. Lorsque l'on compare cette valeur aux valeurs mesurées de diamètres moyens après recuit dans le four tubulaire et le réacteur CVD, on constate que cinq valeurs sur huit sont inférieures à 220 nm. L'écart maximum se situe entre 98 nm, le diamètre moyen à 550°C dans le four tubulaire, et entre 220 nm, soit 44 %. On constate un décalage vers des diamètres plus petits que ceux prévus par la théorie.

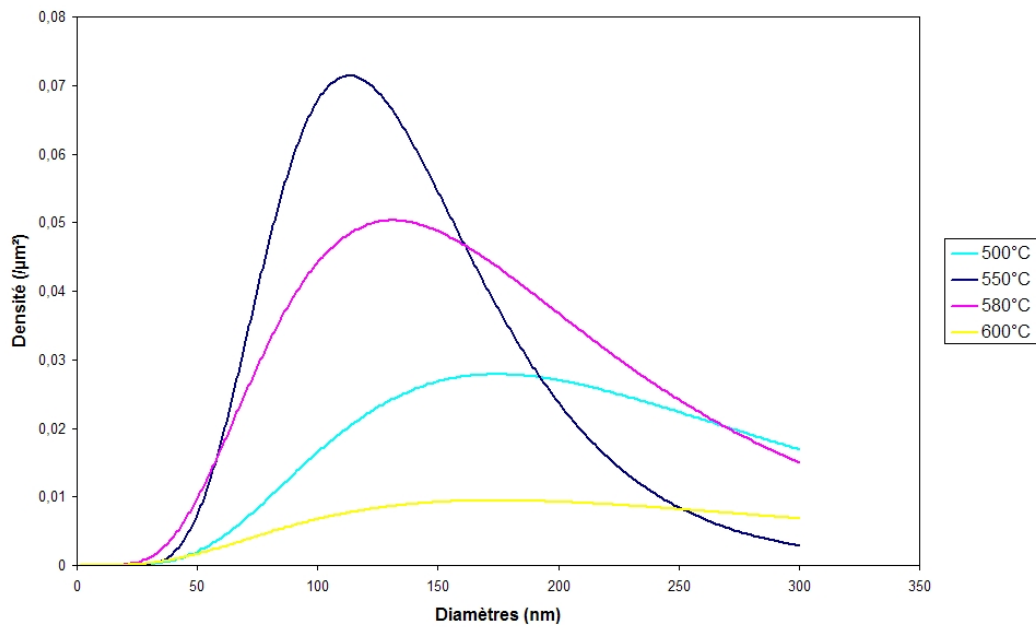


Figure 2.15 – Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit dans le réacteur CVD.

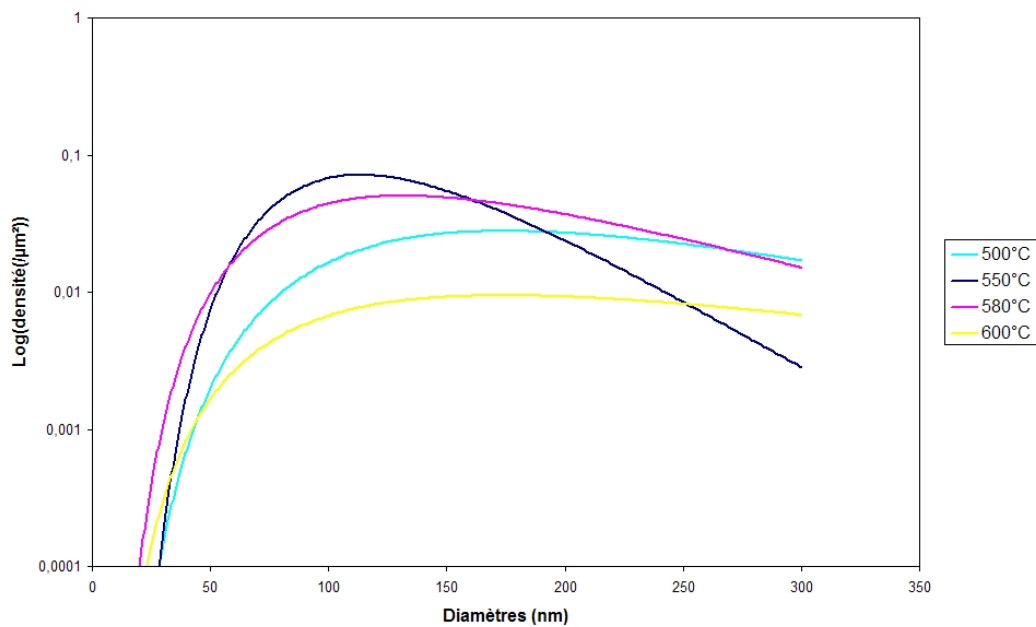
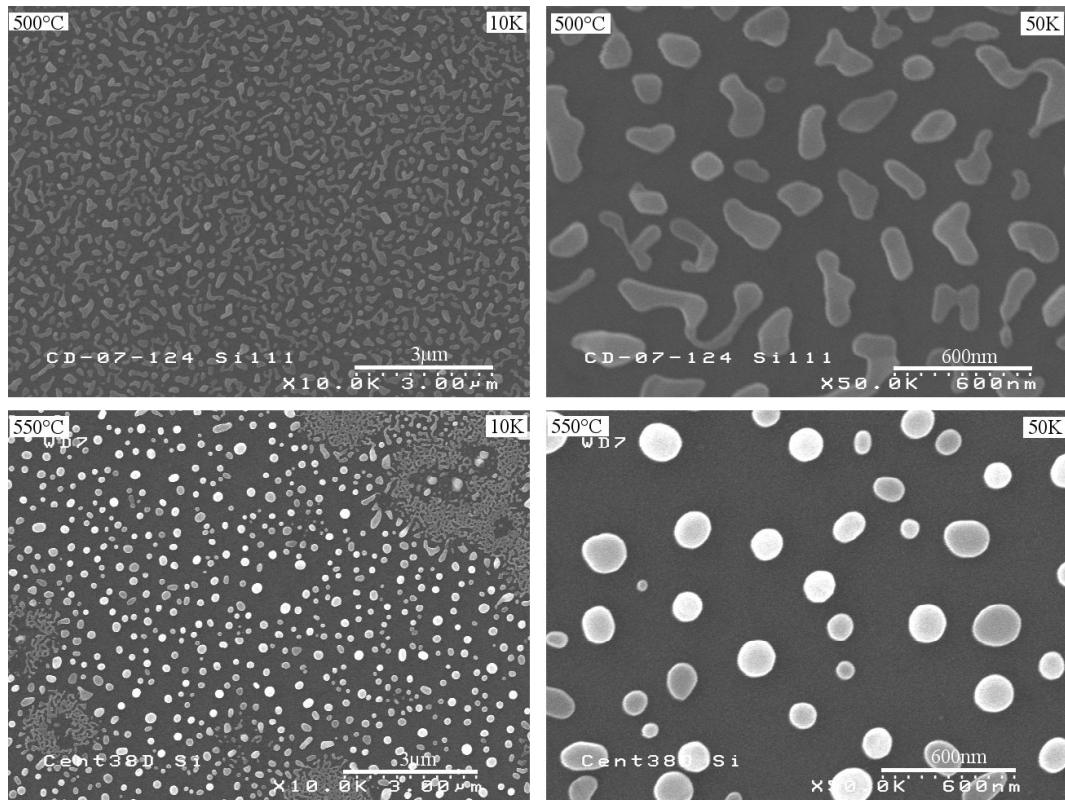


Figure 2.16 – Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit dans le réacteur CVD. Abscisse en échelle logarithmique.



Attention, images à 580°C et 600°C faites avec un autre MEB : grandissement identique, échelle différente.

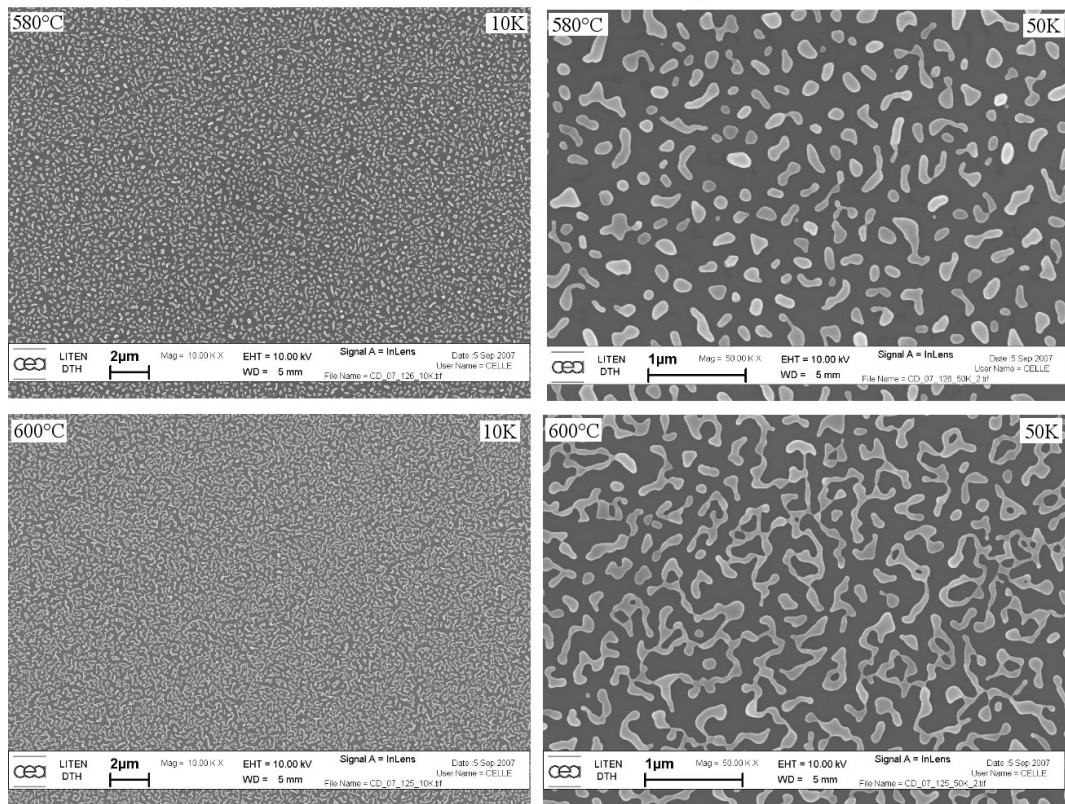


Figure 2.17 – Images MEB des nanoparticules d'or après recuit dans le réacteur CVD.

Le modèle théorique permet d'obtenir un ordre de grandeur des particules d'or qui vont se former lorsque l'on connaît l'épaisseur du film d'or. Ainsi, la plupart des ensembles de nanoparticules ne se trouvent pas à l'équilibre thermodynamique. Effectivement, d'après les estimations du temps nécessaire à la formation des trous, il faut 16 heures à 500°C pour un film de 10 nm d'épaisseur pour rejoindre l'équilibre thermodynamique. Nous avons vu qu'après dix minutes de recuit, la plupart des échantillons présentent un ensemble de particules bien formées. Il est donc important de noter que si nous réalisons un recuit de plusieurs heures, les diamètres des particules grossiraient petit à petit jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

2.2.6 Influence de l'attaque chimique d'acide fluorhydrique sur le démouillage

Il a été réalisé une attaque chimique au HF comme décrit au paragraphe 2.2.3.1 sur un substrat de silicium. Puis une couche de 10 nm d'or a été déposée par pulvérisation. Cet échantillon et l'échantillon identique sans attaque chimique ont subi un recuit dans le réacteur CVD avec les conditions suivantes : 550°C, 10 Torr, 10 min sous un flux d'hydrogène.

L'analyse d'images et l'exploitation des données ont permis d'obtenir les valeurs suivantes :

TAB. 2.11 – Mesures statistiques réalisées sur les images MEB des démouillages avec et sans attaque chimique au HF.

Substrat	Diamètre modal	Diamètre moyen	Densité
Si sans attaque HF	114 nm	131 nm	8,4 part./ μm^2
Si avec attaque HF	22 nm	25 nm	64,0 part./ μm^2

La réduction de diamètre et l'augmentation de densité est évidente lorsque l'attaque HF du substrat est effectuée. Le diamètre est divisé par cinq et la densité est multipliée par huit. Les deux distributions possèdent des écarts-types proches (0,3837 pour Si et 0,4056 pour Si nettoyé au HF), les populations de particules sont distribuées de façon égale pour les deux échantillons.

Suite à la simple observation des nanoparticules formées, ces mesures sont a priori prometteuses en raison du faible diamètre et de la forte densité. Néanmoins, les nanofils obtenus à partir des nanoparticules de 25 nm de diamètre présentent des diamètres de taille supérieure à 25 nm. Ce résultat sera commenté dans le chapitre III.

Ces mesures sont comparées avec les données théoriques établies à partir du principe thermodynamique du démouillage. Pour une couche d'or de 10 nm et un rayon R de pastille de 100 nm, le diamètre minimum est 112 nm et le diamètre moyen est 149 nm. Compte tenu de l'erreur du calcul théorique, la valeur expérimentale du diamètre (qu'il soit modal ou moyen) est effectivement supérieure à d_{min} théorique ce qui n'est pas le cas pour le Si attaqué HF. En effet, le diamètre mesuré (25 nm) est plus de trois fois inférieur au diamètre minimum avec l'incertitude, soit 87 nm.

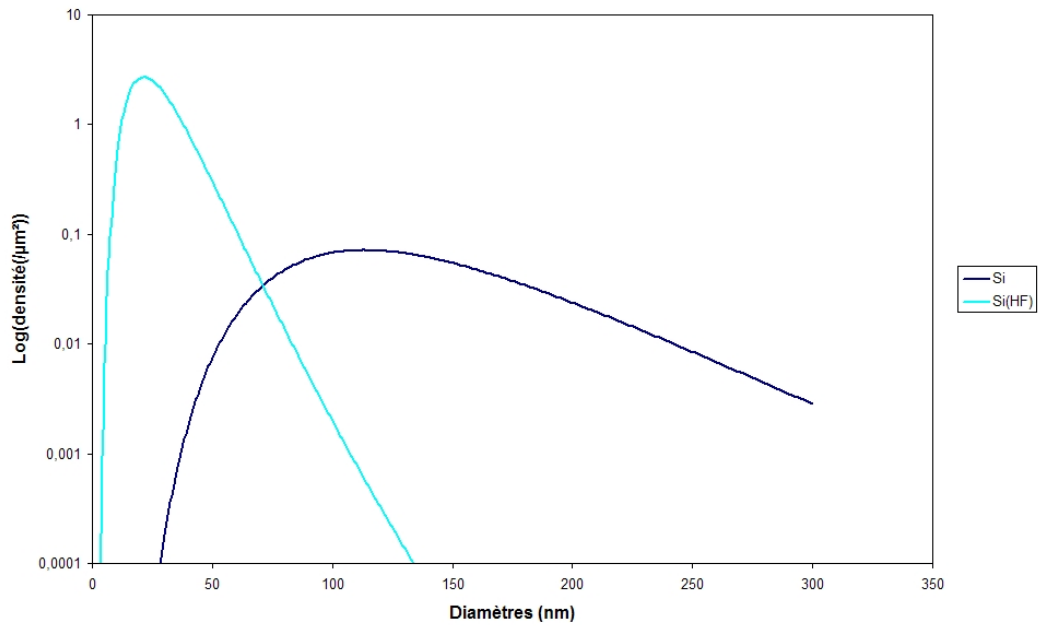


Figure 2.18 – Graphe des distributions selon la densité de diamètres moyens des particules après un recuit à 550°C sur différents substrats. Abscisse en échelle logarithmique.

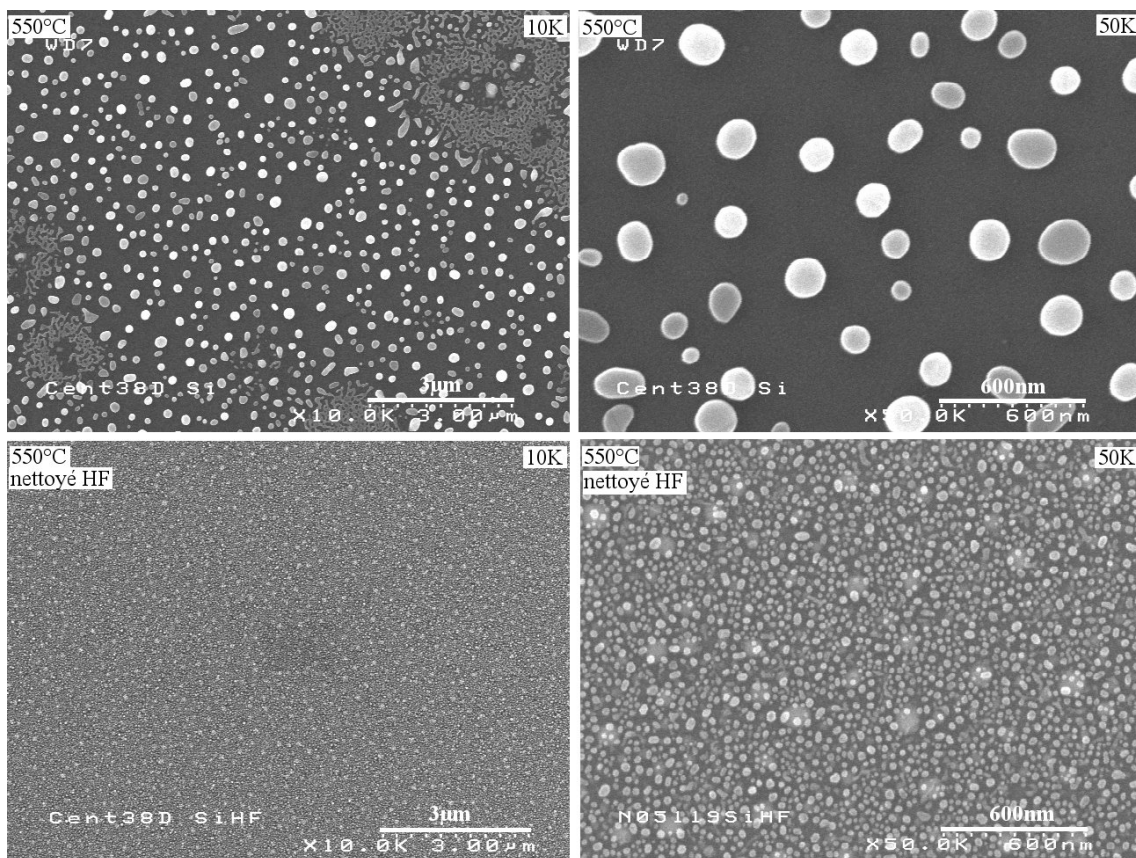


Figure 2.19 – Images MEB des nanoparticules d'or après recuit à 550°C dans le réacteur CVD avec et sans nettoyage chimique HF avant le dépôt d'or.

L'hypothèse la plus probable est que l'ensemble de nanoparticules sur le substrat au moment de l'observation ne se trouve pas à l'équilibre thermodynamique. Ce qui explique que, lorsque la croissance est effectuée sur ces gouttes, ces dernières évoluent vers leur équilibre thermodynamique, c'est-à-dire vers des gouttes plus grosses, avant le début de la croissance. Cette évolution, en raison de l'instabilité de l'état thermodynamique des gouttes, peut être très rapide.

Le retrait de la silice native modifie certainement l'état de surface du silicium et donc, la tension d'interface entre l'or et le silicium. La silice a une tension de surface égale à $1,5 \text{ J.m}^{-2}$, ce qui est supérieur à la tension de surface du silicium quelle que soit son orientation. Par conséquent, l'angle θ va être plus faible sur silice que sur silicium, ce qui va favoriser des gouttes plus grosses.

Cela a été vérifié expérimentalement. Un recuit dans les mêmes conditions (550°C , 10 Torr, 10 min sous H_2) d'une couche d'or sur silice a permis de constater la formation de gouttes de plus grande taille que sur silicium. Il a été mesuré un diamètre modal de 190 nm et un diamètre moyen de 229 nm.

Étant donné que S , le paramètre d'étalement, est plus faible dans le cas d'un couple $\text{SiO}_2\text{-Au}$ que Si-Au , lorsque la couche de silice native est introduite entre le silicium et l'or, il est probable qu'elle favorise une diminution de $S_{\text{Si-Au}}$. Ceci engendre un démouillage plus aisé en présence de silice native et, à l'inverse, un démouillage moins facile sur silicium sans silice native. A température fixée (550°C), cela se traduit par une légère variation de la durée de démouillage, passage de l'état de film continu à celui de particules.

Par ailleurs, on remarque que l'ensemble de particules obtenu avec une attaque HF est plus homogène que les mises en gouttes réalisées sans attaque chimique. L'attaque chimique permet aussi d'enlever les impuretés qui ne le sont pas avec le seul usage de la soufflette. Ces impuretés sont des sites de nucléation préférentielle pour les nanoparticules et, en particulier, pour des particules de grosse taille que l'on retrouve régulièrement sur les substrats non nettoyés après démouillage.

2.2.7 Discussion sur l'état de la particule : liquide ou solide

La composition de la goutte va avoir une influence non négligeable sur son état liquide ou solide. Deux cas sont envisageables pour une goutte d'or déposée sur un substrat de silicium comportant une couche de silice native :

- soit la particule est composée uniquement d'or : c'est-à-dire que le silicium ne diffuse pas à travers la silice native dans la goutte d'or,
- soit la particule est composée d'un mélange Au-Si : c'est-à-dire que le silicium diffuse et s'insère dans la goutte d'or.

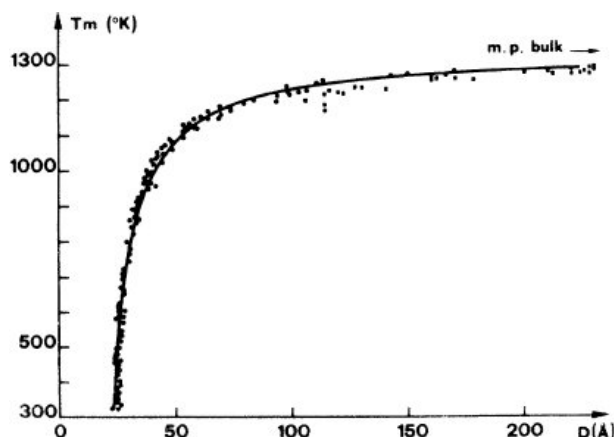


Figure 2.20 – Valeurs expérimentales et théoriques de la température de fusion de l'or pur en fonction du diamètre de la particule [241]. Les points sont issus des expériences et la ligne représente la régression issue de la théorie.

1) **La particule est composée d'or** : Une étude a déjà été réalisée concernant l'effet de la taille sur la température de fusion de particules nanométriques d'or [241]. Le graphe 2.20 donne l'évolution de la température de fusion en fonction du diamètre des particules. On remarque que pour nos températures de travail entre 500°C et 600°C, soit entre 773 K et 873 K, seules les particules ayant un diamètre inférieur à 25 Å sont liquides. Au-dessus de 25 Å de diamètre, les particules restent solides.

2) **La particule est composée d'un alliage Au-Si** : Dans ce cas, pour connaître l'état de la goutte, nous nous référons au diagramme de phase de l'Au-Si (voir chapitre I figure 1.21). A 500°C, une goutte qui a une composition entre 17 et 23 %at. de silicium est liquide. Si la composition est inférieure, la goutte est composée d'une phase liquide d'or-silicium et d'une phase solide d'or. Si la composition est supérieure, la particule est composée d'une phase liquide d'or-silicium et d'une phase solide de silicium. Lorsque la particule va être à la composition de l'eutectique, elle va devenir liquide spontanément.

Ainsi, la particule d'or, si elle est déposée sur une couche de silice, restera solide entre 500°C et 600°C. Par contre, si elle est déposée directement en contact avec le silicium, elle deviendra spontanément liquide.

2.3 Le catalyseur à base de colloïdes d'or

L'utilisation de colloïdes d'or est la seconde voie qui a été employée afin d'obtenir des catalyseurs sous forme de nanoparticules d'or.

Pour que les particules d'or en solution ne s'agglomèrent pas, elles sont stabilisées par une couche de molécules organiques qui les entourent de façon micellaire que l'on nommera gangue orga-

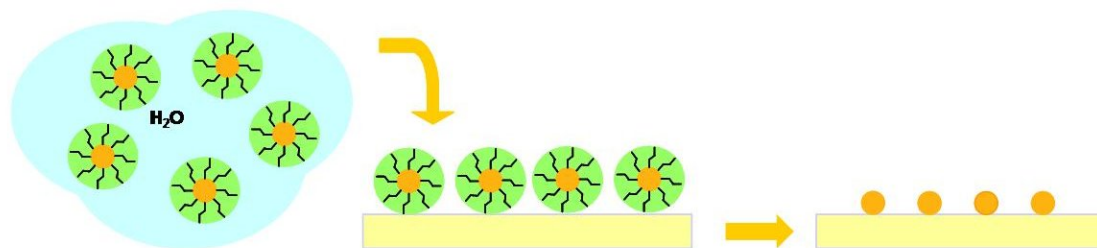


Figure 2.21 – Schéma des étapes de mise en oeuvre du catalyseur d'or à partir de colloïdes : dispense et retrait de la gangue organique des colloïdes d'or.

nique. Il est nécessaire de retirer cette gangue organique sinon celle-ci inhibe la croissance des nanofils. Afin d'obtenir nos catalyseurs, une étape de dispense sur le substrat de silicium et une étape de retrait de la gangue organique sont nécessaires. Ces deux étapes sont schématisées sur la figure 2.21.

Les solutions colloïdales de nanoparticules d'or sont synthétisées par voie chimique et commercialisées. Les solutions sont généralement stabilisées avec des molécules de citrate ou d'alcane-thiol et ont comme solvant de l'eau ou du toluène.

L'avantage principal des colloïdes d'or est la calibration précise des nanoparticules. Il est possible aujourd'hui de se procurer des solutions de colloïdes ayant des diamètres variables de 2 à 250 nm. Nous avons acheté des colloïdes avec des diamètres de 5, 10, 20 et 30 nm. Le tableau 2.12 présente les données fournisseurs des colloïdes de la société Ted Pella. On constate la faible dispersion de taille des diamètres.

TAB. 2.12 – Diamètres moyens et coefficient de variation des colloïdes d'or commercialisés par la société Ted Pella.

Diamètre visé	Diamètre moyen des particules vendues	Coefficient de variation autour du diamètre
5 nm	5,4 nm	15%
10 nm	9,2 nm	<10%
20 nm	19,5 nm	<8%
30 nm	29,9 nm	<8%

L'objectif de l'emploi de colloïdes d'or est d'utiliser des particules d'or calibrées précisément en diamètre afin d'obtenir des nanofils de faible diamètre et avec une faible dispersion autour de la valeur du diamètre moyen.

Nous présentons ici les méthodes utilisées pour obtenir les colloïdes dispersés sur une plaque de silicium. Les résultats de croissance de nanofils à partir de ces colloïdes seront présentés dans le chapitre III.

2.3.1 Etat de l'art

Dans la littérature, des synthèses de nanofils à partir de colloïdes de 5, 10, 20 et 30 nm de diamètres sont présentées [163]. Il est courant d'ajouter une couche d'"accroche" entre le substrat de silicium et les colloïdes d'or afin que ces derniers adhèrent mieux au substrat. Généralement, il est utilisé de la poly-L-lysine ou du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Les substrats de croissance sont préparés en déposant, d'abord, de la poly-L-lysine de la société Ted Pella à 0,1 % sur des wafers oxydés, puis, les nanoparticules d'or. Les nanoparticules chargés négativement collent à la poly-L-lysine chargée positivement. La bonne dispersion des nanoparticules d'or est vérifiée par MEB ou AFM.

2.3.2 La dispersion des colloïdes sur le substrat

Nous avons utilisé trois types de dépôts par voie liquide pour réaliser la dispense des colloïdes sur le substrat de silicium :

- le dépôt à la tournette (Spin Coating en anglais),
- le dépôt par évaporation d'une goutte,
- le dépôt par trempage.

Grâce à un échange avec le laboratoire des technologies des traceurs (L2T) du CEA-LITEN, des colloïdes de 20 nm de diamètre dispensés sur un substrat de silicium $\langle 111 \rangle$ nous ont également été fournis.

Nous présentons rapidement ci-dessous quelques résultats de dispense effectués au laboratoire.

Dépôt à la tournette : La solution est déposée au centre du substrat en rotation. Sous l'influence de la force centrifuge résultant de la rotation, le liquide se répand uniformément du centre vers la périphérie du substrat. Vitesse et temps de rotation sont les paramètres essentiels qui induisent épaisseur, planéité et régularité de la couche déposée. La mouillabilité du substrat doit être préalablement assurée par un excellent nettoyage qui en chasse toute impureté. Un composé d'accrochage est quelquefois nécessaire.

Dépôt par évaporation d'une goutte : L'échantillon de silicium de quelques centimètres carrés est déposé sur une plaque chauffante. Une goutte calibrée de solution colloïdale est déposée à sa surface. Dès que l'évaporation du solvant a eu lieu, l'échantillon est retiré de la plaque.

Dépôt par trempage : L'échantillon est totalement immergé dans la solution colloïdale pour un temps fixé.

La figure 2.22 illustre les résultats de dispense des colloïdes sur substrat de silicium. Le dépôt à la tournette présente deux inconvénients. D'une part, la densité obtenue est faible. D'autre part, lorsque la vitesse de rotation est diminuée, on constate la formation d'agglomérats de particules d'or comme sur la figure 2.22d. Pour un dépôt de colloïdes sans lysine déposée au préalable, la densité est comprise entre 0,5 et 1,5 particules par μm^2 . Pour un dépôt de colloïdes avec lysine, elle est comprise entre 3 et 7 particules par μm^2 .

Le dépôt par évaporation donne une répartition de colloïdes inhomogène à la surface, en particulier au niveau des fronts d'évaporation des gouttes de solution. On constate également la formation de très grands agglomérats avec des formes dendritiques, comme sur la figure 2.22c. Le dépôt par trempage est celui qui donne la densité la plus élevée. Cependant, lors de nos essais, nous avons constaté que les particules se présentaient en de nombreux endroits sous forme agglomérées. Ensuite, les paramètres du trempage ont été optimisés comme le montrent les figures 2.22e et f. Des solutions plus concentrées que celles vendues dans le commerce ont été synthétisées. Le résultat de la dispense est présentée en 2.22g. La densité obtenue est d'environ 600 particules par μm^2 , ce qui est particulièrement élevé, et les nanoparticules sont très peu agglomérées, au maximum, elles sont groupées par deux. La qualité de la dispense réalisée par le L2T se démarque nettement des quelques essais que nous avons fait au laboratoire.

Dans le chapitre III, nous présenterons les croissances effectuées sur les colloïdes déposés par trempage.

2.3.3 Le retrait de la gangue organique

Nous avons utilisé une méthode thermique qui permet de retirer la gangue organique présente autour des particules d'or. L'inconvénient du palier d'oxygène est qu'il va créer une couche d'oxyde sur le substrat de silicium et très probablement entre la particule d'or et le substrat. Cette couche de silice est indésirable car elle va empêcher l'épitaxie entre le substrat et le nanofil.

Les particules obtenues par cette seconde méthode seront nommées dans le reste du manuscrit colloïdes d'or.

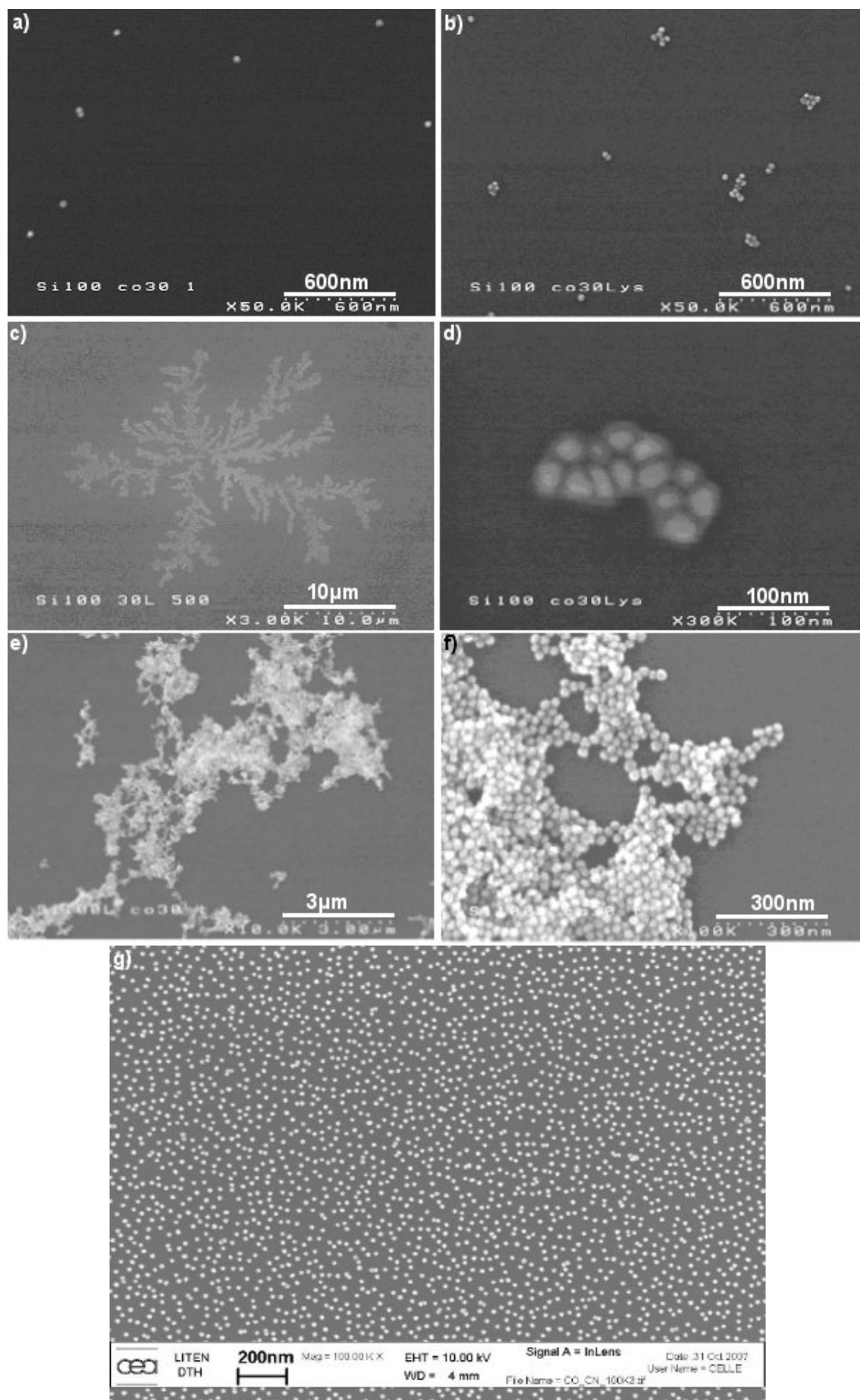


Figure 2.22 – Images MEB de colloïdes d'or déposés sur une plaque de silicium : a)-d) par dépôt à la tournette, e)-f)-g) par trempage.

2.4 Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a tout d'abord présenté les techniques d'observation des nanoparticules ainsi que les moyens statistiques mis en oeuvre afin d'étudier les populations de nanoparticules.

Dans un premier temps, nous avons abordé le démouillage de façon théorique en considérant à la fois les aspects thermodynamique et cinétique. Puis, nous avons réalisé et analysé des démouillages de films minces d'or. L'ellipsométrie et la spectroscopie de photoélectrons X nous ont fourni des informations sur l'épaisseur et la composition de la couche d'or. Les deux approches, théorique et expérimentale, ont confirmé l'importance de la température du démouillage et de l'état du substrat de silicium.

Étant donné le rôle important du catalyseur dans la croissance des nanofils, ce chapitre nous a permis de poser les bases nécessaires au chapitre III qui va traiter de la croissance des nanofils de silicium. La croissance sera réalisée à partir de catalyseurs issus du démouillage et des solutions colloïdales. Une étude paramétrique de la croissance sera menée en fonction de la température, de la pression, de l'attaque chimique ou non du substrat et de la nature du précurseur gazeux. Puis, une étude structurale des nanofils sera présentée.

Chapitre 3

Etude de la croissance des nanofils de silicium et leur caractérisation

Sommaire

3.1	Le dispositif expérimental et la caractérisation	102
3.1.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	102
3.1.2	Le réacteur de CVD	105
3.1.3	La caractérisation des nanofils	107
3.2	Etude de la croissance des nanofils de silicium	109
3.2.1	Croissance des nanofils	109
3.2.2	Influence de la préparation du substrat	110
3.2.3	Influence de la température	112
3.2.4	Influence de la pression	114
3.2.5	Influence du temps de croissance	116
3.2.6	Influence de la nature du précurseur gazeux	118
3.2.7	Croissance de nanofils à partir de colloïdes d'or	120
3.2.8	Résumé de l'étude de la croissance	122
3.3	Structure cristalline et composition des nanofils	124
3.3.1	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	124
3.3.2	Localisation et structure cristalline du catalyseur	125
3.3.3	Caractérisation structurale des nanofils	128
3.4	Conclusion du chapitre III	134

Une partie importante du travail de thèse a été l'étude de la croissance des nanofils de silicium. En effet, avant de pouvoir synthétiser des nanofils dopés ou hétérostructurés, il est nécessaire de maîtriser la croissance des nanofils simples.

Dans un premier temps, nous présenterons le dépôt chimique en phase vapeur ainsi que le réacteur dans lequel il est utilisé. Puis, suivra une brève présentation de la méthodologie de mesure des nanofils réalisé sur les images MEB. Dans un second temps, l'étude de la croissance

des nanofils en fonction de la température, de la pression, de la nature du précurseur gazeux, de l'épaisseur d'or et de la préparation du substrat sera détaillée. La croissance à partir de colloïdes fera également l'objet d'un paragraphe. Pour finir, la caractérisation structurale réalisée par microscopie électronique en transmission (MET) apportera des informations sur la cristallinité des nanofils et les défauts structuraux observés.

3.1 Le dispositif expérimental et la caractérisation

3.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur, couramment appelé CVD, par abréviation du terme anglais Chemical Vapor Deposition, est un procédé qui permet d'obtenir une couche mince de matériau sur un substrat solide à partir de précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Ce procédé est surtout utilisé pour déposer des couches minces allant de 10 nanomètres à 10 microns.

Pour obtenir un dépôt par CVD, il est nécessaire d'activer la réaction chimique qui a lieu au niveau de la surface du substrat, ce qui se fait généralement par énergie thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour dissocier les molécules gazeuses nécessaires à la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée (500 à 1000 °C), la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence au revêtement. On cherche à minimiser les réactions en phase homogène (phase gaz) qui produisent un solide pulvérulent non adhérent à la surface, et à favoriser les réactions en phase hétérogène (les réactions de surface). La formule suivante permet de schématiser le principe du procédé où A est un gaz, B un solide et C un gaz :

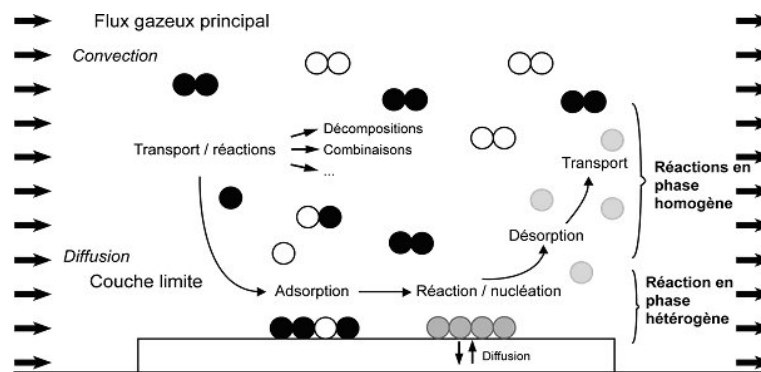


Figure 3.1 – Étapes de dépôt de couches minces par CVD thermique.

Le processus de formation de la couche mince, illustré sur la figure 3.1, passe par les étapes suivantes :

1. Convection et diffusion des réactants de l'entrée du réacteur vers la zone de réaction,
2. Formation d'espèces intermédiaires réactives amorcée par l'énergie thermique fournie par la température élevée du réacteur,
3. Convection et diffusion vers la surface de la plaque,
4. Adsorption des espèces au niveau de la surface,
5. Réaction chimique avec les espèces de la surface,
6. Migration des atomes adsorbés vers les sites de nucléation et incorporation dans le réseau cristallin : formation du film,
7. Désorption des espèces secondaires suivie d'une convection-diffusion vers l'extraction du réacteur.

Les avantages de croissance par CVD [252–254] :

- très grande pureté des matériaux déposés,
- multiples possibilités dans le choix des matériaux à déposer,
- possibilité d'obtenir des dépôts sur des pièces de formes complexes (intérieur de cylindre par exemple).
- épaisseur du dépôt uniforme,
- bonne adhérence entre couche et support,
- vitesse de dépôt “assez” élevée.

Les inconvénients du CVD thermique [252–254] :

- cinétiques des réactions complexe,
- risque de dégradation du substrat ou des ensembles que l'on souhaite traiter en raison de la température élevée,
- gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs.

Le Torr est l'unité classiquement utilisé en CVD. Dans la suite du manuscrit, les pressions données en Torr seront également converties en Pascal (unité S.I.). Les techniques en phase vapeur sont multiples et varient selon les critères suivants :

- la gamme de pression utilisée lors du dépôt :
 - entre 10^{-4} Torr ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa) et 10^{-3} Torr ($1,3 \cdot 10^{-1}$ Pa) : UHVCVD (Ultra High Vacuum CVD),
 - du Torr à la dizaine de Torr : RPCVD (Reduced Pressure CVD) ou LPCVD (Low Pressure CVD),
 - pression atmosphérique : APCVD (Atmospheric Pressure),
- l'assistance éventuelle des réactions chimiques :
 - assistées par plasma : PECVD (Plasma Enhanced CVD),

- assistées par UV : UVCVD,
- assistées par aérosol : AACVD (Aerosol Assisted CVD),
- la technique ou le type de précurseurs utilisés :
 - utilisation d'organométalliques : MOCVD (Metal Organic CVD),
 - utilisation d'un faisceau d'électrons ou d'ions : EB ou IB-PECVD (Electron Beam ou Ion Beam PECVD).

L'objectif de ces techniques (ou techniques couplées) est de diminuer la température et de faire varier la vitesse de croissance, par exemple en la réduisant comme pour l'ALCVD (Atomic Layer CVD) qui permet des dépôts couche atomique par couche atomique.

Les régimes de croissance CVD :

En fonction de la température, les vitesses de dépôt ne sont pas contrôlées par les mêmes processus : on distingue trois régimes de dépôts différents, représentés sur la Figure 3.2 [255] :

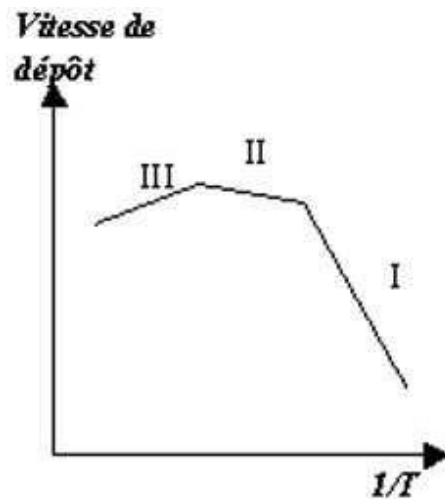


Figure 3.2 – Régimes de croissance en CVD.

- Dépôt contrôlé par la surface (régime cinétique, noté I sur la Figure 3.2) : si l'apport de matière réactive est supérieur à sa consommation par la réaction à la surface du substrat, c'est la vitesse de réaction chimique qui limite la croissance. La vitesse de croissance dépend alors fortement de la température du dépôt.
- Dépôt contrôlé par la diffusion (noté II sur la Figure 3.2) : La température influe peu sur la diffusion au voisinage du substrat (zone aussi appelée "couche limite") et donc sur la vitesse de dépôt (la vitesse de réaction est plus rapide que la vitesse d'apport de matière). Si la réaction à la surface consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est le transport des réactifs à travers la couche limite qui limite le processus de croissance. En CVD, on considère le gaz comme un milieu continu, c'est à dire que le libre parcours moyen des molécules, l , est très petit devant les dimensions caractéristiques du réacteur.

- Dépôt en phase homogène (noté III sur la Figure 3.2) : lorsque la température au voisinage du substrat est trop élevée, des réactions en phase gazeuse se produisent avant même que le gaz n'atteigne le substrat, en conséquence, la vitesse de croissance du film diminue.

Nous verrons dans le paragraphe 3.2.3 que les cinétiques de croissance observées pour les nanofils peuvent être comparées à celles en CVD non catalytique.

3.1.2 Le réacteur de CVD

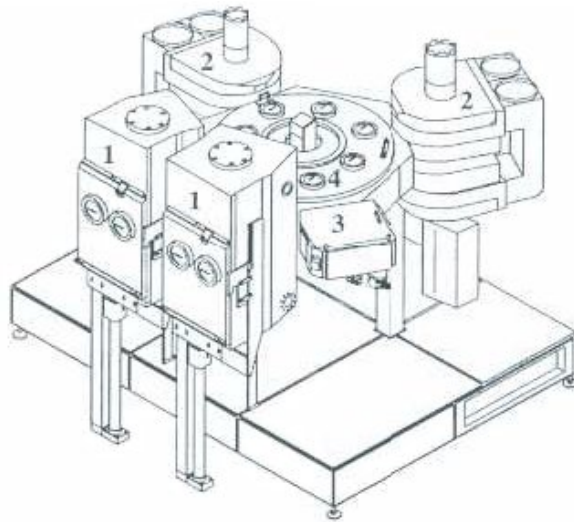


Figure 3.3 – Schéma du réacteur CVD utilisé pour la croissance des nanofils.

La présentation du réacteur se base sur celle faite par G. Savelli dont les travaux de thèse portaient sur la réalisation de multi-couches Si/SiGe dans le même réacteur CVD [205].

Il s'agit d'un équipement industriel CVD multi-chambres d'Applied Materials. Cette machine appartient à la génération des machines multi-tâches multi-procédés (cluster tools), nom générique des multiréacteurs. Elle possède un robot passeur de plaques sous vide ou atmosphère contrôlée. C'est un réacteur plaque à plaque qui permet de traiter aussi bien des substrats de silicium de 100 mm de diamètre que de 200 mm. Afin de pouvoir traiter des échantillons de plus petite taille, nous avons utilisé un substrat de silicium de 200 mm aminci sur l'équivalent d'un substrat de 100 mm en son centre. Ainsi, il est possible de positionner les échantillons et même un substrat de 100 mm sur cette plaque spéciale et, ce, sans risques de perte des échantillons dans le réacteur. Une vue d'ensemble de l'équipement est donnée sur la figure 3.3.

Ce dispositif est équipé de :

- deux sas de chargement/déchargement des plaques (1),
- deux chambres de procédés (2) dont l'une utilisée pour les croissances des nanofils de Si et de SiGe avec ou sans dopage et pour les films minces,
- une chambre de centrage de la plaque avant introduction dans la chambre de procédé, servant aussi au refroidissement de la plaque après dépôt (3),
- une chambre de transfert composée d'un robot assurant le transfert des plaques (4).

Pour un fonctionnement automatique, le chemin suivi par une plaque est le suivant : le robot prend un substrat dans l'un des sas de chargement/déchargement, l'apporte dans la chambre de centrage où la position du substrat est repérée par une série de diodes infrarouges, puis le transfère dans l'une ou/et l'autre des chambres de procédé utilisées. Après le dépôt, le robot transporte la plaque dans la chambre de refroidissement, la remet à la même position dans le sas, et prend la plaque suivante.

La pression dans les sas de chargement/déchargement, dans la chambre de transfert et dans la chambre de centrage est maintenue à 50 Torr (6655 Pa) et est assurée par deux pompes : l'une commune aux deux sas et l'autre aux chambres de transfert et de centrage. Chaque chambre de procédé possède également une pompe qui régule la pression de quelques Torr à la pression atmosphérique.

Les sas de chargement/déchargement et les chambres de transfert et de centrage sont maintenues sous azote. Les chambres de dépôt sont, quant à elles, sous une atmosphère d'azote à l'état de repos et sous hydrogène en mode actif, c'est-à-dire lorsque des expériences sont prévues et que la chambre est mise en chauffe.

Les deux chambres de procédé sont identiques et sont représentées sur la figure 3.4. Elles sont chacune constituées de :

- deux dômes en quartz (supérieur et inférieur), notés (1), à l'intérieur desquels le substrat est introduit. Ce dernier repose sur un suscepteur de graphite recouvert de SiC (2), qui tourne pendant le dépôt avec une vitesse de rotation variable (en général 20 tours/min). Cette rotation du suscepteur permet d'obtenir un dépôt uniforme. Les gaz sont injectés latéralement, traversent la chambre de dépôt et sont évacués du côté opposé. Il faut noter que toutes les pièces internes à la chambre sont en quartz afin d'éviter toute contamination métallique.
- le chauffage est assuré par vingt lampes halogènes (3) situées au-dessus du suscepteur et vingt lampes situées en dessous. Le contrôle de la température est réalisé par deux pyromètres optiques, l'un placé au-dessus de la plaque de silicium, et l'autre en dessous du suscepteur. La régulation de la température pendant le procédé peut être commandée par l'un ou/et l'autre des pyromètres dans une gamme de température variant de 500 à 1196°C (774 à 1470K). Le refroidissement de la chambre est assuré par une circulation externe d'air et d'eau.

Les chambres de procédé ont une procédure de nettoyage in-situ qui permet de graver les dépôts accumulés sur les parties en quartz, et ainsi d'éviter toute contamination plaque-à-plaque par les dopants qui seraient susceptibles de s'adsorber sur le quartz. Ce nettoyage est réalisé en utilisant les propriétés de gravure du silicium et de ses composés par l'acide chlorhydrique (HCl) à des températures élevées. Il nécessite l'introduction massive de HCl (15 L/min) à une pression,

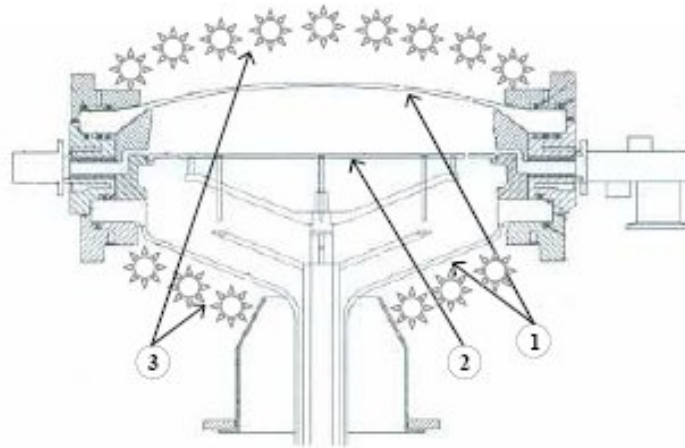


Figure 3.4 – Schéma d'une chambre de procédés avec le dôme en quartz (1), le suscepteur (2) et les lampes (3).

qui diffère de la pression de travail, légèrement inférieure à la pression atmosphérique (600 Torr) et à une température de 1096°C (1370 K) pendant quelques minutes.

Les gaz réactants sont le silane, SiH_4 , comme précurseur du silicium, et le germane, GeH_4 , dilué à 10 % dans l'hydrogène, comme précurseur du germanium. Les dopants sont le diborane, B_2H_6 , pour le type p et la phosphine, PH_3 , pour le type n, tout deux dilués à 1 % dans l'hydrogène. De plus, afin d'obtenir une gamme de dopage plus large, un panneau de dilution supplémentaire à l'hydrogène a été intégré à la machine. Le chlorure d'hydrogène, HCl , a deux utilisations indépendantes : il peut être additionné aux gaz de procédés à des débits inférieurs à 200 sccm, il est utilisé lors de la procédure de nettoyage de la chambre à un débit de 15 L/min.

3.1.3 La caractérisation des nanofils

L'étude des nanofils de silicium présentée au paragraphe 3.2 a été réalisée à partir d'images MEB des nanofils synthétisés. Trois paramètres ont fait l'objet de mesures numériques :

- la hauteur moyenne des tapis de nanofils,
- les diamètres des nanofils,
- la densité de nanofils.

Les nanofils sont directement observés sur leur support de croissance. Sur chaque échantillon, il a été réalisé des images MEB en biais, l'échantillon est incliné de 60° par rapport au support horizontal du MEB, et en coupe, l'échantillon est incliné à 90°.

Obtenir la longueur précise d'un nanofil à partir d'une image MEB contient des incertitudes liées à l'orientation du fil par rapport au support. Un nanofil apparaissant vertical sur l'image MEB peut être en fait soit vertical, soit incliné dans un plan perpendiculaire au plan de l'image. Lorsqu'il est vertical, l'incertitude de la mesure de la longueur du nanofil dépend essentiellement

Analysis[®]. La figure 3.6 présente l'interface graphique d'une mesure de diamètre réalisée sur *Analysis*[®] à partir d'une image MEB.

La densité de nanofils a été évaluée à partir d'un comptage des fils sur une image MEB d'un échantillon incliné à 60°. L'inclinaison du substrat a, bien évidemment, été prise en compte pour calculer la surface.

Les observations au MEB ont été réalisées sur des MEB FEG Hitachi S4000 et S4100 et sur un MEB-FEG Leo 1530. Les caractérisations avec le MET seront présentées plus loin au paragraphe 3.3.1 lorsque nous aborderons la caractérisation structurale des nanofils.

3.2 Etude de la croissance des nanofils de silicium

3.2.1 Croissance des nanofils

Nous détaillons ici le déroulement d'une expérience de croissance dans le réacteur CVD qui comprend une étape de mise en goutte et une étape de croissance. L'étape de mise en goutte décrite est celle à 550°C car il s'agit de la température choisie suite à l'optimisation du démouillage faite au chapitre II. Les expériences de croissance de nanofils dans le réacteur CVD se sont déroulées selon les étapes suivantes :

- insertion de la plaque par le robot dans la chambre de procédés qui est déjà à 500°C,
- trente secondes de mise sous pression jusqu'à atteindre 10 Torr (1333 Pa), pression de travail,
- deux minutes de montée en température jusqu'à plus de 520°C,
- recuit de dix minutes à 550°C et 10 Torr (1333 Pa),
- descente en température de 550°C à moins de 520°C en une minute,
- ouverture des lignes de gaz et débit pendant une minute, les débitmètres sont ouverts mais les gaz du procédé ne passent pas dans la chambre et sont rejetés par l'évacuation,
- palier de croissance de durée, température, pression, débits enregistrés dans la procédure programmée avant le début de l'expérience,
- dégazage pendant une minute, c'est-à-dire arrêt de l'injection des gaz et pompage,
- descente en température pendant une minute pour atteindre 450°C et remontée en pression,
- introduction d'hydrogène pendant une minute pour remettre la pression au niveau de celle de la chambre de transfert, soit 50 Torr (6655 Pa).

La croissance catalytique est réalisée dans le réacteur CVD à partir de silane ou de dichlorosilane (DCS) dilués dans de l'hydrogène. Les variations de la température, de la pression et du gaz précurseur ont été étudiées indépendamment. La température de croissance a été variée de 500°C à 800°C, le débit de précurseur gazeux de 20 à 150 sccm et la pression de 10 à 80 Torr (1330 à 10700 Pa). Un flux d'hydrogène a été maintenu constant à 10 slm pendant l'expérience. Les diamètres des nanofils vont de 50 nm à 100 nm à 500°C et de 400 nm à 1 μ m à 850°C.

3.2.2 Influence de la préparation du substrat

3.2.2.1 Influence de l'attaque chimique

Des croissances de nanofils ont été réalisées sur des substrats ayant subi une attaque chimique à l'acide fluorhydrique avant le dépôt d'or. La procédure utilisée pour l'attaque chimique est celle présentée au chapitre II paragraphe 2.2.3.1.

L'influence sur l'orientation de la croissance a été démontrée à 500°C et à 800°C, comme le montre la figure 3.7. Les figures 3.7a, d et f en colonne de gauche présentent des croissances réalisées à 500°C et 800°C sans attaque chimique. Les figures 3.7b, e et g en colonne de droite présentent des croissances réalisées à 500°C et 800°C également, avec une attaque chimique avant le dépôt d'or. Sur les images de la colonne de droite, le variant de croissance vertical ainsi que les variants inclinés sont visibles. Ils ont été surlignés dans l'image c, copie de l'image b. Il n'est cependant pas aisé de mesurer l'angle entre les variants inclinés et le variant vertical sur les images MEB. Il faudrait pour cela pouvoir repérer un nanofil précis et réaliser plusieurs photos à des angles différents afin d'obtenir des mesures en trois dimensions.

Il est à noter que la croissance sur l'image b est réalisée à partir d'un film de 2 nm d'or d'épaisseur. Toutes les autres croissances présentées sur la figure 3.7 sont issues d'un film de 10 nm d'or d'épaisseur.

3.2.2.2 Influence de l'épaisseur d'or

Comme nous l'avons vu au chapitre I, diminuer le diamètre des nanofils est primordial pour les applications visées.

Les premiers essais de croissance ont été effectués pour une épaisseur d'or visée de 10 nm déposée par pulvérisation. Un dépôt d'or par pulvérisation deux fois plus court a été fait, ce qui donne une épaisseur d'environ 5 nm. Les deux croissances sont présentées sur les images MEB a et b de la figure 3.8. Une nette diminution du diamètre est observée. Le diamètre moyen pour le dépôt de 10 nm environ est de 120 nm alors que le diamètre moyen est de 50 nm pour un dépôt de 5 nm d'épaisseur. La vitesse de croissance reste stable entre les deux croissances à environ 84 nm/min. Étant donné qu'il s'agit d'une croissance courte, la densité de nanofils a pu être évaluée de façon fiable. Pour la couche de 10 nm d'or, la densité est de 0,7 nanofils par micron carré. Pour la couche de 2 nm d'or, elle est de 1,9 nanofils par micron carré.

Sur la figure 3.8c est présentée une croissance sur une couche d'or de 10 nm. Sur la figure 3.8d, la même croissance a été réalisée sur le film d'or de 2 nm déposé par évaporation. La différence de diamètre des nanofils est nettement visible entre les images. Avec le film de 10 nm d'or, un diamètre moyen de 100 nm est obtenu, alors qu'avec celui de 2 nm d'or, le diamètre moyen est de 40 nm. La vitesse de croissance est équivalente dans les deux cas : 110 nm/min en moyenne. Ainsi, il est confirmé que diminuer l'épaisseur de la couche d'or permet de diminuer les diamètres des nanofils. De plus, on note que pour le film d'or de 10 nm, les diamètres des nanofils obtenus correspondent aux diamètres des particules d'or mesurées au chapitre I paragraphe 2.2.5.2. Les

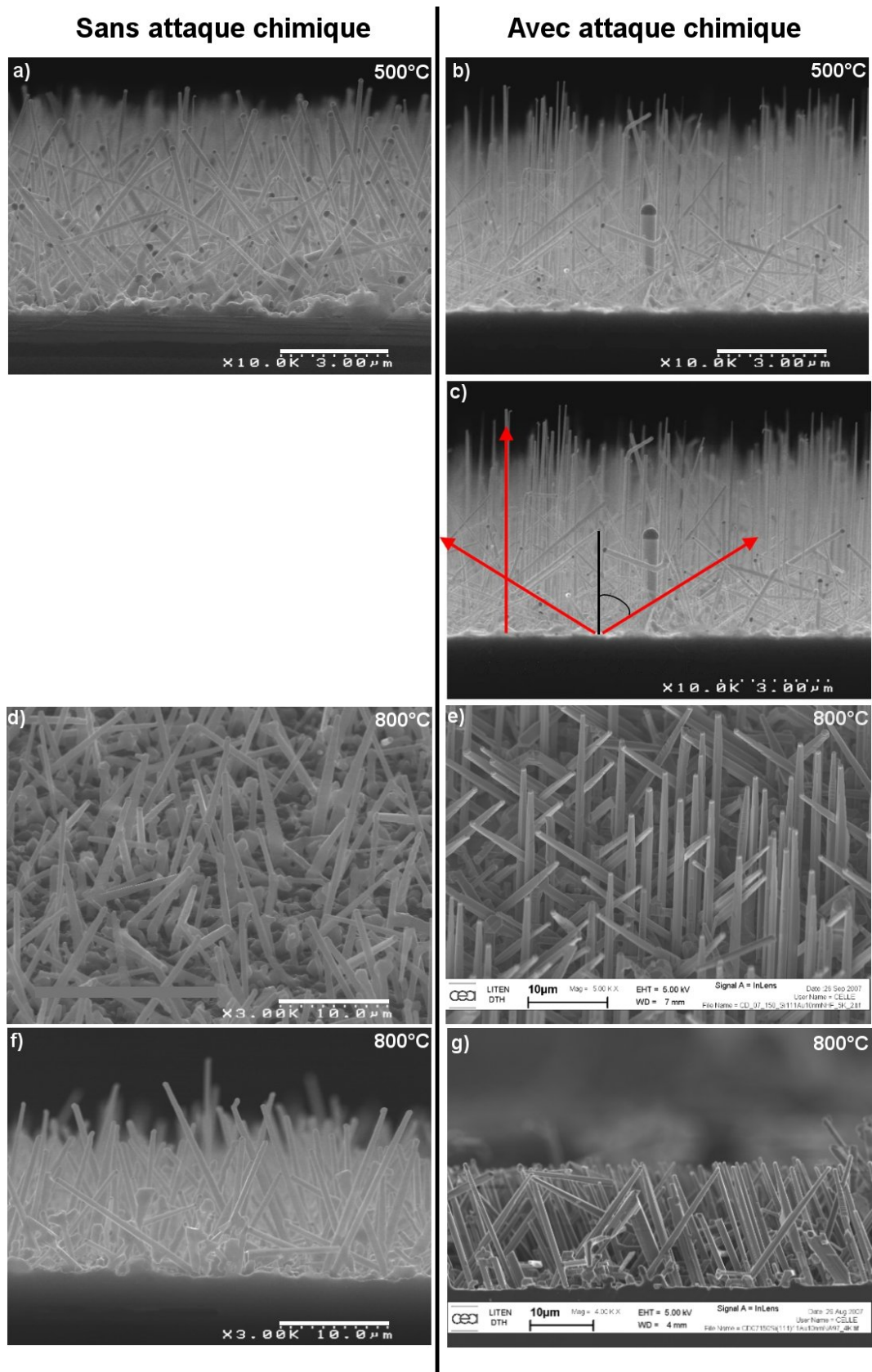


Figure 3.7 – Images MEB de croissance de nanofils de Si avec et sans attaque chimique au HF : a) vue en coupe d’une croissance à 500°C sans attaque et b) avec attaque, c) variants de croissance surlignés en rouge, d)-f) vue inclinée et en coupe d’une croissance à 800°C sans attaque et e)-g) avec attaque.

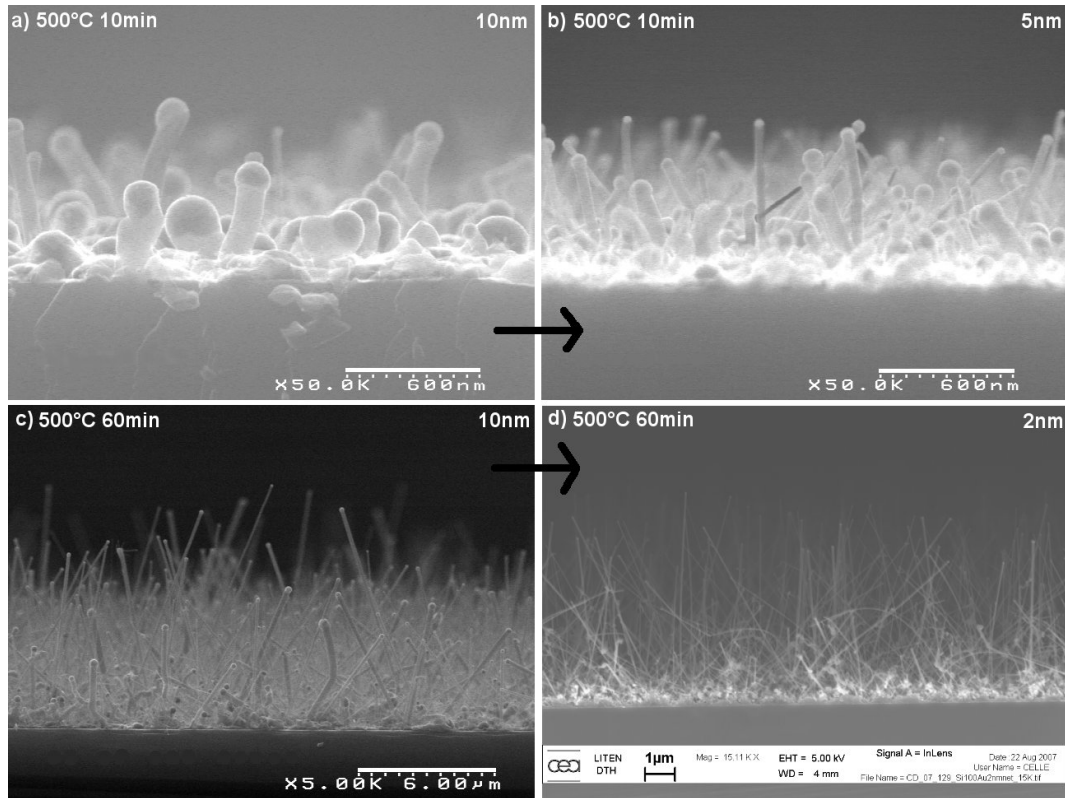


Figure 3.8 – Images MEB de nanofils vus en coupe issus de films d’or d’épaisseurs différentes : a) et b) mêmes conditions, en a) film d’or de 10 nm et en b) film d’or de 5 nm ; c) et d) mêmes conditions, en c) film d’or de 10 nm et en d) film d’or de 2 nm.

particules d’or ont un diamètre modal de 114 nm. Les nanofils ont des diamètres d’environ 100 nm (84 nm et 110 nm).

3.2.3 Influence de la température

La température est un paramètre qui a une forte influence sur la réaction catalytique de croissance des nanofils. L’influence de ce paramètre a donc été étudiée. Il a d’abord été vérifié que la vitesse de croissance est constante quelle que soit la durée de la croissance. Des nanofils ont été synthétisés à différentes températures, de 500 à 850°C, et à partir de silane. La figure 3.9 représente ainsi le diagramme d’Arrhenius de la vitesse de croissance des nanofils en fonction de la température. Sur cette figure, on distingue deux régimes différents de la vitesse de croissance selon le domaine de température :

- un régime à haute température, pour les températures supérieures à 700°C : la vitesse de croissance est limitée par la diffusion en phase gazeuse,
- un régime à basse température, de 500°C à 700°C : la vitesse de croissance est limitée par les réactions chimiques. Cette région est caractérisée par une variation exponentielle de la vitesse de croissance en fonction de la température, selon la loi d’Arrhenius :

$$V_g = A. \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.2)$$

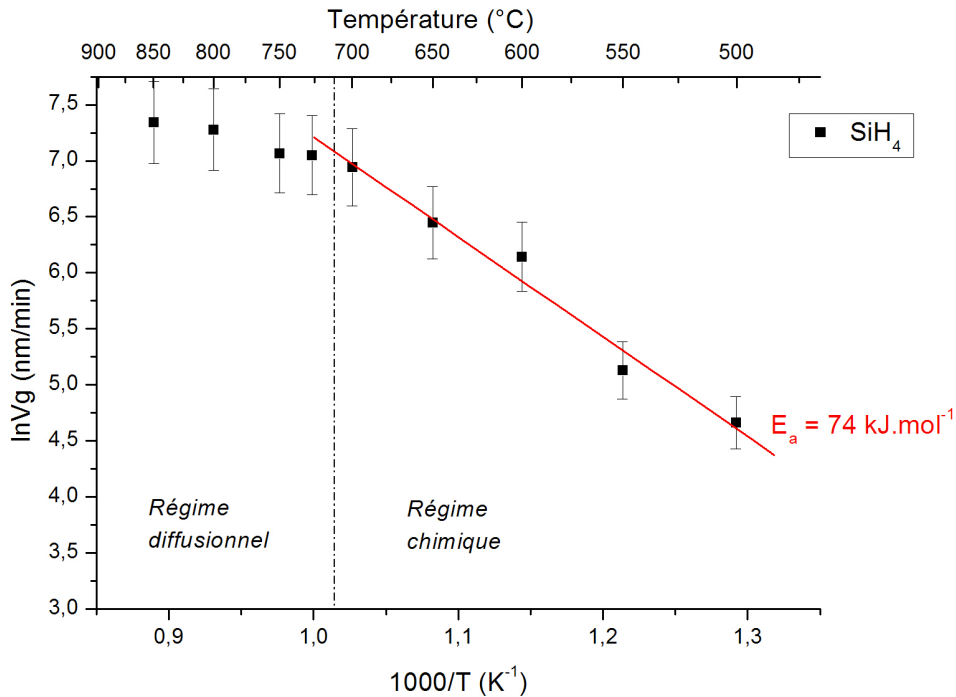


Figure 3.9 – Diagramme d'Arrhenius représentant l'évolution de la vitesse de croissance des nanofils de Si en fonction de la température, à partir de silane comme gaz précurseur.

avec

V_g la vitesse de croissance,

A une constante,

E_a l'énergie d'activation de la réaction de croissance liée au matériau,

R la constante des gaz parfaits,

T la température de croissance.

En régime chimique, l'énergie d'activation est calculée à partir de la pente de la régression linéaire. Pour le silane, l'énergie d'activation obtenue est 74 kJ.mol^{-1} . Cette valeur est à comparer avec l'énergie d'activation nécessaire à une couche de silicium non catalytique pour se former : 160 kJ.mol^{-1} [256]. On constate que l'énergie nécessaire à la formation d'un nanofil est quasiment deux fois plus faible. La différence entre ces deux valeurs permet de confirmer le fait que la croissance des nanofils est une réaction catalytique.

Il n'est pas évident de déterminer précisément la réaction chimique qui limite la croissance en régime chimique, c'est-à-dire à basse température. Nous verrons plus loin que la longueur des nanofils est indépendante du diamètre (cf. paragraphe 3.2.5). Donc, la cristallisation n'est pas la réaction limitante. La réaction limitante peut être soit la décomposition du silane soit l'adsorption du silicium dans la goutte d'or. Nous ne pouvons pas trancher pour l'instant. L'étude du précurseur gazeux au paragraphe 3.2.6 nous permettra d'identifier une solution préférentielle.

3.2.4 Influence de la pression

L'effet de la pression a été étudié à 600°C . Il est observé que la vitesse de croissance est fortement dépendante de la pression de l'enceinte comme le montre la figure 3.10a. A basse pression, c'est-à-dire en-dessous de 666 Pa (5 Torr), la vitesse de croissance est inférieure à $100\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Elle augmente linéairement avec une pente de $0,25\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ jusqu'à $1500\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à 6000 Pa . La vitesse de croissance se stabilise ensuite et devient indépendante de la pression. Même si une vitesse de croissance élevée est désirée, les nanofils obtenus à haute pression sont structurés de façon aléatoire et présentent beaucoup de changements de direction. Cela est confirmé sur les images MEB et MET de la figure 3.10. Deux explications sont possibles et qui, de plus, sont peut-être couplées. La première est que les nanofils coudés augmentent lorsque la pression augmente. La seconde est que ces croissances sont probablement dues à des perturbations fluidiques à l'intérieur de l'enceinte. Étant donné que nous souhaitons obtenir des nanofils reproductibles, nous avons choisi 10 Torr (1333 Pa) comme pression de travail.

Deux études rapportent également la dépendance de la vitesse de croissance par rapport à la pression [210,257]. De même, il a été observé une augmentation des changements de direction des fils lorsque la pression est augmentée [257].

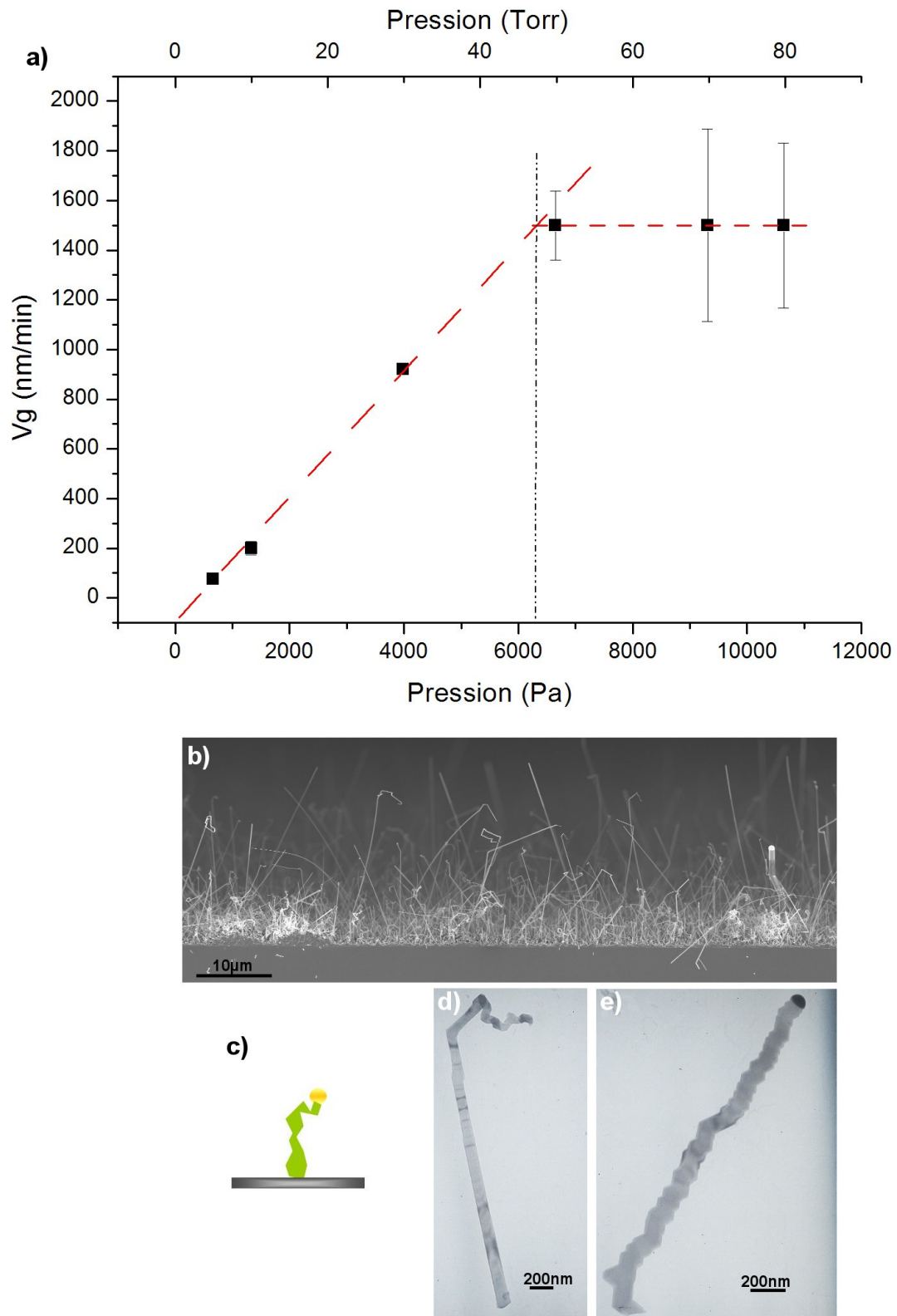


Figure 3.10 – a) Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la pression à 600°C , b) tapis de nanofils à 70 Torr (9331 Pa) vu en coupe, c) schéma d'un nanofil obtenu à haute pression, d)-e) images MET de deux nanofils obtenus à 80 Torr (10664 Pa).

3.2.5 Influence du temps de croissance

Influence du temps d'incubation

D'après les expériences, la vitesse de croissance ne varie pas avec le temps de croissance. Cependant, il a été observé que quelques secondes jusqu'à quelques minutes sont nécessaires pour amorcer la croissance des nanofils. En effet, sur la figure 3.11a, on remarque que le processus de cristallisation vient seulement de débiter sur certaines gouttes d'or alors que d'autres fils sont déjà quelques centaines de nanomètres. Si nous observons attentivement les morphologies des nanofils juste après le début de la croissance, il apparaît que les nanofils avec des diamètres fins sont plus longs que les nanofils avec de plus gros diamètres. Par conséquent, il paraît logique que l'étape de nucléation soit directement liée au volume de la goutte. Le temps d'incubation observé ne peut être attribué à la diffusion du silicium dans la goutte d'or qui est un processus rapide. En revanche, la limite de solubilité est un facteur déterminant dans la saturation de la goutte. En effet, il faut plus de temps pour une grosse goutte, en raison du volume nécessaire de catalyseur plus grand, pour atteindre cette limite que pour une petite goutte, ce qui explique la différence entre les débuts de croissance.

Des mesures de longueurs des nanofils en fonction de leurs diamètres ont été réalisées sur des tapis de nanofils supérieurs à $2 \mu\text{m}$. La différence de longueur observée entre les petites et les grosses gouttes en début de croissance n'est pas retrouvée. Les images b et c de la figure 3.11 montrent que, quel que soit le diamètre du nanofil, les longueurs sont équivalentes et cela même lorsque les diamètres varient de 100 nm à $1 \mu\text{m}$ comme sur l'image c. Cette constatation indique que le temps d'incubation est court par rapport à l'ensemble de la durée de croissance et que la différence de longueur devient vite négligeable devant la longueur totale du nanofil.

Croissance de nanofils longs

Une fois l'amorce de la croissance réalisée, la vitesse de croissance est linéaire par rapport à la durée de croissance. Des croissances de plus longues durées ont été effectuées afin d'identifier une éventuelle limitation de la vitesse de croissance. La réalisation de nanofils plus longs est également intéressante pour la mise en place de mesures électriques sur ces nanofils et leur intégration dans des dispositifs.

Pour un temps de croissance de 4 heures à 500°C et 30 Torr (3990 Pa), les nanofils ont atteint une longueur de $60 \mu\text{m}$. L'image MEB de cette croissance est présentée sur la figure 3.11d. On remarque que ces nanofils très longs ploient sous leur propre poids. On peut conclure que, pour une durée de croissance de 4 heures, la saturation n'est pas atteinte et que le catalyseur subit peu de perte de matière au cours de la croissance.

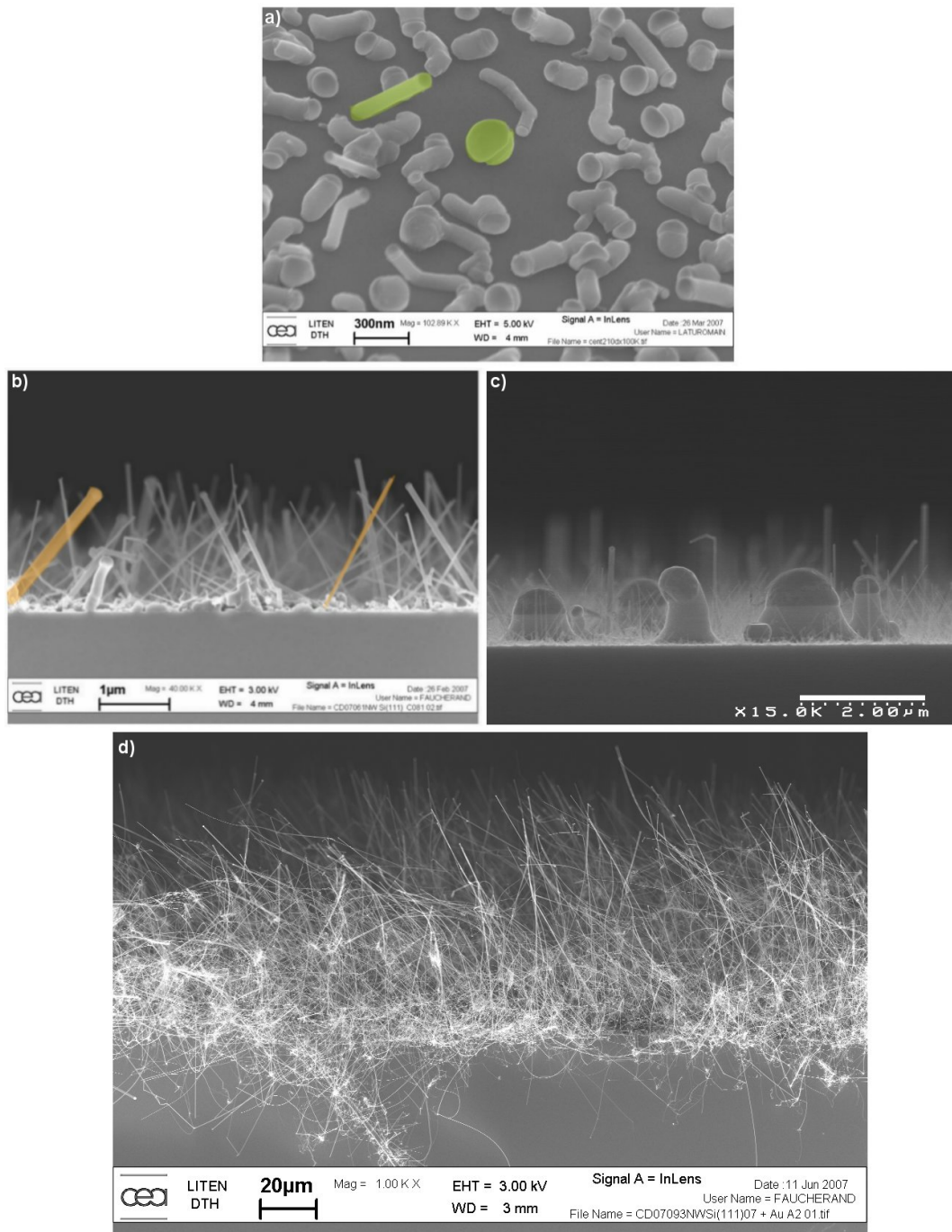


Figure 3.11 – Influence du temps de croissance : a) observation des débuts de croissance (vue inclinée), b) et c) observation de croissances de quelques microns où, quels que soient leur diamètre, les nanofils ont la même taille. d) Croissance de nanofils longs, tapis de $60 \mu\text{m}$. Vues en coupe sur b), c) et d).

3.2.6 Influence de la nature du précurseur gazeux

Des croissances à partir de DCS (dichlorosilane) ont été réalisées dans les mêmes conditions de température, pression et durée. L'objectif est de limiter la croissance non catalytique grâce à la plus faible réactivité du DCS et au potentiel de gravure du chlore afin d'améliorer la croissance. Le diagramme d'Arrhenius présenté pour le silane a été complété avec la courbe du DCS (cf. figure 3.12a). On note que la vitesse de croissance est plus faible que celle du silane, quelle que soit la température. On retrouve les deux régimes de croissance, chimique et diffusionnel. La transition entre les deux régimes se situe aux environs de 700°C , comme pour le silane. L'énergie d'activation de la réaction de croissance est de $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle est plus élevée que celle du silane ($74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ce qui confirme la plus faible réactivité du DCS. En effet, la liaison atomique Si-Cl ($406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [258]) possède une énergie de dissociation plus haute que celle de la liaison Si-H ($318 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [259]. La valeur de l'énergie d'activation est bien inférieure à l'énergie d'activation d'une couche sans catalyseur ($239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui confirme que la croissance des nanofils est une réaction catalytique.

Dans le paragraphe sur *l'influence de la température*, nous n'avions pu conclure quant à l'origine de l'étape limitante en régime chimique. Les deux possibilités proposées étaient la décomposition du silane et l'adsorption du silicium dans la goutte d'or. Nous venons de constater que, le précurseur gazeux influe sur l'énergie d'activation de la réaction chimique. Pour cette raison, l'étape limitante identifiée est la décomposition du précurseur gazeux.

La morphologie des nanofils de silicium a également été étudiée. A basse température, c'est-à-dire entre 500°C et 700°C , les nanofils sont rectilignes. Des différences apparaissent en fonction du précurseur gazeux lorsque la température devient supérieure à 700°C . Lorsqu'ils sont synthétisés à partir de silane, les nanofils présentent une forme pyramidale, comme sur l'image b et le schéma c de la figure 3.12. Dans ces gammes de température, le dépôt non catalytique de silicium a également lieu. Il se dépose à la fois sur le substrat et sur les fils en croissance. Le dépôt est plus épais à la base des fils car il s'agit de la partie du fil qui est apparue en premier. Lorsqu'ils sont synthétisés à partir de DCS, les nanofils présentent une forme de pyramide inversée, comme sur les image d, e et le schéma f de la figure 3.12. Les nanofils sont gravés au cours de la croissance. Ceci est attribué à l'effet du chlore présent dans le DCS. La gravure est la plus forte sur la base du fil car il s'agit également de la partie qui est apparue en premier, donc soumise plus longtemps à l'action du chlore.

La morphologie pyramidale des nanofils de silicium synthétisés à partir de silane, lorsque la température est augmentée, a également été rapportée dans la littérature [257].

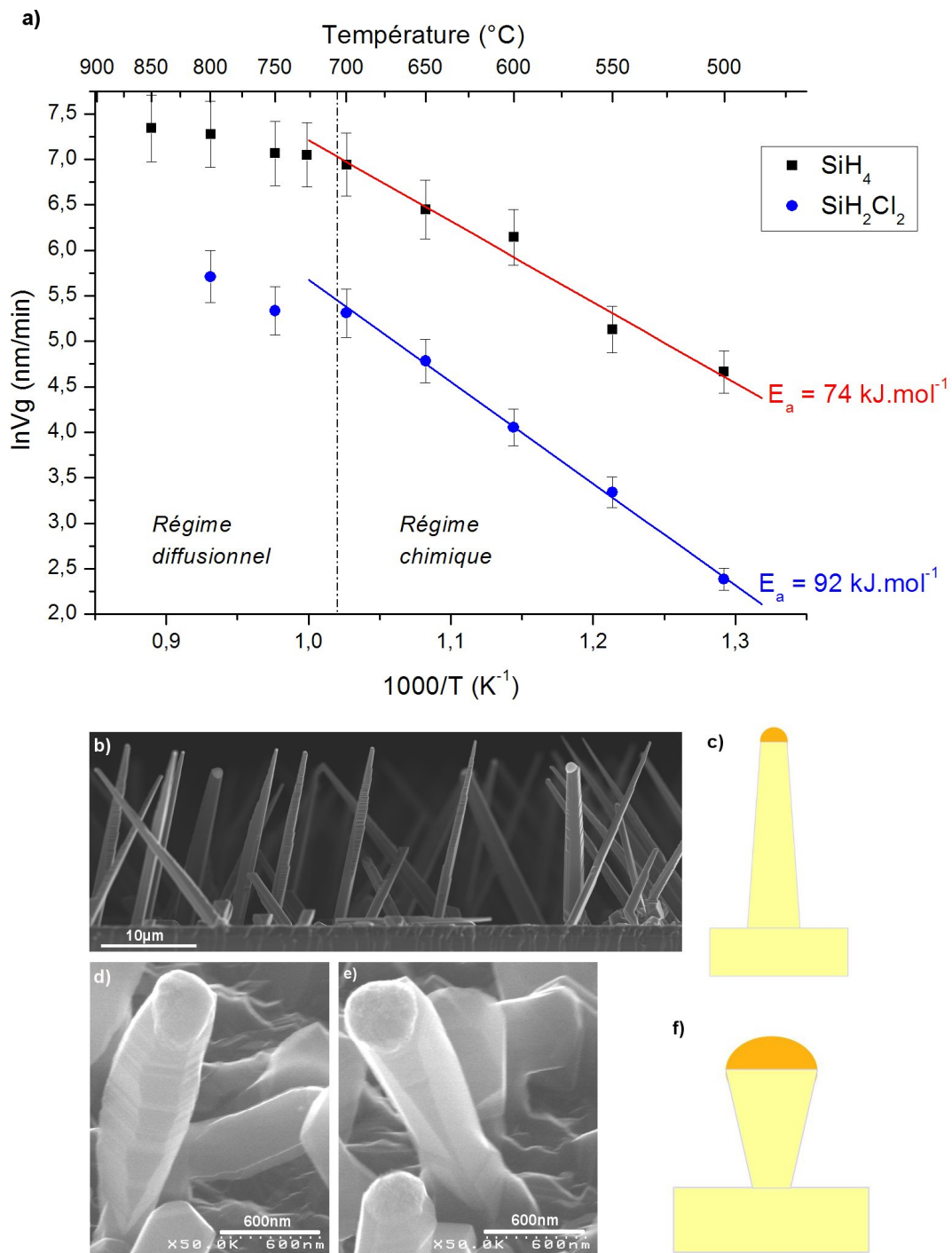


Figure 3.12 – a) Diagramme d'Arrhenius représentant l'évolution de la vitesse de croissance des nanofils de Si en fonction de la température à partir de silane et de DCS comme gaz précurseurs, b) nanofils réalisés à 800°C à partir de silane vus en coupe ayant c) une forme pyramidale, d)-e) nanofils réalisés à 800°C à partir de DCS vus en coupe ayant f) une forme de pyramide inversée.

3.2.7 Croissance de nanofils à partir de colloïdes d'or

Des procédés de croissance de nanofils ont été réalisés sur les colloïdes dispensés sur substrat de silicium que nous avons présentés au chapitre II paragraphe 2.3. Les premiers essais ont été réalisés sur les colloïdes déposés à la tournette. Après avoir été déposés, les colloïdes ont subi directement le palier de croissance dans le réacteur CVD. Les colloïdes n'ont pas donné de croissance de nanofils. La gangue organique n'avait pas été retirée avant la croissance. Suite à cette expérience, il a été constaté que la présence de gangue organique inhibe la croissance des nanofils. La gangue empêche soit l'insertion du silicium dans la goutte d'or, soit le craquage de la molécule de silane. Différents procédés ont été testés afin d'éliminer la gangue organique :

- un plasma d'oxygène dans un four RIE (Reactive Ion Etching : Gravure ionique réactive) : croissance inhomogène sur quelques échantillons seulement.
- un plasma d'oxygène dans un four PECVD : pas de croissance.
- un plasma d'oxygène dans un four micro-ondes : pas de croissance.
- un recuit sous air en étuve à 200°C : pas de croissance.
- un recuit sous argon dans un four tubulaire à 600°C : croissance inhomogène sur quelques échantillons seulement.
- un recuit d'oxygène à 500°C suivi d'un recuit d'hydrogène à 550°C : croissance pour tous les échantillons. C'est le procédé qui a été choisi.

Dans le chapitre II, nous avons constaté que le dépôt de colloïdes à la tournette, par goutte et par trempage non optimisé donnait une dispense soit très peu dense sur la surface soit de particules agglomérées. Dans le cas de la dispense très peu dense, les nanofils obtenus sur ces échantillons sont peu nombreux et, pour la plupart, rampants le long du substrat. Dans le cas des particules agglomérées, les nanofils ont des diamètres très dispersés qui varient de 20 nm à plusieurs centaines de nanomètres. Dans les deux cas, les croissances ne sont pas homogènes sur le substrat. Les résultats de croissance concordent avec les observations de colloïdes après la dispense et confirment l'influence de la dispense des colloïdes sur la croissance.

Le procédé de croissance tel qu'il est décrit sur le profil de température de la figure 3.13c a été réalisé sur les nanofils déposés par trempage optimisé. Tout d'abord, la répartition des colloïdes sur le substrat a été vérifiée après les deux recuits d'oxygène et d'hydrogène. La densité initiale, d'environ 600 particules par micron carré, est retrouvée. Les particules ne se sont pas agglomérées entre elles et sont restées réparties de façon homogène sur le substrat. L'image MEB de la figure 3.13a correspond aux colloïdes juste après la dispense et celle de la figure 3.13b aux colloïdes après les deux recuits successifs. Après une croissance de 110 minutes, un tapis de nanofils de 7 μm de haut est obtenu avec des nanofils de diamètres peu dispersés et en moyenne de 40 nm. Un contrôle du diamètre des nanofils avec celui des colloïdes est obtenu. Il subsiste néanmoins un décalage puisque des colloïdes, qui avaient un diamètre de 20 nm, donnent des nanofils de 40 nm. Une partie du décalage est à attribuer à la variation de volume de la goutte lorsque l'alliage Au-Si se forme. En effet, cela peut se traduire par une augmentation du diamètre

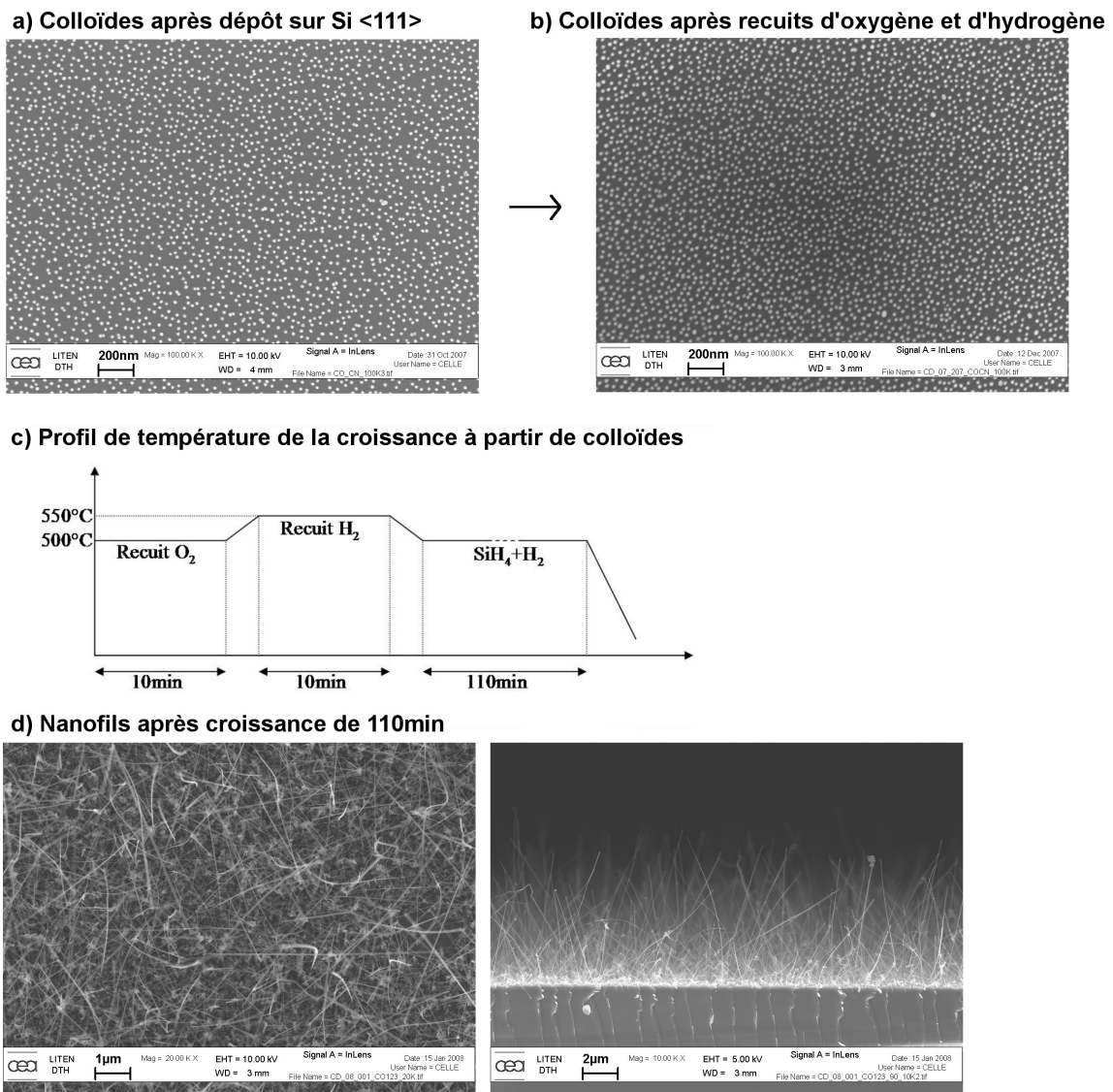


Figure 3.13 – Colloïdes avant et après recuits, profil en température du procédé de croissance et nanofils obtenus à partir de colloïdes, vues en surface et en coupe.

de 5 nm pour des colloïdes de 20 nm [172]. L'autre partie de la variation entre le diamètre des particules d'or et le diamètre des nanofils est probablement due à une coalescence des particules d'or. Cela reste à améliorer en optimisant la croissance. En effet, comme cela a été démontré, les particules ne présentent pas de coalescence après les deux recuits.

D'après la littérature, le fait d'avoir une faible densité de catalyseurs et de ne pas réaliser une croissance par épitaxie sur le substrat favorise la formation de nanofils rampants [174]. Nous remplissons ces deux conditions pour la croissance à partir de colloïdes issus d'un dépôt à la tournette. Et nous avons effectivement obtenu un très grand nombre de nanofils rampants dans ce cas. La croissance en épitaxie, outre le fait de privilégier des directions de croissance, diminue la formation de nanofils rampants.

En utilisant un recuit d'oxygène, la formation d'oxyde de silicium est fortement favorisée ce qui nuit à l'épitaxie des nanofils sur le substrat. Cependant, des solutions qui permettent l'utilisation de colloïdes et la croissance en épitaxie sont envisageables. En voici deux qui ont été réalisées sur des nanofils de germanium [260] données ici en tant que perspective de ce travail :

- effectuer un traitement d'attaque chimique au HF sur les colloïdes d'or déjà déposés sur le substrat et auxquels on aura préalablement retiré la gangue organique. De cette façon, on attaque la silice qui se sera formée. Cependant, la technique présentée ci-dessous semble plus efficace.
- acidifier la solution colloïdale afin de solubiliser la gangue organique. Cette technique nouvelle grâce à un traitement chimique a été mise au point pour, à la fois, favoriser l'adhérence des particules au silicium sans utiliser de lysine, retirer la gangue organique et favoriser l'épitaxie des nanofils sur le substrat [260]. La diminution du pH de la solution colloïdale de 6,5, sa valeur initiale, à 2 permet de convertir les molécules de citrate qui composent la gangue organique en acide citrique. En effet, pour un pH égal à 2, nous sommes dans le domaine de l'acide citrique. L'ajout d'HF, qui permet l'acidification, est réalisé juste avant la dispense des particules d'or sur le substrat afin d'éviter leur agglomération.

3.2.8 Résumé de l'étude de la croissance

Une distribution de diamètres a été réalisée sur plusieurs essais reproduits d'une croissance à 500°C, 10 Torr, 110 min et avec 150 sccm de silane. Le nombre de diamètres mesuré est de 294. Le diamètre moyen obtenu est 47 nm et le diamètre modal est 35 nm.

L'ordonnée du graphique n'a pu être normalisée avec la densité de nanofils. En effet, la densité de nanofils n'a pas pu être évaluée car, sur ces échantillons, les nanofils sont longs et présents en densité élevée, ce qui rend leur dénombrement très difficile.

Les variations du diamètre et de la vitesse de croissance des nanofils, en fonction des variations de pression, de température, de débit de silane et de l'épaisseur d'or, ont été regroupées dans le tableau ci-dessous (tableau 3.1).

Voici un exemple de lecture de la première ligne du tableau : lorsque la température augmente de 500 à 800°C, le diamètre des nanofils augmente, il est de 120 nm à 500°C et de 1 μm à 850°C. Les paramètres fixés sont donnés en italique.

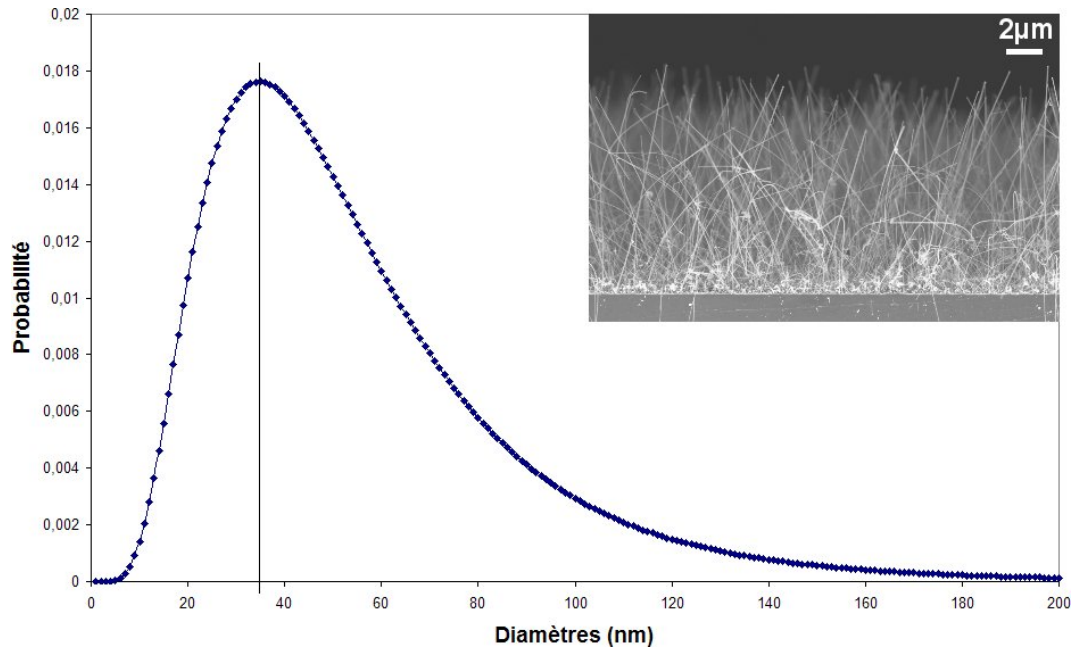


Figure 3.14 – Graphe des distributions de diamètres de nanofils obtenus à partir d'un film de 2 nm d'or et image MEB en coupe des nanofils d'un des échantillons de mesure.

TAB. 3.1 – Variations du diamètre et de la vitesse de croissance selon différents paramètres.

Paramètre	Diamètre ϕ	Vitesse de croissance V_g
Température $T \nearrow$ de 500 à 850°C	$\phi \nearrow$ de 120 nm à 1 μm	$V_g \nearrow$ de 100 à 1400 nm.min ⁻¹
<i>Paramètres fixés : P=10 Torr, 10 min, 150 sccm de SiH₄, 10 nm d'or</i>		
Pression $P \nearrow$ de 10 à 50 Torr	$\phi \searrow$ de 200 à 150 nm	$V_g \nearrow$ de 160 à 1400 nm.min ⁻¹
<i>Paramètres fixés : T=600°C, 30 min, 150 sccm de SiH₄, 10 nm d'or</i>		
Débit $D \nearrow$ de 20 à 150 sccm	$\phi \longrightarrow$ 150 nm	$V_g \nearrow$ de 50 à 600 nm.min ⁻¹
<i>Paramètres fixés : T=600°C, 10 Torr, 10 min, 10 nm d'or</i>		
Épaisseur d'or $e_{or} \nearrow$ de 5 à 10 nm	$\phi \nearrow$ de 50 à 120 nm	$V_g \longrightarrow$ 84 nm.min ⁻¹
<i>Paramètres fixés : T=500°C, 10 Torr, 10 min, 150 sccm de SiH₄</i>		

Cette analyse de la croissance, paramètre par paramètre, a permis d'identifier les conditions expérimentales favorables à la croissance de nanofils fins avec une vitesse de croissance rapide. Bien évidemment, le choix des valeurs des paramètres a été fait en ajoutant la morphologie des

nanofils comme paramètre de sortie. Cette considération nous a amenés à limiter la pression pour favoriser la qualité des nanofils.

Jusqu'à présent la qualité des nanofils a été évaluée seulement en se basant sur des observations morphologiques issues des images MEB. Afin de tenter d'expliquer et d'obtenir des informations sur la structure des nanofils, il a été réalisé une étude de microscopie à transmission sur les nanofils de silicium pur.

3.3 Structure cristalline et composition des nanofils

3.3.1 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les processus d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image. Le grandissement peut atteindre 5 000 000 de fois. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction permettant d'obtenir une image ou un cliché de diffraction. En mode image, il est possible d'effectuer des observations en champ clair et en champ sombre. Le champ clair donne une image agrandie de l'objet à partir du faisceau transmis. Le champ sombre (dark field) sélectionne un faisceau diffracté pour former l'image. Alors, selon l'orientation locale du cristal, soit celui-ci laisse passer les électrons en ligne droite, auquel cas on a un contraste clair, soit il dévie les électrons et l'on obtient un contraste sombre. L'intérêt du champ sombre est de donner des informations sur la cristallinité du matériau et sur les défauts cristallins présents tels que les fautes d'empilement. L'avantage de la microscopie à transmission est que l'on a accès à la fois à l'image de l'objet et à sa diffraction. En microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-MET), certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence. Une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue. Ces images, après traitements, permettent d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...).

La microscopie en transmission à balayage, aussi appelée STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), consiste à donner un mouvement de balayage au faisceau.

Le MET nécessite l'emploi d'échantillons très minces. Il est donc nécessaire de décrocher les nanofils du substrat de silicium et de les déposer sur une grille de carbone très mince. On nomme l'étape de séparation des fils de leur substrat le "dégreffage". Les nanofils sont immergés dans le solvant souhaité, généralement de l'éthanol, et l'ensemble est passé dans un bain à ultrasons. Une goutte de solution est ensuite déposée sur la grille de carbone.

Les observations ont été réalisées par MET conventionnel et STEM avec un Jeol 2000FX (200 kV) et par HR-MET avec un Jeol 4000EX (400 kV).

Les caractérisations MET et l'étude de la structure ont été réalisées par L. Latu-Romain (LCH) et C. Cayron (LCPem) dans le cadre d'une collaboration LITEN-LCH et LITEN-LCPem.

3.3.2 Localisation et structure cristalline du catalyseur

3.3.2.1 Structure cristalline du catalyseur

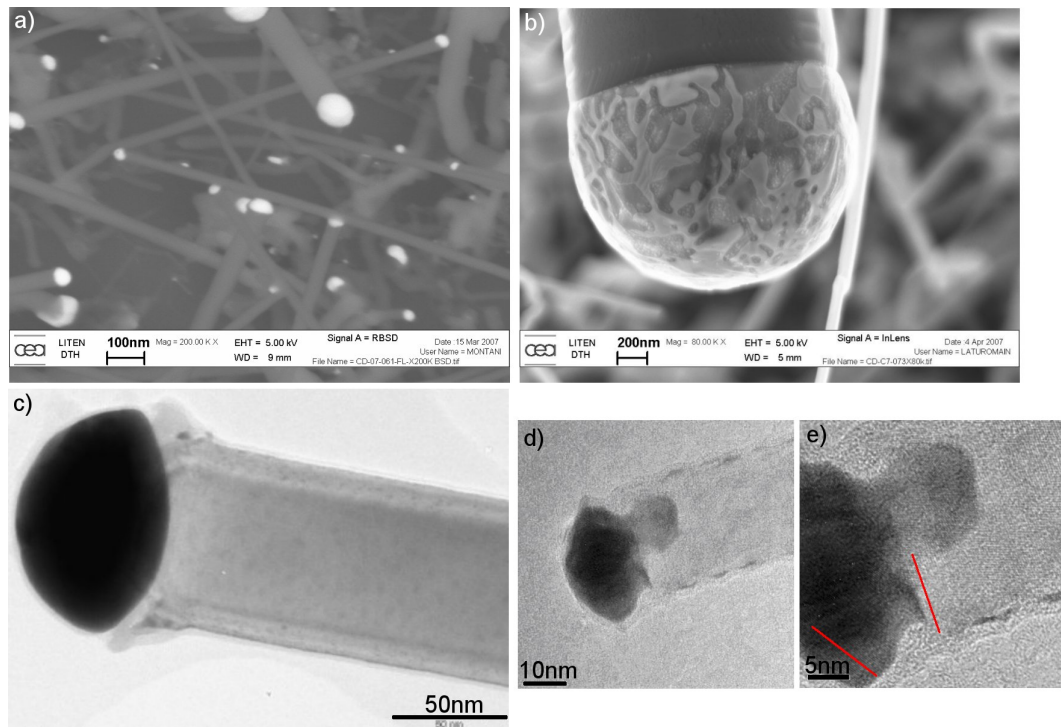


Figure 3.15 – Observations de gouttes d'or vues a) en MEB rétrodiffusé, b) en MEB, c) en MET conventionnel et d-e) en HR-MET. L'aspect polycristallin est visible sur la goutte d'or des images d) et e).

Il a été vérifié que la goutte d'or était présente au bout des nanofils à la fin de la croissance. Les images MEB ont permis de localiser les gouttes d'or grâce à leur forme sphérique et au contraste entre la goutte et le nanofil dû à la différence de masse atomique entre les deux éléments. Ce contraste a été confirmé par une observation MEB avec des électrons rétrodiffusés qui permet d'accentuer le contraste dû à la différence de masse atomique. L'image a de la figure 3.15 est une image acquise en mode rétrodiffusé. Les gouttes d'or sont les points blancs sur l'image. Par MEB classique, il a également été observé que les très grosses gouttes d'or ne sont pas lisses et présentent un relief de surface comme on le voit sur la figure 3.15b. Les observations MEB en mode rétrodiffusé ainsi que des caractérisations en STEM n'ont pas mis en évidence de silicium dans la goutte d'or. Les observations en TEM et HR-MET ont montré que la goutte d'or est composée d'or polycristallin. L'image c a été réalisée en MET conventionnel et les images d et e

en HR-MET. Cela est particulièrement visible sur la goutte présentée en images d et e. Dans cette même image, une partie de l'or semble avoir diffusée dans le fil (partie sombre sous la goutte). A l'interface entre la goutte et le fil, il n'existe pas de relation d'épitaxie entre le silicium et l'or parce que les plans (111) du silicium et de l'or ne sont pas alignés. Un plan dans le fil de silicium et un plan dans la goutte d'or sont soulignés en rouge dans l'image e ce qui permet de le confirmer.

3.3.2.2 Présence d'or sur les bords des nanofils

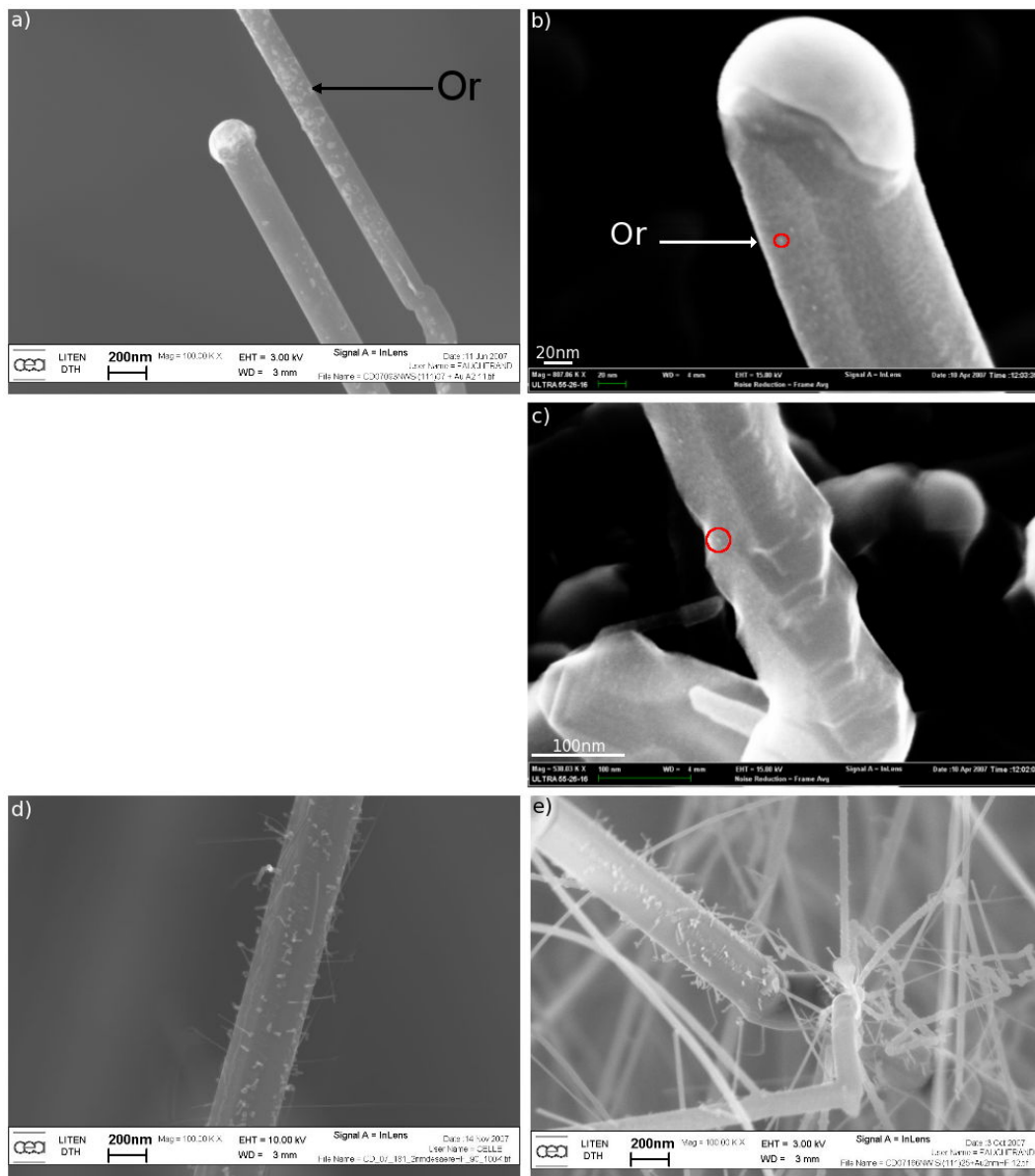


Figure 3.16 – Particules d'or et petits nanofils sur les bords des nanofils : a)-c) nanofils vus au MEB avec particules d'or à la surface, d)-e) croissance de petits nanofils branchés à partir des particules d'or présentes sur les bords de nanofils. b)-c) Images faites par M. Den Hertog (CEA-INAC).

Quelques très petites particules d'or ont été observées par MEB sur les bords des nanofils à la base comme à l'extrémité à de forts grossissements. Sur les images MEB de la figure 3.16a, b et c, les particules d'or sont visibles sur deux nanofils de 150 et de 110 nm de diamètre. Il arrive que ces gouttes d'or deviennent de nouveaux sites de nucléation de nanofils. Ainsi, nous avons observé la croissance de nanofils très fins sur d'autres nanofils comme le montrent les images d et e de la figure 3.16. Les particules d'or sur les bords des nanofils sont issues de la goutte d'or du nanofil. Cependant, comme ces particules sont très petites, la variation de volume de la goutte de catalyseur est négligeable et le diamètre du nanofil reste constant au cours de la croissance. La présence de ces particules d'or sur les bords des fils a déjà été rapportée dans la littérature. Cela a d'abord été noté dans le cas d'une croissance sous ultravide où, du fait du vide très poussé, la diffusion de l'or est fortement favorisée [201]. Plusieurs facteurs limitant la diffusion de l'or ont été identifiés : l'augmentation de la pression, l'ajout d'oxygène, l'ajout de contaminants dans les gaz précurseurs et le trop faible apport de silicium [201, 261]. Plus récemment, une étude a montré que la diffusion d'or peut être contrôlée par les deux paramètres que sont la pression partielle de silane et la température [262].

Le fait de trouver de l'or sur les bords a amené la question suivante : y'a-t-il également de l'or à l'intérieur des nanofils ? C'est une question qui a son importance en particulier en photovoltaïque où le transport électronique a lieu grâce à des porteurs minoritaires et serait très certainement affecté par la présence d'impuretés d'or. La détection d'un élément en faible quantité dans les nanofils n'est pas aisée comme nous l'avons vu dans la quantification du dopage (chapitre I paragraphe 1.3.6.3). A ce jour, seule une étude a pu identifier la présence d'atomes d'or en très petites quantités dans les nanofils de silicium par STEM avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF-STEM) [187].

3.3.3 Caractérisation structurale des nanofils

3.3.3.1 Structure et composition chimique des nanofils

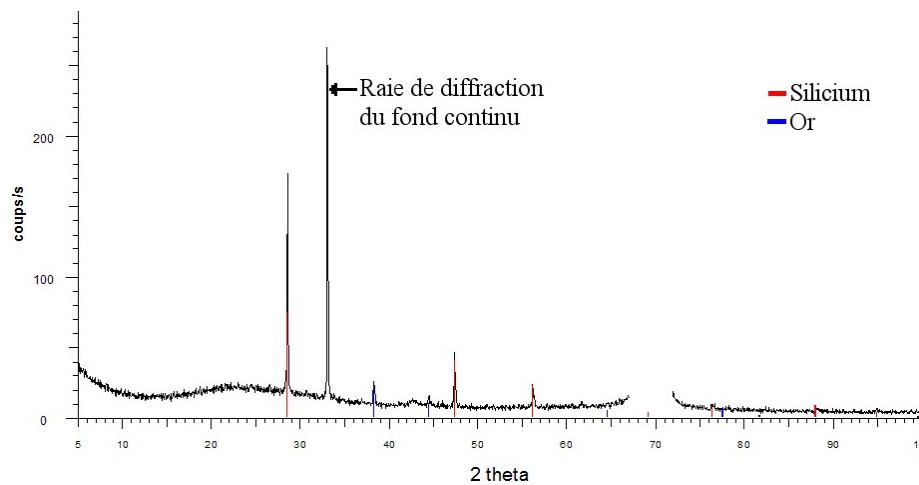


Figure 3.17 – Diffractogramme d'un tapis de nanofils de silicium avec indexation des pics du silicium et de l'or.

La structure des nanofils a été vérifiée par diffraction X. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 3.17. L'or et le silicium ont été détectés. Les raies caractéristiques du silicium cubique ont été retrouvées. La largeur des raies de silicium, correspondant aux nanofils, est fine, ce qui est significatif d'une taille de grain importante. Il s'agit de la taille de grain dans la direction perpendiculaire aux plans qui diffractent, c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon d'après le montage de diffraction.

Les observations MET permettent de préciser certaines caractéristiques microstructurales. La plupart des nanofils de silicium sont des cristaux rectilignes. Quel que soit le diamètre de 20 à 500 nm, la croissance se fait généralement selon l'axe $\langle 111 \rangle$, assez souvent selon l'axe $\langle 112 \rangle$ et rarement selon l'axe $\langle 100 \rangle$. Deux exemples de nanofils rectilignes sont présentés sur la figure 3.18a et c. Le cliché de diffraction de l'image b permet de confirmer l'orientation de croissance selon un axe $\langle 111 \rangle$ du fil de l'image c.

Les nanofils peuvent avoir une surface lisse ou facettée [263]. Lorsque les surfaces externes des nanofils présentent des facettes, ces dernières présentent des plans (111) et (311) ce qui correspond aux plans de faible énergie de la structure diamant du silicium. L'image d de la figure 3.18 prise en MET haute résolution montre un bord de nanofil facetté.

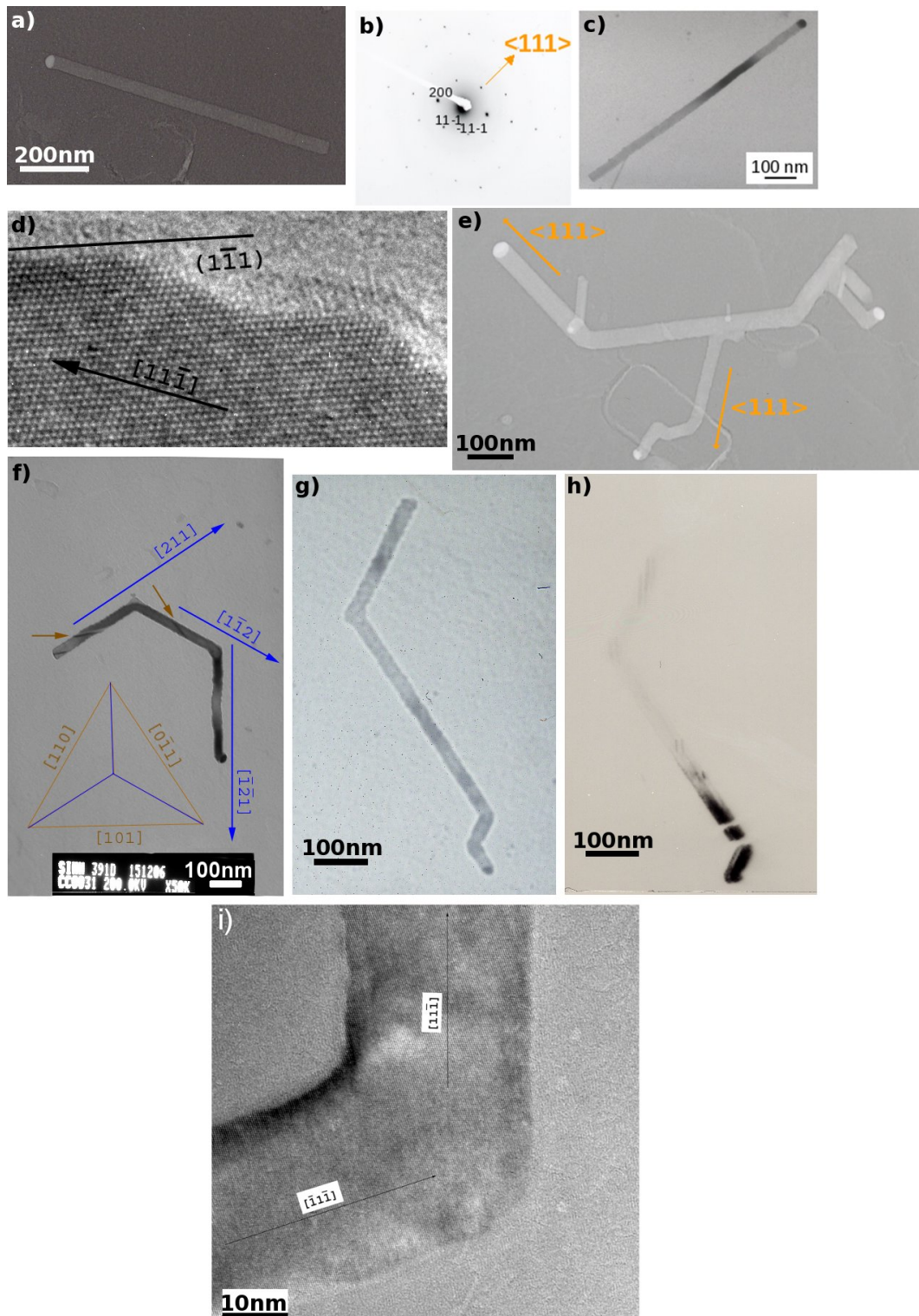


Figure 3.18 – Nanofils mono et polycristallins : a) et c) deux nanofils monocristallins vus au MET, b) cliché de diffraction du nanofil c), d) facettes d'un nanofil vu en HR-MET, e) nanofil monocristallin branché, f) nanofil monocristallin avec changements de direction, g) et h) nanofil polycristallin vu en champ clair et en champ sombre, i) changement de direction d'un nanofil monocristallin. Les images a), c), e), f), g), h) et i) sont réalisées en MET conventionnel.

Les nanofils peuvent être monocristallins ou polycristallins. Un changement de direction du fil peut entraîner un changement de morphologie... ou pas. L'image e de la figure 3.18 présente un nanofil branché avec plusieurs changements de direction qui est, cependant, monocristallin. Les branches du fil suivent une direction du type $\langle 111 \rangle$. Ces directions de croissance sont des directions cristallographiquement équivalentes par les symétries du cristal. Grâce à ce cliché, on constate également que la goutte d'or se scinde pour former les branches du nanofil. Le nanofil de l'image f possède également des changements de direction tout en restant monocristallin. Chaque morceau du fil pousse selon une direction de type $\langle 112 \rangle$. Le fil étant vu selon l'axe $[111]$, ces directions forment entre elles des angles de 60° , d'où la forme semi-hexagonale du fil. Il est fort probable que ce fil pousse à plat sur le substrat car l'ensemble du fil est dans un même plan. Les images g et h présentent un nanofil observé respectivement en champ clair et en champ sombre. L'observation en champ sombre permet de mettre en évidence la polycristallinité du fil par contraste entre les cristaux qui se différencient par des zones sombres et des zones claires. Le cliché HR-MET i de la figure 3.18 est situé au niveau du changement de direction d'un nanofil monocristallin. On remarque bien la continuité cristallographique au niveau du changement.

3.3.3.2 Défauts cristallins des nanofils

Comme nous l'avons vu, les changements de direction des nanofils peuvent venir d'un simple changement d'orientation cristalline d'un variant de croissance à un autre. Mais, il arrive souvent qu'un changement de direction soit induit par l'apparition d'un défaut cristallin et entraîne la formation d'un nanofil polycristallin. Les observations réalisées ont permis d'identifier la présence de macles, de fautes d'empilement et de micromacles. Les macles observées peuvent traverser soit longitudinalement le nanofil et mener à la création d'un bi-cristal, soit de biais et créer un nanofil polycristallin. La présence de macles dans les nanofils de silicium a déjà été mentionnée dans la littérature [264].

Le phénomène de maclage dans les fils a été rencontré de nombreuses fois. Certains nanofils sont maclés dans toute la longueur du fil. Le fil est alors constituée d'un bi-cristal, comme sur l'image a de la figure 3.19. La macle est constituée par deux cristaux identiques reliés par une relation de symétrie. Les images b et c correspondent à l'observation en HR-MET d'une macle. La symétrie entre les deux cristaux est nettement visible sur l'image b, zoom de l'image c. L'introduction d'une macle peut également avoir lieu pendant la croissance du fil, comme on le voit sur l'image d. Lorsque le nanofil suit une direction de croissance $\langle 111 \rangle$, le maclage provoque un changement de direction de $19,5^\circ$ et le passage d'une croissance $\langle 111 \rangle$ à une croissance $\langle 112 \rangle$. Le monocristal se transforme en bi-cristal. Le plan (111) au bout du fil, sur lequel la goutte reposait à plat au début de la croissance, se dédouble et forme une queue d'aronde. Lorsque la macle formée n'est pas au centre, la queue d'aronde formée à l'interface Si-Au est dissymétrique. La goutte peut alors glisser sur le côté opposé au cristal le plus épais. Alors, la croissance peut soit s'arrêter, comme sur la figure 3.19e, soit se poursuivre, comme sur la figure 3.19f.

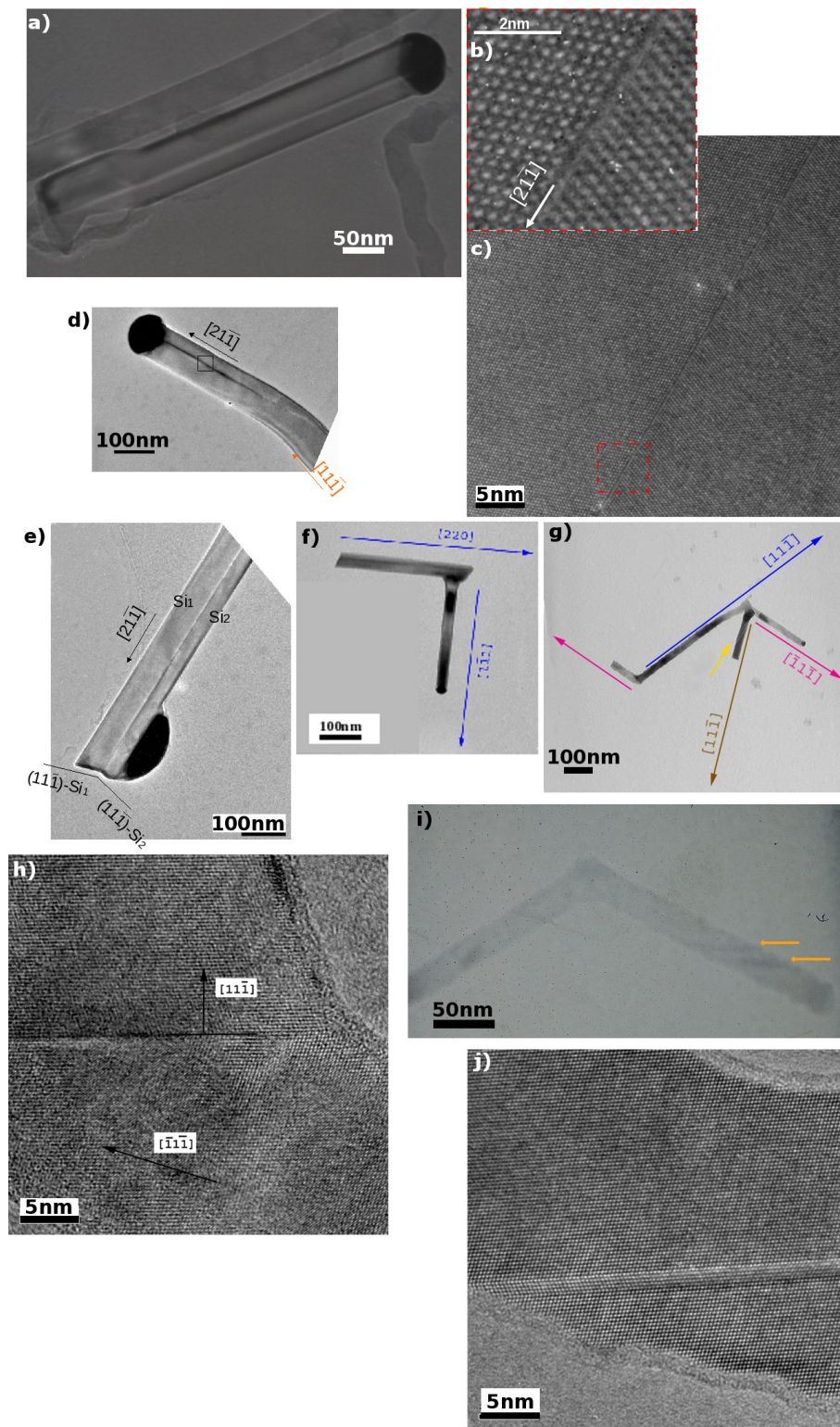


Figure 3.19 – Macles, fautes d'empilement et micromacles dans les nanofils : a) nanofil bicristallin avec une macle sur toute la longueur, b)-c) macle vue en HR-MET, d) nanofil avec insertion d'une macle et création d'un nanofil bicristallin, e) nanofil avec la goutte d'or qui a glissé sur le bord du nanofil bicristallin, f) nanofil avec un changement de direction à 90° en raison d'un glissement de la goutte d'or, g) nanofil avec macles aux niveaux des changements de direction et une faute d'empilement indiquée par la flèche jaune, h) changement de direction maclé vu en HR-MET, i) nanofil avec fautes d'empilement indiquées par les flèches oranges, j) micromacle vue en HR-MET.

L'introduction d'une macle peut entraîner un changement de direction sans formation de bi-cristal. Le fil commence à pousser selon une direction $\langle 111 \rangle$, mais le maclage génère un nouveau cristal qui va, lui aussi, pousser dans une direction $\langle 111 \rangle$. Dans le cas du fil de l'image g (de la figure 3.19), le fil dont la direction de croissance est indiquée par un trait bleu se macle pour donner le fil identifié en rouge et s'arrête de pousser. Ce dernier se macle pour donner le fil identifié en jaune et, lui, ne s'arrête pas de pousser. Dans ce cas, on trouve une macle à chaque changement d'orientation.

L'image h présente la formation d'une nouvelle branche à un nanofil par maclage. Les deux branches poussent chacune dans des directions $\langle 111 \rangle$. Ce sont deux cristaux différents.

Les fautes d'empilement dans les nanofils sont également visibles au MET conventionnel. Quelques fautes d'empilement sont présentées sur les images g et i, elles sont indiquées par des flèches jaune et orange.

L'image i de la figure 3.19 présente une micromacle vu en HR-MET. Il s'agit de l'insertion de deux macles qui entraînent un empilement de quatre défauts plan de type 111. Ce type de défaut reste localisé et n'entraîne pas de changement de direction.

3.3.3.3 Structure cristalline particulière des nanofils

Des clichés de diffraction électronique anormaux ont été obtenus par MET sur les nanofils de silicium. Dans de précédents travaux, plusieurs explications ont été données comme des effets de taille, des artefacts, des artefacts de macle et, plus généralement, l'existence d'une nouvelle phase hexagonale du silicium. Une étude complète a été menée à partir de caractérisations MET, HR-MET et HR-STEM. Finalement, il a été vérifié que toutes les données expérimentales, c'est-à-dire les clichés de diffraction anormaux et les images HR-MET, sont interprétées par une structure diamant classique contenant deux défauts microstructuraux : des micromacles et des nanomacles. Cette étude de microscopie réalisée essentiellement par C. Cayron (LITEN-LPCEM) a fait l'objet d'une publication, qui est, actuellement, en cours de soumission [265].

3.3.3.4 Oxydation naturelle et forcée des nanofils

Sur des nanofils restés à l'air plus d'une dizaine de jours, une couche de silice a été observée sur les bords des nanofils. L'épaisseur de la couche de silice est de 3-4 nm, comme cela est présenté sur la figure 3.20a.

Un des traitements possibles pour affiner le nanofil après la croissance consiste à oxyder les nanofils [266] et à réaliser ensuite une attaque chimique au HF. Toutefois, l'ajout d'un traitement chimique risque de modifier les propriétés de surface des nanofils. Il est donc à noter que la diminution du diamètre des nanofils est préférable en influant directement au niveau de l'étape

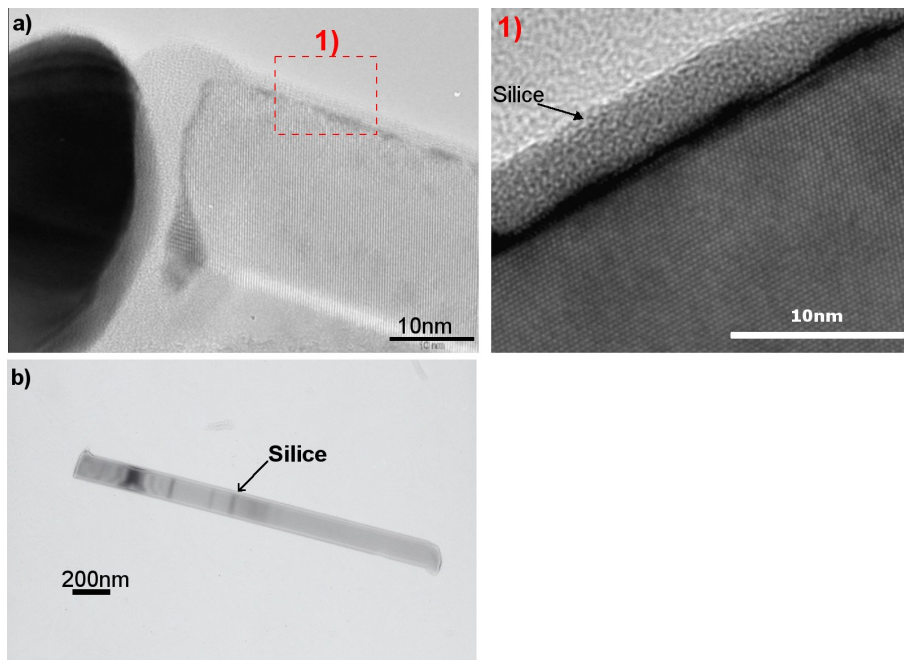


Figure 3.20 – a) Nanofil observé au HR-MET après oxydation à l'air et, en 1), détail de la surface du nanofil correspondant au carré rouge (image faite par A. Brioude, LMI Lyon). b) Nanofil observé au MET après oxydation forcée.

de croissance. Une expérience a néanmoins été réalisée. Des nanofils ont été oxydés à 500°C pendant une minute à une pression de 10 Torr (1333 Pa). Après caractérisation MET et EDS, on a pu vérifier que la silice entoure bien les nanofils, d'une épaisseur de 25 nm sur un fil de 150 nm de diamètre (cf. figure 3.20b).

3.4 Conclusion du chapitre III

Nous avons introduit le chapitre en présentant le dépôt chimique en phase vapeur, le réacteur de croissance et la technique de caractérisation par MEB des nanofils.

Ce chapitre a traité de l'étude de la croissance des nanofils de silicium. Les effets de la température, de la pression, de la nature du précurseur gazeux, de l'épaisseur du film d'or et de la préparation du substrat ont été étudiés. Il a été montré qu'à haute température (supérieure à 700°C), l'étape limitante de la croissance est la diffusion des espèces gazeuses, tandis qu'à plus basse température (500°C-700°C), la réaction limitante est la décomposition du précurseur gazeux. Par un choix adéquat de la nature du précurseur gazeux, il est possible d'obtenir des formes variées de nanofils soit rectilignes, soit larges à la base ou bien encore larges au sommet. A partir des résultats de croissance, un choix optimal des paramètres a été fait pour synthétiser des nanofils longs et rectilignes avec peu de changements de direction. La croissance à partir de colloïdes a également été réalisée et a permis d'obtenir des nanofils de 40 nm de diamètre en moyenne.

Une étude structurale au microscope à transmission (MET) a mis en évidence la cristallinité des fils et la présence de défauts structuraux. Nous avons vu que les nanofils peuvent comporter des macles dans toute leur longueur ou au niveau de changements de direction. Ils sont soit monocristallins soit polycristallins. Un fil rectiligne n'induit pas qu'il soit monocristallin et vice-versa. Il a également été observé des fautes d'empilement et des micromacles. Les diffractions anormales des nanofils ont fait l'objet d'une étude de microscopie qui a permis de déduire que ces diffractions sont la résultante d'une structure diamant classique contenant deux défauts microstructuraux : des micromacles et des nanomacles.

Dans le chapitre IV, nous aborderons la croissance de nanofils dopés et de nanofils hétérostructurés ainsi que les analyses de dopage et de structure effectuées sur ces nanofils.

Chapitre 4

Nanofils de silicium dopés n et p, nanofils hétérostructurés

Sommaire

4.1	Dopage n et p des nanofils de silicium	136
4.2	Croissance de nanofils dopés n	138
4.2.1	Influence du taux de dopage	138
4.2.2	Influence du substrat	140
4.3	Croissance de nanofils dopés p	142
4.4	Caractérisation des dopants et mesures électriques	144
4.4.1	La spectrométrie de masse des ions secondaires	144
4.4.2	Mesures électriques sur un tapis de nanofils dopés	148
4.4.3	Mise en place de mesures thermiques des nanofils	152
4.5	Nanofils hétérostructurés Si/SiGe	153
4.5.1	Effet de la température et de l'épaisseur d'or	155
4.5.2	Etude des hétérostructures	156
4.6	Conclusion du chapitre IV	159
	Conclusion générale et Perspectives	161

Afin d'obtenir des nanofils conducteurs, il est nécessaire de les doper. Le silicium pur est un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés d'un semi-conducteur peuvent être contrôlées en le dopant avec des impuretés. Un semi-conducteur présentant plus de trous que d'électrons est dit de type p, tandis qu'un semi-conducteur présentant plus d'électrons que de trous est alors dit de type n.

Dans une première partie, nous présenterons le dopage n à partir de phosphine (PH_3) des nanofils de silicium et, dans une seconde partie, le dopage p à partir de bore (B_2H_6).

Les caractérisations réalisées et en cours concernant la quantification du dopage et les mesures électriques et thermiques des nanofils feront l'objet d'une partie de ce chapitre.

La synthèse de nanofils hétérostructurés Si/SiGe a également été réalisée en CVD. Les résultats des croissances Si/SiGe seront présentés en dernière partie.

4.1 Dopage n et p des nanofils de silicium

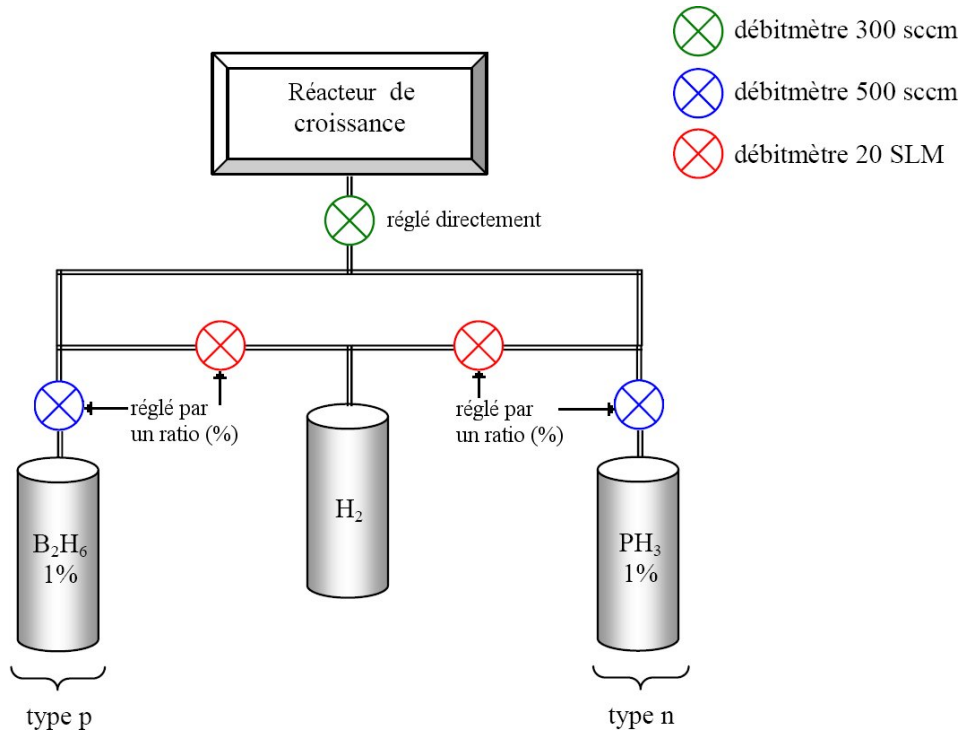


Figure 4.1 – Schéma du panneau de gaz et de dilution des dopants de type n et p.

Le dopage des nanofils est réalisé par l'introduction d'un élément dopant dans le mélange gazeux introduit dans la chambre de réaction. Les précurseurs utilisés sont le diborane (B_2H_6) et la phosphine (PH_3) pour le dopage de type p et de type n, respectivement.

Les gaz dopants sont conditionnés en bouteille, dilués dans l'hydrogène à 1 %. Le réacteur CVD utilisé contient son propre circuit de dilution représenté en figure 4.1.

Le gaz de dopant pur subit deux dilutions. Le gaz diluant employé est l'hydrogène. La première dilution a lieu dans la bouteille et la seconde dilution est décidée par l'opérateur via le circuit de dilution présenté précédemment. En effet, l'opérateur fixe une valeur en pourcentage (ratio noté R) qui va influencer sur les débits de la bouteille de gaz dopant et d'une bouteille d'hydrogène. En amont du débitmètre de la chambre, il arrivera $R \times 500 \text{ sccm} \times d_{\text{bouteille}}$ de dopant dilué, mélangé à $(1-R) \times 20 \text{ slm}$ d'hydrogène. Ensuite, le débit du mélange entrant réellement dans la chambre de réaction est réglé par un débitmètre ayant une gamme de 30 à 300 sccm. Le flux restant qui n'entre pas dans la machine est rejeté par l'évacuation. Le débit de gaz dopant pur ($d_{\text{dopant pur}}$) est donc fonction de la dilution dans la bouteille en pourcentage ($d_{\text{bouteille}}$), de la fraction de gaz issue de la bouteille et gérée par le ratio (R) et du débit sélectionné à l'entrée de la chambre ($d_{\text{total chambre}}$). Ainsi, le débit de dopant pur dans la chambre est donné par l'équation 4.1.

$$d_{\text{dopant pur}} = \frac{500 R d_{\text{bouteille}} d_{\text{total chambre}}}{20 \cdot 10^3 (1 - R) + 500 R} \quad (4.1)$$

Dans notre cas, la dilution de la bouteille est la même pour les deux bouteilles et pour toutes les expériences. $d_{bouteille}$ peut directement être remplacé par 1 % soit 0,01. Dans la suite du manuscrit, les valeurs de dopage sont données en fraction du nombre d'atomes de phosphore ou de bore injectés par rapport au nombre d'atomes de silicium, que l'on notera P/Si et B/Si respectivement.

Le circuit de dilution de la machine présente l'avantage pratique de limiter le passage des deux types de dopants dans les mêmes lignes de gaz et mêmes débitmètres ce qui minimise les risques de contamination d'un dopant par l'autre dopant.

Les nanofils dopés ont été réalisés toutes conditions expérimentales par ailleurs égales, à savoir une pression de 10 Torr, une température de 500°C, une durée de 110 min et un débit de 150 sccm de silane. Seul $d_{dopant\ pur}$, via R et $d_{total\ chambre}$, a été modifié selon le taux de dopage souhaité.

4.2 Croissance de nanofils dopés n

La gamme de dopage n du réacteur et de son circuit de dilution actuel autorise des ratios compris entre 4.10^{-6} et 2.10^{-2} atomes de phosphore par atome de silicium, ce qui permet de calculer un dopage théorique dans le cas où tous les atomes seraient insérés et activés dans le matériau. Le matériau silicium contient 5.10^{22} atomes de silicium par centimètre cube. On obtient ainsi une gamme de dopage de 2.10^{15} à 1.10^{21} atomes de phosphore par centimètre cube de silicium dans le cas “parfait” où tous les atomes sont des dopants actifs.

4.2.1 Influence du taux de dopage

L'influence du taux de dopage sur la vitesse de croissance des nanofils a été étudiée. Nous présentons en figure 4.2 une image MEB du tapis de nanofils non dopés (image a) et trois images MEB de tapis de nanofils dopés à des taux différents : l'image b correspond au dopage au minimum ($P/Si=4.10^{-6}$), l'image c à l'intermédiaire ($P/Si=2.10^{-4}$) et l'image d au maximum ($P/Si=2.10^{-2}$). L'observation de ces clichés met en évidence une diminution de la quantité de nanofils longs lorsque la phosphine est ajoutée. Les nanofils restent rectilignes, il n'y a pas de différences morphologiques notables de leur aspect de surface par rapport à des nanofils non dopés.

Cependant, une nette diminution de la vitesse de croissance est observée. Elle est de 95 nm/min pour un tapis de nanofils non dopés alors que pour un tapis de nanofils fortement dopés, elle n'est plus que de 65 nm/min, soit une diminution de 30 %. Sur la figure 4.2 est reportée l'évolution de la vitesse de croissance à partir de nanofils non dopés jusqu'à des nanofils fortement dopés. Le point correspondant aux nanofils non dopés est placé arbitrairement à $P/Si = 10^{-9}$ simplement pour pouvoir tracer le graphe.

La diminution de la vitesse de croissance lorsque le taux de dopage du nanofil est augmenté n'est pas rapporté dans la littérature. Cependant, une diminution de la vitesse de croissance est notée lors de la synthèse des couches minces de silicium [205]. Dans le cas des couches minces, cette décroissance est attribuée au blocage des sites actifs présents sur la couche de silicium en formation par le phosphore. En effet, le phosphore se dissocie totalement dès 397°C (670 K) et s'adsorbe ensuite sur quatre sites voisins disponibles à la surface de la couche. Dans notre cas de croissance de nanofils dopés n, le phosphore va donc se dissocier totalement car la température de procédé est supérieure à 397°C. Alors, il est probable que le phosphore vienne s'adsorber sur certains sites actifs de l'or et, ainsi, freiner la croissance des nanofils.

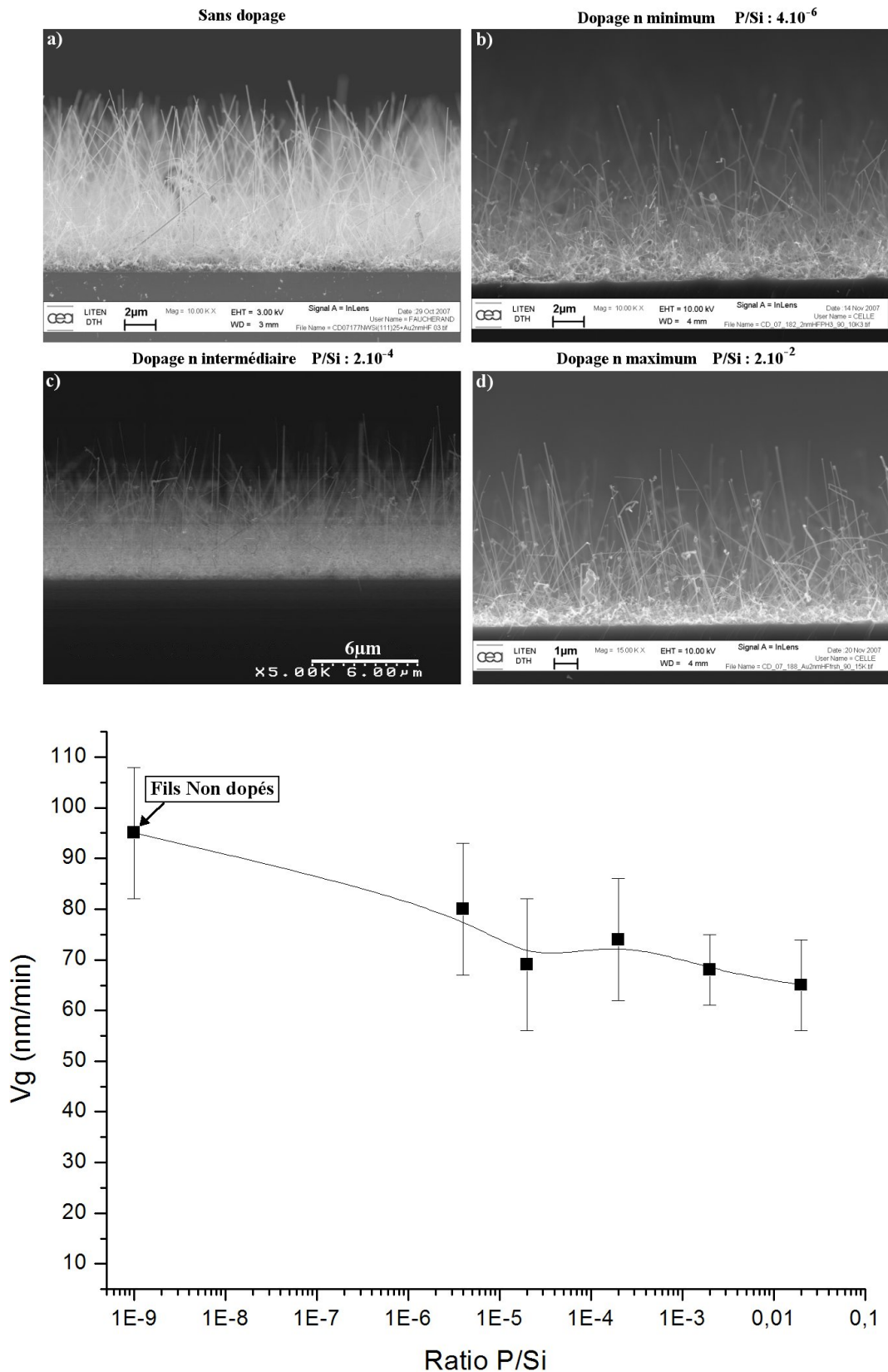


Figure 4.2 – Images MEB en coupe de nanofils non dopés et dopés n et graphe de la vitesse de croissance en fonction du taux de dopage : a) nanofils non dopés, b-d) nanofils dopés n et e) graphe de la vitesse de croissance pour des nanofils non dopés et dopés à trois taux différents.

4.2.2 Influence du substrat

Comme cela a été exposé dans le chapitre I, il est nécessaire de former une jonction n-p pour réaliser un thermoélément, ce qui peut être réalisable en formant des jonctions entre des nanofils n et des nanofils p. En photovoltaïque, la présence d'une jonction n-p est également nécessaire pour la photoconversion. Cette jonction peut être réalisée soit entre le substrat, par exemple de type p, et le tapis de nanofils, de type n, soit à l'intérieur même du nanofil. Dans ce cas, deux géométries sont possibles. Soit un morceau du nanofil est dopé p et le morceau suivant est dopé n. Dans ce cas, la jonction correspond à une section du nanofil. Soit le nanofil est dopé p (ou n, respectivement) et il est réalisé une couche radiale de type n (ou p, respectivement). Dans ce cas, la jonction correspond à une surface cylindrique de la longueur du nanofil.

Dans la perspective de réaliser une jonction n-p entre le substrat et le nanofil, il a été effectué des essais de croissance de nanofils sur des substrats dopés soit n soit p et à des concentrations variables. Une croissance de nanofils non dopés a été faite sur les substrats suivants :

- un substrat faiblement dopé p au bore de résistivité comprise entre 14 et 22 Ω .cm : il s'agit du substrat que nous utilisons habituellement, noté non dopé,
- un substrat moyennement dopé n à l'arsenic de résistivité inférieure à 0,01 Ω .cm, noté n+ Arsenic,
- un substrat fortement dopé n à l'arsenic de résistivité comprise entre 0,002 et 0,005 Ω .cm, noté n++ Arsenic,
- un substrat fortement dopé n au phosphore de résistivité comprise entre 0,002 et 0,005 Ω .cm, noté n++ Phosphore,
- un substrat moyennement dopé p au bore de résistivité comprise entre 0,017 et 0,018 Ω .cm, noté p+ Bore,
- un substrat fortement dopé p au bore de résistivité comprise entre 0,002 et 0,005 Ω .cm, noté p++ Bore.

Les vitesses de croissance obtenues sont reportées sur l'histogramme de la figure 4.3a. On observe une diminution de la vitesse de croissance des nanofils lorsque le substrat est dopé et, ce, indifféremment que ce soit un dopage de type n ou p. La vitesse de croissance est divisée par plus de deux lorsque le substrat employé est un substrat fortement dopé au bore.

Dans un second temps, la vitesse de croissance des nanofils dopés n sur un substrat fortement dopé n à l'arsenic a été étudiée. Le graphe de la vitesse de croissance en fonction du taux de dopage a été complété d'une seconde courbe (courbe du bas sur le graphe de la figure 4.3b).

Une différence de vitesse de croissance de 16 % est observée entre des nanofils non dopés qui ont poussé sur un substrat non dopé et sur un substrat fortement dopé n à l'arsenic (cf. histogramme de la figure 4.3 et premiers points du graphe 4.3b). D'après l'évolution de la courbe, lorsque les fils sont dopés, ils poussent en moyenne deux fois moins vite sur un substrat fortement dopé n à l'arsenic que sur un substrat non dopé.

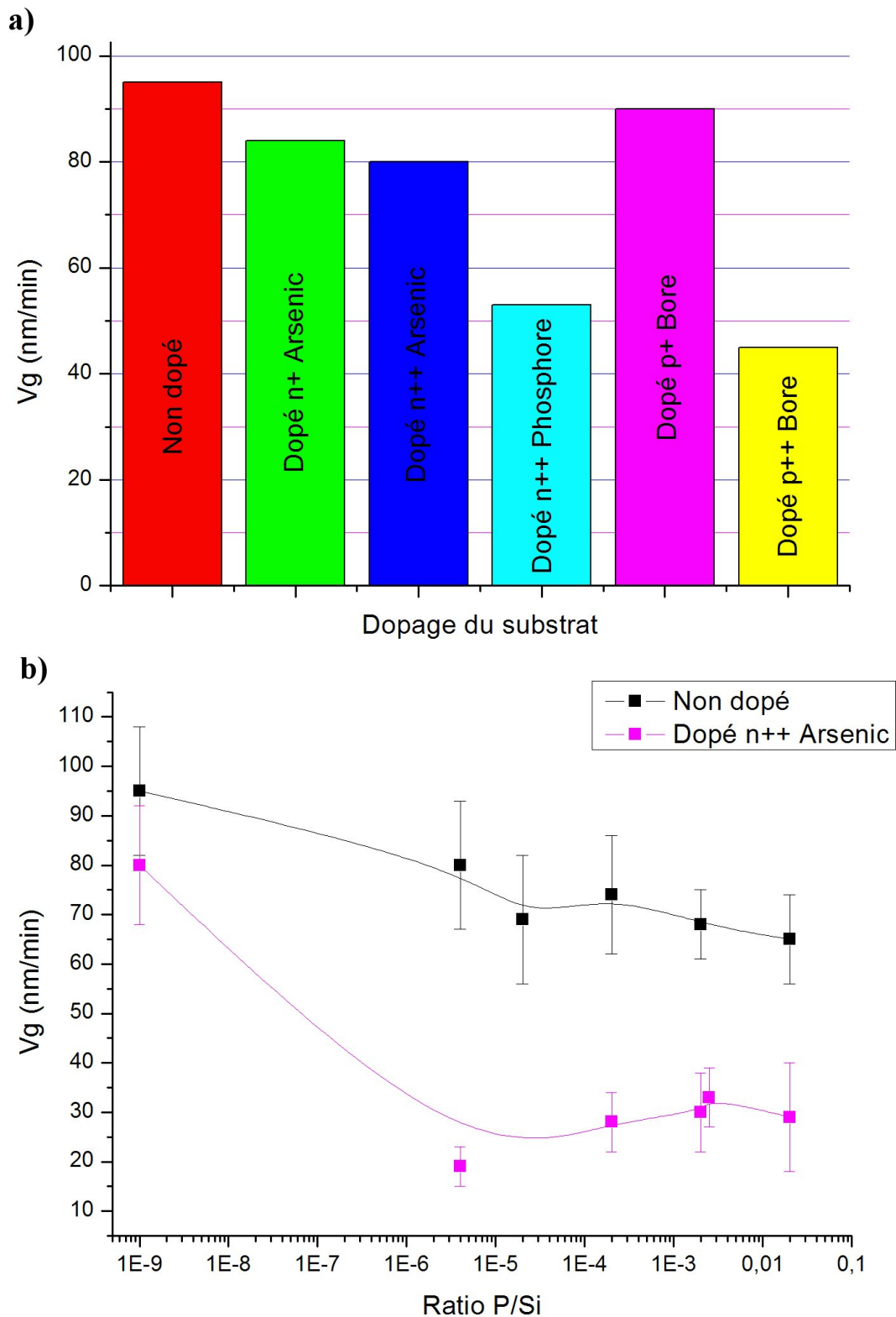


Figure 4.3 – Influence du dopage du substrat de silicium sur la croissance de nanofils non dopés et dopés n : a) histogramme de la vitesse de croissance pour différents substrats non dopés, dopés n et dopés p, b) graphe de la vitesse de croissance de nanofils non dopés en fonction du taux de dopage de nanofils dopés n sur un substrat non dopé et sur un substrat dopé n++ à l'arsenic.

Dans les deux cas, que le substrat soit dopé ou bien que ce soit les nanofils, une diminution de la vitesse de croissance est observée. Les atomes dopants ont, ainsi, un effet sur le mécanisme de croissance réalisé par la goutte. Il est fait l'hypothèse que ces atomes s'insèrent dans la goutte et entraîne une diminution de l'activité catalytique de cette dernière.

4.3 Croissance de nanofils dopés p

La gamme de dopage p permise par le réacteur et son circuit de dilution actuel donne des ratios compris entre 8.10^{-6} et 4.10^{-2} atomes de bore par atome de silicium. De même que pour le phosphore, on obtient une gamme de dopage de 4.10^{15} à 2.10^{21} dans le cas "parfait" où tous les atomes sont des dopants actifs.

Les premiers essais de dopage p des nanofils ont été réalisés à 500°C pour des dopages ayant des ratios B/Si égaux à $3,4.10^{-2}$ et 4.10^{-4} . Aucune croissance n'a été observée suite à ces essais. La température a été augmentée à 700°C et 600°C et le taux de dopage a été réduit à 4.10^{-4} B/Si. Ces deux expériences à 700°C et 600°C ont donné des croissances de nanofils. Mais la même expérience réalisée à 500°C n'a pas donné de croissance. Il a alors été réalisé une croissance avec le ratio minimum permis par la machine, c'est-à-dire 8.10^{-6} à 500°C . Cet essai a donné de la croissance de nanofils dopés p à 500°C .

Cependant, les nanofils p synthétisés avec un ratio B/Si de 4.10^{-4} à 700°C et 600°C et de 8.10^{-6} à 500°C dans le réacteur CVD ne sont pas rectilignes mais ont une forme conique. La forme du cône change en fonction de la température. A 700°C , le nanofil a un diamètre constant de 500 nm sur sa moitié supérieure et un diamètre conique entre la base et le milieu du fil, ce qui suggère un changement de régime de croissance au milieu du procédé (cf. figure 4.4a). Les nanofils ont une vitesse de croissance de 1500 nm/min. Les nanofils réalisés à 700°C sont nettement facettés et rugueux sur toute leur longueur comme sur la figure 4.4b. A 600°C , la goutte d'or fait plusieurs centaines de nanomètres (500 nm), le fil est conique sur toute sa longueur avec une réduction constante de son diamètre de bas en haut (cf. figures 4.4c et d). La vitesse de croissance à 600°C est de 697 nm/min. Le diamètre du nanofil à son pied est supérieur à $1,5 \mu\text{m}$. A 500°C , le nanofil est très pointu et la goutte d'or très petite au sommet, environ 200 nm alors que la base de nanofil mesure 600 nm (cf. figures 4.4e et f). La vitesse de croissance à 500°C est de 43 nm/min.

D'après la littérature et comme nous l'avons présenté au chapitre I, l'obtention de cônes est liée au fait que le diborane favorise le dépôt non catalytique de silicium. Ainsi, un dépôt non sélectif a lieu sur les bords du fil ainsi que sur le substrat comme on le voit sur la figure 4.4d.

Lorsque la température de croissance augmente, les nanofils présentent des diamètres plus gros. A noter également que le dopage p entraîne une nette diminution de la vitesse de croissance. La vitesse de croissance des nanofils dopés p à 500°C est égale à 43 nm/min alors que la vitesse

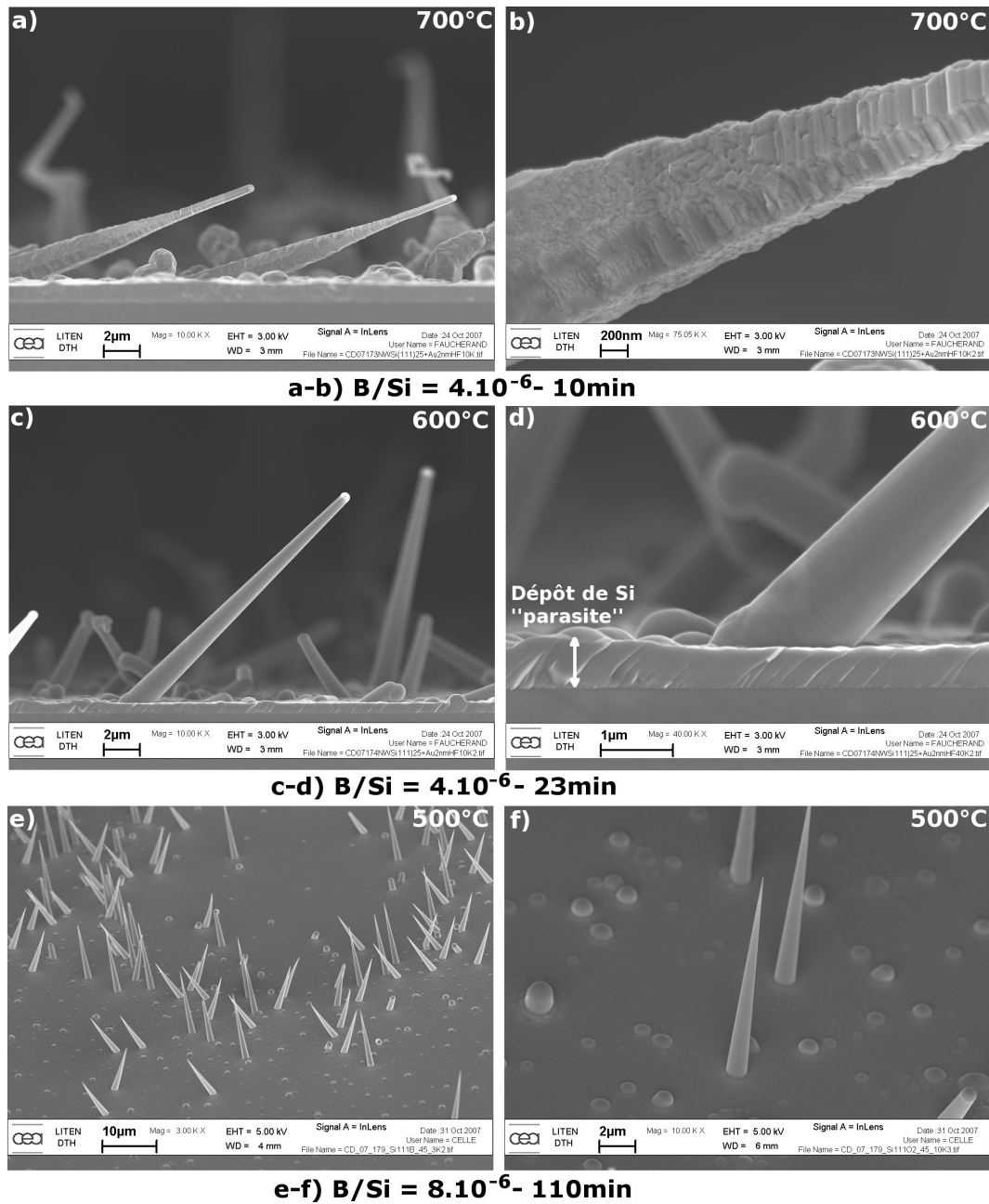


Figure 4.4 – Images MEB de nanofils de silicium dopés p synthésés à a-b) 700°C, c-d) 600°C et e-f) 500°C. Vues en coupe (a-d) et inclinées (e-f).

de croissance des nanofils non dopés est égale à 95 nm/min, tout autre paramètre expérimental étant identique.

4.4 Caractérisation des dopants et mesures électriques

4.4.1 La spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse des ions secondaires connue sous le nom de SIMS, d'après l'acronyme anglais signifiant Secondary Ion Mass Spectrometry, est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire ou isotopique de la surface de l'échantillon. Le tri des ions secondaires peut être réalisé par deux types de spectromètres :

- soit à temps de vol dénommé TOF-SIMS avec TOF qui signifie time of flight,
- soit magnétique dénommé SIMS magnétique. Cette deuxième technique permet une meilleure résolution au niveau du profil d'épaisseur (SIMS haute resolution).

Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de "profils en profondeur" jusqu'à une profondeur de dix microns. Lorsque le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500 eV, la résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre. En imagerie par balayage, la résolution est de 100 à 200 nm (volume d'émission ionique) avec une taille de spot minimale de 50 nm. Avec l'utilisation d'échantillons étalons, il est possible de réaliser des analyses locales de rapports isotopiques avec une précision de 0,01 %.

En analyse de surface, il est courant de distinguer le SIMS statique et le SIMS dynamique. Le SIMS statique correspond à l'analyse de couches mono-atomiques à la surface de l'échantillon, alors que le SIMS dynamique correspond à une analyse de volume. Les processus physiques de production des ions secondaires sont sensiblement différents entre ces deux modes.

La colonne primaire peut être équipée de deux sources, produisant respectivement des ions d'éléments chimiques électronégatifs (oxygène) ou électropositifs (césium) ; qui sont respectivement plutôt favorables à l'analyse du bore et du phosphore. Les niveaux de vide atteints dans la chambre diffèrent en fonction du faisceau utilisé et sont de 10^{-6} Torr pour l'oxygène et 10^{-9} à 10^{-10} Torr pour le césium.

Dans nos caractérisations, le faisceau incident (O_2 ou Cs) attaque la surface avec un angle de 45 degrés. La taille du spot est de $1 \mu m^2$, et la zone balayée est de $250 \mu m$ par $250 \mu m$. Grâce à un diaphragme, le signal récupéré correspond à une zone de $100 \mu m$ par $100 \mu m$ centrée sur le carré précédent afin d'être certain d'avoir un profil d'abrasion de l'échantillon plat. Le faisceau vecteur pour l'analyse des ions est un faisceau de bismuth.

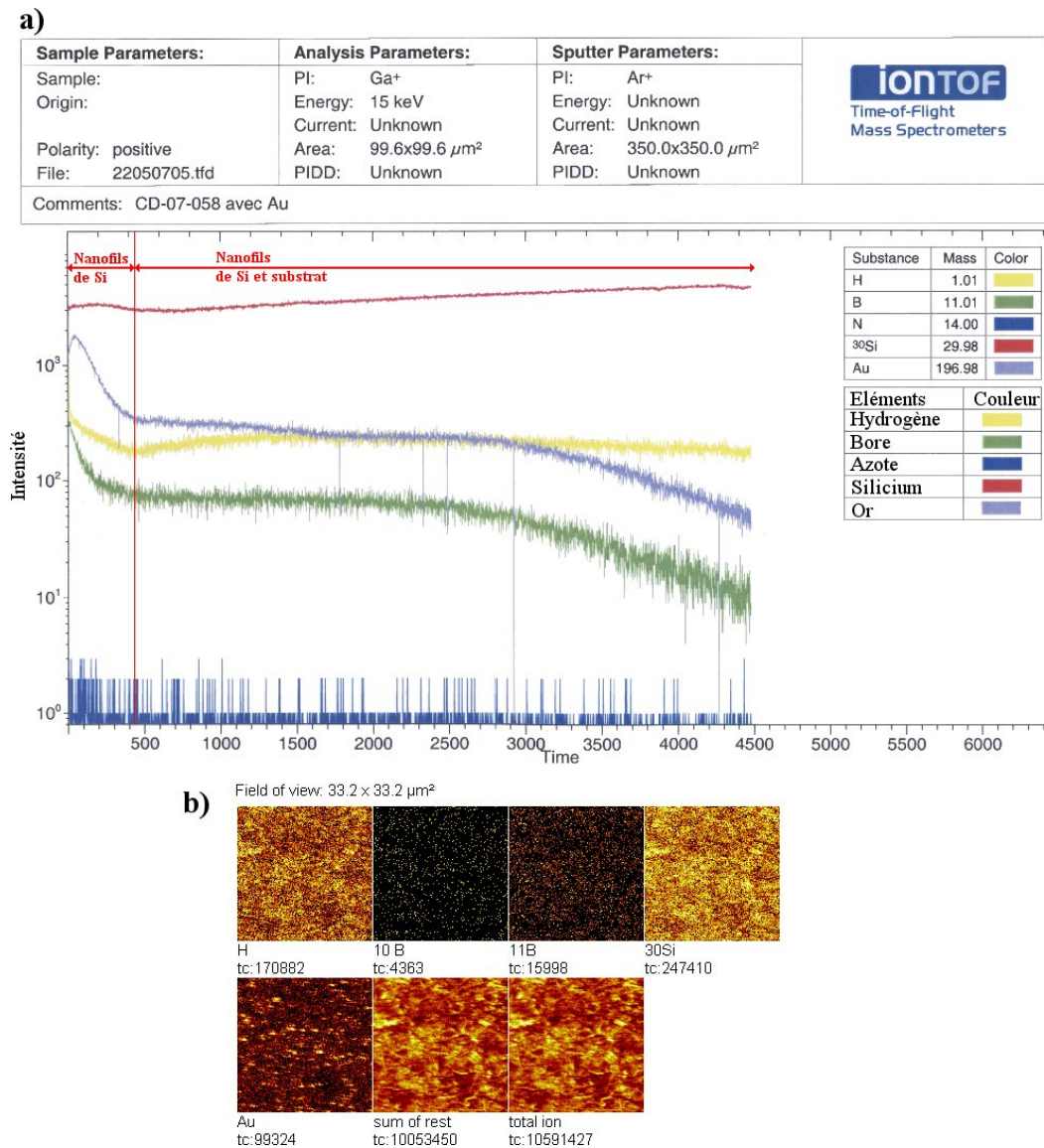


Figure 4.5 – Analyses TOF-SIMS d'un tapis de nanofils dopés p : a) profil en profondeur du tapis (selon une échelle en temps) et b) cartographie en surface des différents éléments mesurés.

4.4.1.1 SIMS sur nanofils dopés p

Une analyse TOF-SIMS a été réalisée sur un échantillon de nanofils dopés p au bore avec un ratio B/Si égal à $6 \cdot 10^{-4}$ à l'injection. Un profil en profondeur des éléments hydrogène, bore, azote, silicium et or a été obtenu. Ce profil est présenté sur le figure 4.5a. Le début du profil sur la gauche du graphe correspond aux éléments détectés dans les nanofils. Puis, à partir du trait rouge vertical et allant vers la droite, l'abrasion se poursuit à la fois au niveau des nanofils et du substrat. Au niveau de la décroissance finale du profil, les nanofils ont été entièrement abrasés. Une quantité importante de bore est détectée au début du profil, ce qui pourrait montrer que le tapis est plus dopé en surface. Cependant, il est nécessaire de rester prudent car une pollution au bore est systématiquement détectée en début de mesure que ce soit sur des nanofils dopés

ou non. En effet, il est probable que l'or augmente le rendement ionique du bore. L'hydrogène détecté correspond très probablement aux liaisons pendantes présentes à la surface du nanofil. De l'or est également détecté sur tout le long du profil des nanofils. En effet, d'une part, certains nanofils sont penchés, donc les gouttes sont distribuées dans toute l'épaisseur du tapis, et, d'autre part, nous savons que des petites particules d'or sont présentes le long des nanofils comme cela a été montré dans le chapitre III.

Le TOF-SIMS a permis de réaliser une cartographie spatiale de cet échantillon. Le résultat est présenté sur la figure 4.5b. Une cartographie de chaque élément est réalisée sur une surface de $33,2 \mu\text{m}$ par $33,2 \mu\text{m}$ ainsi qu'une cartographie cumulative des éléments. Cela nous permet d'observer que le bore est réparti latéralement de façon homogène dans cette fraction du tapis de nanofils. Par contre, les gouttes d'or sont nettement visibles, représentées par les zones très jaunes sur la cartographie.

Un taux de dopage égal à $5,2 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ est mesuré en haut du tapis de nanofils en référence à des échantillons étalons. Si tous les atomes de bore et ceux de silicium injectés s'étaient insérés dans les nanofils, nous devrions avoir un taux de dopage de $3 \cdot 10^{19}$. Le ratio B/Si injecté et le ratio mesuré au SIMS sont du même ordre de grandeur.

4.4.1.2 SIMS sur nanofils dopés n

Une analyse en SIMS magnétique avec un faisceau d'ions césium a été réalisée sur un échantillon de nanofils dopés n au phosphore avec un ratio P/Si égal à $2 \cdot 10^{-2}$ à l'injection.

Les courbes présentées sur le graphe 4.6a montrent un profil de l'or identique à celui des éléments de masse 31 (phosphore et SiH). Ce premier graphe ne permet pas de distinguer les ^{30}SiH des ^{30}SiP qui ont la même masse atomique. Afin d'améliorer la séparation des éléments P et SiH, les graphes suivants ont été réalisés avec le mode haute résolution en utilisant toujours les ions césium.

Ce mode haute résolution permet de décorrélérer le ^{30}SiH du ^{31}P grâce à l'utilisation de fentes qui améliorent la résolution lors de la détection du signal. Cependant, ce mode nécessite l'utilisation d'une énergie plus élevée (8 keV au lieu de 2 keV habituellement), ce qui entraîne des vitesses d'abrasion plus grandes et, donc, des profils un peu comprimés sur le haut du tapis de nanofils. De plus, du fait de la "rugosité" du tapis, par comparaison avec un substrat de silicium, les nanofils sont abrasés plus vite que le substrat.

Sur le graphe de la figure 4.6b, seuls les ions Si et SiH sont comptés, ce qui permet d'avoir une résolution meilleure. En effet, on compte une espèce par seconde sachant que la vitesse d'abrasion est égale à un angström par seconde. Ainsi, lorsque le nombre d'espèces à compter est augmenté, la résolution diminue.

Les ordonnées des graphes a et b obtenus sont des coups par seconde. Une normalisation par rapport à la courbe du silicium est nécessaire afin d'obtenir une courbe avec des atomes par centimètre cube en ordonnée. On fait alors l'hypothèse que la vitesse d'ionisation du dopant et celle du silicium sont les mêmes. On obtient ainsi la courbe du nombre d'atomes de phosphore par

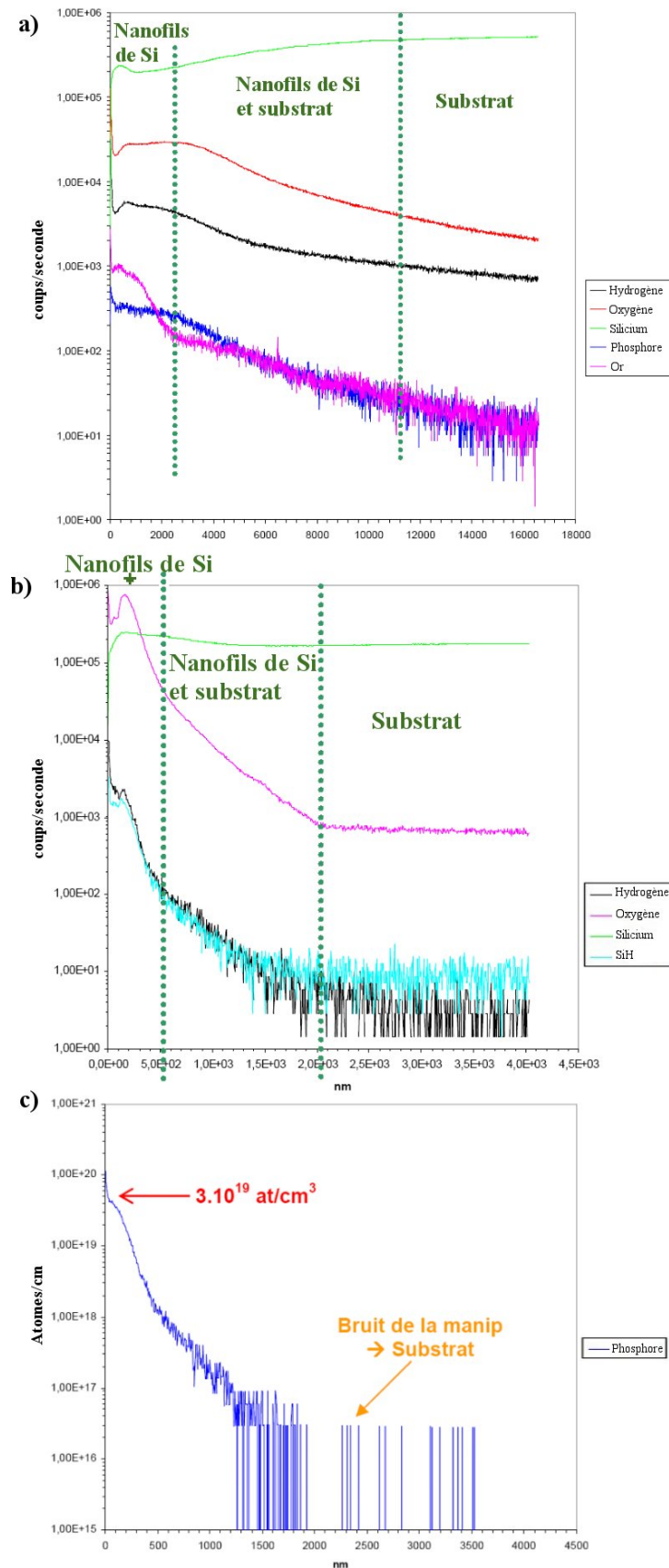


Figure 4.6 – Analyses SIMS d'un tapis de nanofils dopés n : a) profil en profondeur avec comptage des 5 éléments, b) profil en profondeur avec comptage des 4 éléments en particulier des SiH, c) courbe normalisée de l'élément phosphore.

centimètre cube en fonction de la profondeur abrasée en nanomètre (cf. figure 4.6c). Un taux de dopage égal à 3.10^{19} at/cm³ est mesuré en haut du tapis de nanofils. Cette valeur est à comparer avec 10^{21} at/cm³ qui serait le taux de dopage attendu si tous les atomes de phosphore s'insèrent dans les nanofils. Néanmoins, la valeur obtenue est satisfaisante et correspond au maximum de taux de dopage recherché.

D'autres analyses SIMS sont en cours sur des nanofils dopés avec des ratios différents.

4.4.2 Mesures électriques sur un tapis de nanofils dopés

L'analyse quantitative en microscopie à champ proche de répartition de résistances, SSRM (pour Scanning Spreading Resistance Microscopy), consiste à balayer la surface de l'échantillon en mode contact et à mesurer pour chaque balayage la valeur de résistance de l'échantillon situé entre la pointe et l'électrode mise à un potentiel. Ce système de mesure a été employé afin de mesurer la résistance des nanofils. Le système de mesure appliqué aux nanofils est présenté sur le schéma 4.7a. Le substrat est polarisé, le potentiel appliqué est de +1V, et la pointe balaie le haut du tapis de nanofils. Tout d'abord, le système de mesure a été étalonné grâce à des mesures de résistances déjà calibrées entre la pointe et l'échantillon. La courbe d'étalonnage obtenue (cf. figure 4.7b) permet d'acquérir les valeurs de résistance des objets en fonction de la position de la pointe et, de ce fait, une cartographie des niveaux de résistances de l'échantillon. La gamme de résistances accessible par cette technique va du k Ω à la dizaine de G Ω .

4.4.2.1 Préparation et analyse des échantillons

Il est nécessaire pour ces mesures d'avoir un tapis de nanofils ayant une certaine tenue mécanique et une faible rugosité de surface pour permettre la passage de la pointe. Il s'agit d'une pointe diamant avec un coefficient de raideur compris entre 0,5 et 9,5 N/m. Cela a été réalisé en imprégnant le tapis de nanofils d'un matériau isolant : de la silice liquide. Les étapes expérimentales réalisées afin d'obtenir le tapis de nanofils avec les caractéristiques requises sont les suivantes :

- croissance du tapis de nanofils (cf. image MEB 4.7c),
- désoxydation par attaque chimique à l'acide fluorhydrique et gravure de l'or avec un mélange diiode et iodure de potassium,
- recuit d'activation des dopants à 800°C,
- imprégnation du tapis de nanofils avec de la silice liquide (SOG : Spin-On-Glass ou verre déposé à la tournette) puis recuit pour évaporation du solvant présent lors du dépôt,
- étape de planarisation mécano-chimique (CMP : Chemical Mechanical Polishing) de l'échantillon afin d'abraser les nanofils qui dépassent de la silice et, ainsi, de réduire la rugosité de surface,
- désoxydation par attaque chimique à l'acide fluorhydrique dilué avant la mesure électrique.

L'échantillon obtenu possède la structure présentée sur le schéma 4.7d.

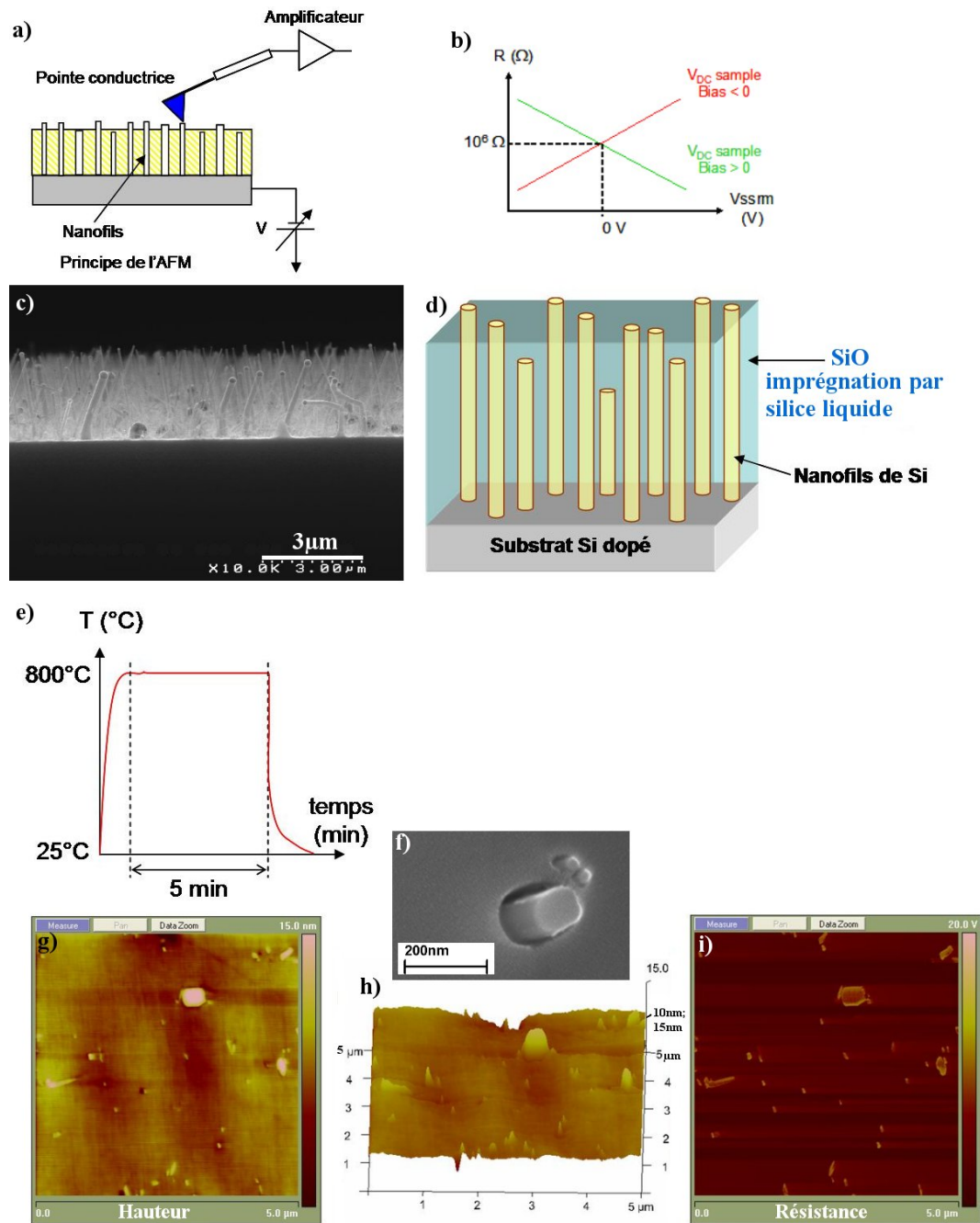


Figure 4.7 – Mesures de résistance par SSRM : a) schéma de principe de la technique, b) courbe d'étalonnage $R=f(V)$, c) image MEB du tapis de nanofils initial vu en coupe, d) schéma du tapis de nanofils après imprégnation de silice, e) profil en température du recuit RTA, f) image MEB d'un nanofil débouchant de la silice, g) image topographique (taille de balayage de $5 \mu\text{m}$ avec Δz de 15 nm et h) représentation 3D de l'image de hauteur et i) cartographie de résistances sur la même surface.

Lors des mesures, deux cartographies sont réalisées : une image topographique (mode Hauteur, cf. images 4.7g et h) et une cartographie de résistances (cf. image 4.7i). Les mesures de hauteur sont réalisées simultanément aux mesures de résistances. L'image 4.7h est une vue en trois dimensions de l'image topographique. Comme le montre les images de hauteur, les nanofils émergent d'une dizaine de nanomètres au dessus de la silice, ce qui permet un bon suivi des mesures de résistances sans trop de perturbations liées à la topographie de surface (cf. image MEB 4.7f).

On observe ainsi que les nanofils débouchant de la couche isolante sont connectés électriquement. Cela permet de mettre en évidence une très bonne corrélation entre les images de hauteur et les cartographies de résistances.

4.4.2.2 Influence du recuit d'activation

Afin que les dopants jouent leur rôle dans la conduction, il est nécessaire qu'ils se positionnent de façon adéquate dans le réseau cristallin. Le recuit d'activation est réalisé après la croissance dans ce but. Un recuit de 5 min à 800°C est effectué dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing), comme le montre le profil de température de la figure 4.7e.

Des mesures de résistance ont été acquises pour des nanofils faiblement dopés ($P/Si=2.10^{-5}$) ayant subi ou non un recuit d'activation. Les valeurs de résistance mesurées sur l'intégralité du balayage ($5 \times 5 \mu m$) ont été reportées sur un histogramme qui donne le pourcentage de nanofils en fonction de la valeur de résistance mesurée (cf. figure 4.8a). On observe une répartition assez étroite de la distribution des résistances mesurées sur le balayage. De plus, on constate que les nanofils avec recuit d'activation ont une valeur moyenne de résistance inférieure à celle des nanofils sans recuit d'activation. En effet, la valeur moyenne de résistance des nanofils avec recuit d'activation est centrée autour de 200 k Ω alors que celle des nanofils sans recuit d'activation est de l'ordre du M Ω . Ces observations démontrent clairement l'efficacité du recuit d'activation sur la conductivité des nanofils.

4.4.2.3 Influence du dopage in-situ des nanofils

Des mesures de résistance ont été réalisées pour des nanofils non dopés et dopés n avec des ratios P/Si de 2.10^{-3} et de 2.10^{-5} . Les valeurs moyennes des résistances obtenues sont les suivantes :

- pour les nanofils non dopés : 1 G Ω ,
- pour les nanofils dopés n à 2.10^{-5} : 200 k Ω ,
- pour les nanofils dopés n à 2.10^{-3} : 10 k Ω .

Sur l'histogramme 4.8b, les distributions des résistances mesurées pour ces trois types de nanofils sont reportées. Ainsi, pour les nanofils les plus fortement dopés (P/Si de 2.10^{-3}), les densités de courant ont été estimées à 10^6 A/cm² et les résistivités à 5.10^{-3} $\Omega.cm$, associées à des taux de

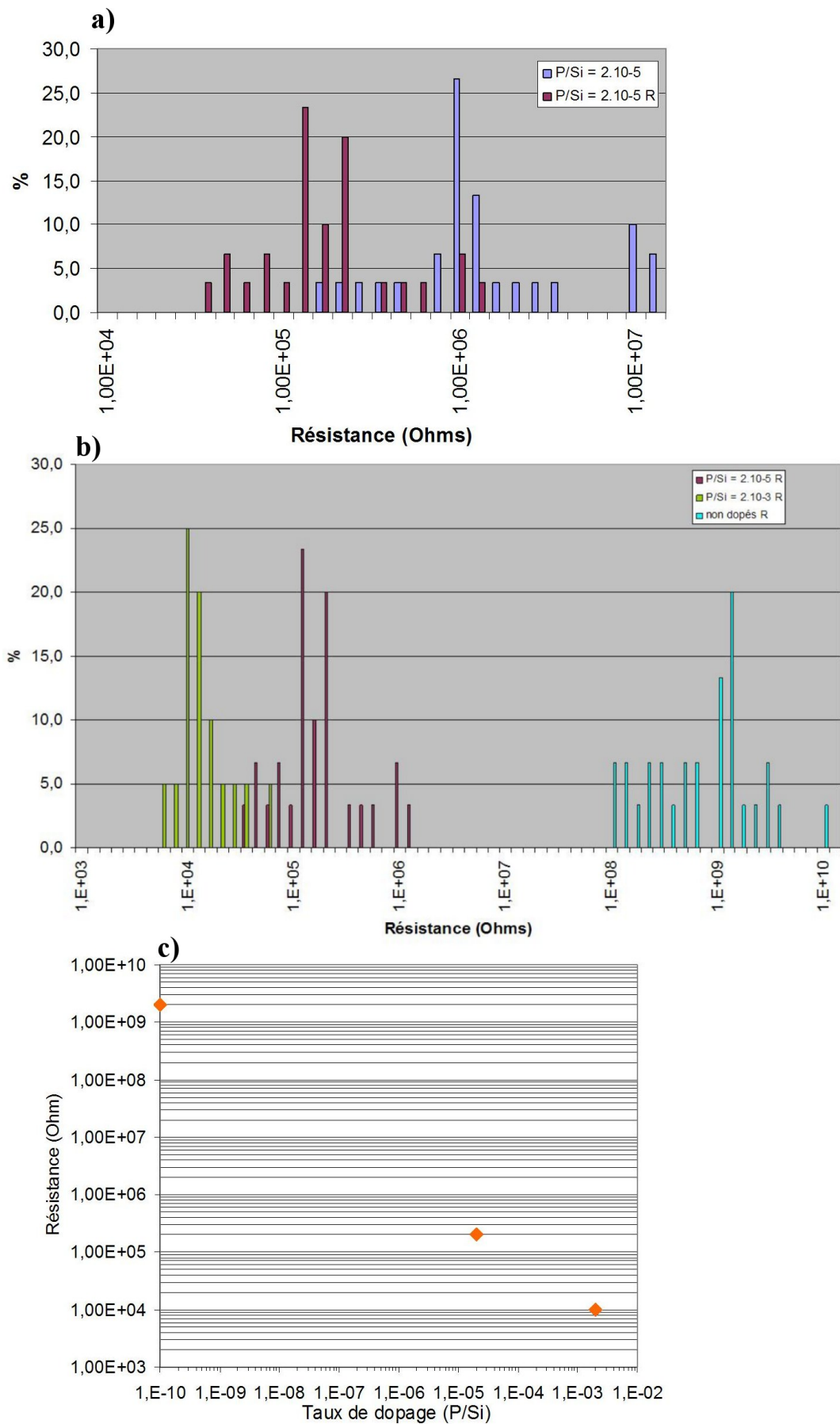


Figure 4.8 – Histogrammes des distributions des résistances : a) pour des nanofils non dopés ayant subi ou pas un recuit d'activation, b) pour des nanofils non dopés, dopés à $2 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-5}$. c) Graphe de la valeur moyenne de résistance en fonction du taux de dopage.

dopage de 10^{19} at/cm³. Les résistances des nanofils non dopés se situent à la limite supérieure de détection de l'appareil. D'autre part, les résistances mesurées pour les nanofils fortement dopés sont très faibles et, surtout, du même ordre de grandeur que la résistance de la pointe. Ainsi, il convient de considérer simplement l'ordre de grandeur de ces mesures et non pas les valeurs de façon précise.

Le graphe 4.8c représente la résistance moyenne mesurée pour un échantillon en fonction de son taux de dopage. Ce graphe met en évidence l'efficacité du dopage in-situ des nanofils par une diminution des résistances mesurées. En effet, plus les nanofils sont dopés, plus leur résistance est faible.

4.4.3 Mise en place de mesures thermiques des nanofils

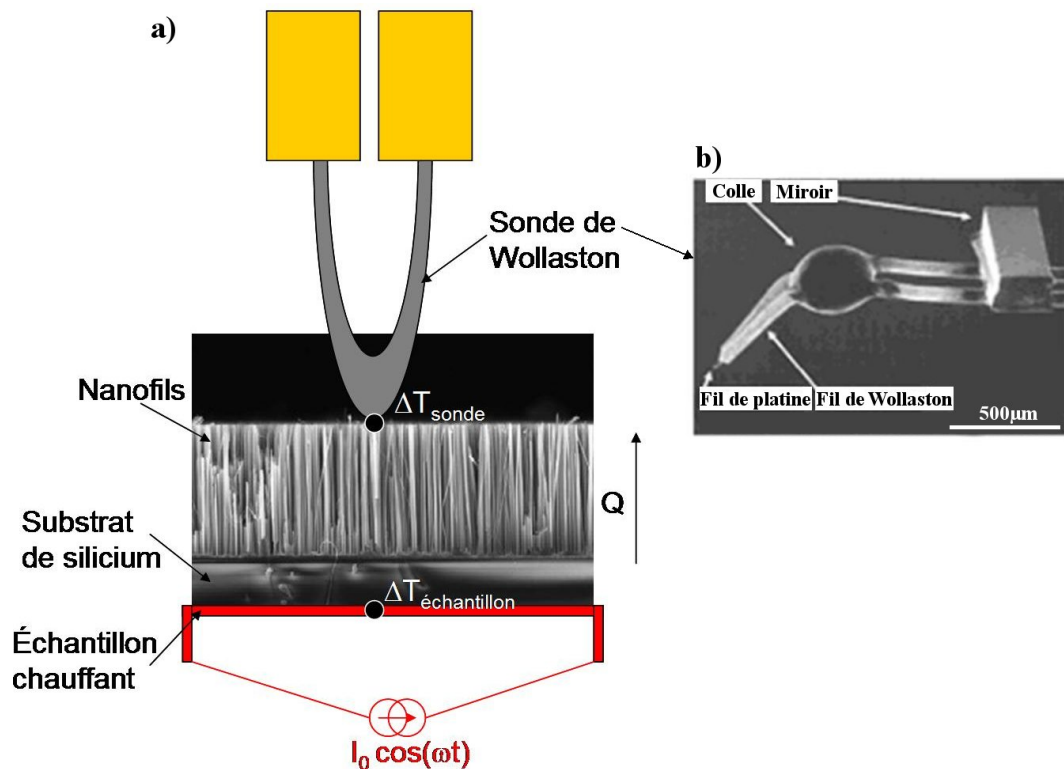


Figure 4.9 – Système par SThM de mesures thermiques sur un tapis de nanofils : a) schéma et b) détail de la sonde de Wollaston.

Un système de mesures thermiques des nanofils est en train d'être mis en place dans le cadre d'une collaboration avec le CPMOH de Bordeaux. Le tapis de nanofils sur son substrat sera déposé sur un échantillon chauffant. La microscopie thermique à balayage, SThM (pour Scanning Thermal Microscopy), sera utilisée en tant que sonde thermique locale et permettra de mesurer la variation de température ou la conductivité thermique entre le haut et le bas du tapis de nanofils. En SThM, il est possible de recueillir simultanément des données topographiques et thermiques.

Le schéma du système en cours d'élaboration est présenté en figure 4.9a. Une image MEB de la sonde de Wollaston employée en SThM est reportée sur l'image b de la même figure.

4.5 Nanofils hétérostructurés Si/SiGe

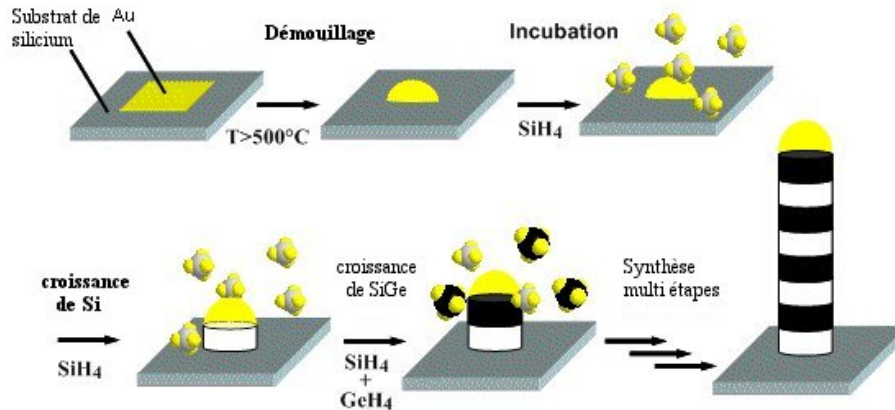


Figure 4.10 – Schéma de la croissance des nanofils hétérostructurés Si/SiGe.

La croissance de nanofils de Si/SiGe a été réalisée dans le réacteur CVD Centura en utilisant simplement des précurseurs gazeux. Le silane est injecté en continu pour former les sections de nanofils de silicium pur et le germane en alternance pour former les sections de silicium-germanium.

La durée des injections de silane et du mélange silane-germane a été réglée, de façon à obtenir des sections périodiques régulières de Si/SiGe. La croissance des nanofils Si/SiGe est schématisée sur la figure 4.10.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées pour l'observation des nanofils de Si/SiGe :

- le MET
- le STEM en champ clair,
- la SAED ou diffraction électronique d'une "aire sélectionnée" (en anglais : Selected Area Electron Diffraction),
- l'HAADF STEM ou STEM en champ sombre annulaire à grand angle (en anglais : High Angle Annular Dark Field STEM),
- l'EF-TEM ou MET en énergie filtrée (en anglais : Energy Filtering Transmission Electronic Microscopy).

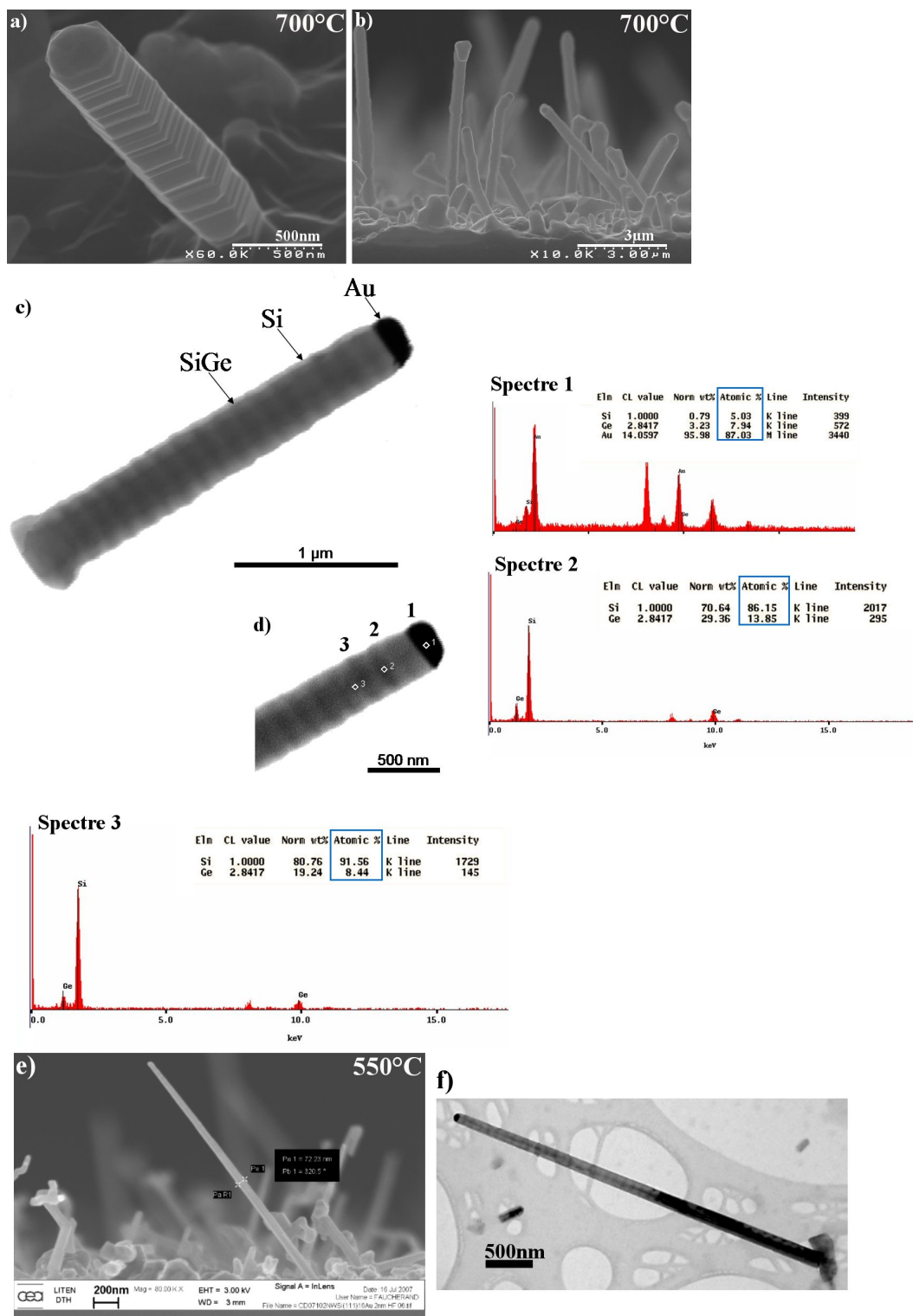


Figure 4.11 – Nanofils de Si/SiGe synthétisés à 700°C et 550°C : a-b) images MEB de nanofils synthétisés à 700°C (vues inclinée et en coupe), c) image STEM d'un nanofil Si/SiGe, d) spectres EDS et points de visée de la sonde EDS sur le nanofil, e) image MEB en coupe de nanofils synthétisés à 550°C, f) image TEM d'un nanofil Si/SiGe.

4.5.1 Effet de la température et de l'épaisseur d'or

Une croissance de nanofils de Si/SiGe a été réalisée à une température de 700°C, une pression de 10 Torr et un débit constant d'hydrogène de 10 slm. Le dépôt d'or employé fait 10 nm d'épaisseur. La croissance est commencée par un palier de silane pur afin de permettre la formation de l'eutectique or-silicium. Cinquante injections composées d'une injection de 100 sccm de silane durant 20 secondes et d'une injection du mélange de 100 sccm silane et de 70 sccm de germane durant 12 secondes ont été effectuées.

Les nanofils obtenus ont été observés par MEB dont deux images sont présentées sur la figure 4.11 a et b. La densité de nanofils de Si/SiGe est plus faible que la densité d'un tapis de nanofils de silicium synthétisés à la même température. Les diamètres relativement gros des nanofils, 466 nm en moyenne, sont dus à la température de croissance élevée. Les nanofils font en moyenne 5 μm de long ce qui est deux fois moins que les nanofils de silicium purs synthétisés dans les mêmes conditions.

Les nanofils ont été dégreffés sous ultrasons (éthanol pur, 40 W, 30 s) et observés en microscopie à transmission. La figure 4.11c montre une image STEM d'un nanofil. On retrouve la goutte de catalyseur au bout du nanofil. Le pied du nanofil a un diamètre plus large que le diamètre moyen du nanofil. L'image révèle 18 périodes de 2 couches, une claire et une sombre. Les couches claires correspondent aux couches de silicium pauvres en germanium et les couches sombres aux couches de SiGe riches en germanium. La spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersion (X-ray) Spectrometry) a été utilisée pour évaluer la composition chimique des deux types de couches. La figure 4.11d permet de localiser où ont été réalisés les spectres EDS sur le nanofil correspondant aux numéros 1, 2 et 3. Le spectre 1 est réalisé sur la goutte d'or, 87 %at. d'or est détecté. Il est à noter que la sonde de l'EDS a une taille d'environ 100 nm ce qui fait qu'elle détecte une partie des atomes de silicium et de germanium présents dans le début du nanofil. Le spectre 2 a été effectué sur une couche sombre riche en germanium. Le pourcentage estimé des signaux des rayons X correspondant aux atomes de Si et de Ge est égal à 14 %at. de germanium dans la phase de SiGe.

Le débit de germane a ensuite été augmenté d'un facteur deux de 70 sccm à 140 sccm. Par EDS, le pourcentage de germanium mesuré est effectivement deux fois plus élevé, égal à 30 %at. Cette valeur est probablement légèrement sous-estimée du fait que le faisceau de mesure diffuse dans le nanofil et prend en compte une partie des atomes de silicium situés dans les couches adjacentes. Cette mesure montre, néanmoins, qu'en faisant varier le débit de germane au moment de la croissance, il est possible d'ajuster la composition en germanium de la couche de SiGe.

Dans le but de diminuer le diamètre des nanofils de Si/SiGe, la température de croissance a été diminuée de 700°C à 550°C et l'épaisseur du film d'or a été également diminuée de 10 nm à 2 nm. Les autres paramètres de croissance sont maintenus égaux à la première expérience mis à

part le débit de germane qui est de 140 sccm. Les nanofils obtenus sont effectivement plus fins avec des diamètres de 100 ± 20 nm et présentent également des hétérostructures. Une image MEB des nanofils obtenus est présentée sur la figure 4.11d. Le nanofil observé en MET de la figure 4.11e, issu de la même expérience, possède 45 périodes constituées chacune d'une couche de Si et d'une couche de SiGe.

Les nanofils observés en STEM et MET, sur lesquels nous avons décompté le nombre de périodes de Si-SiGe, possèdent moins de couches que le nombre d'injections réalisées. L'hypothèse faite est que les nanofils ne démarrent pas leur croissance exactement au moment de la première injection ce qui entraîne un nombre plus faible de couches dans le nanofil que de périodes d'injection dans le réacteur. Donc il existe un temps d'incubation.

4.5.2 Etude des hétérostructures

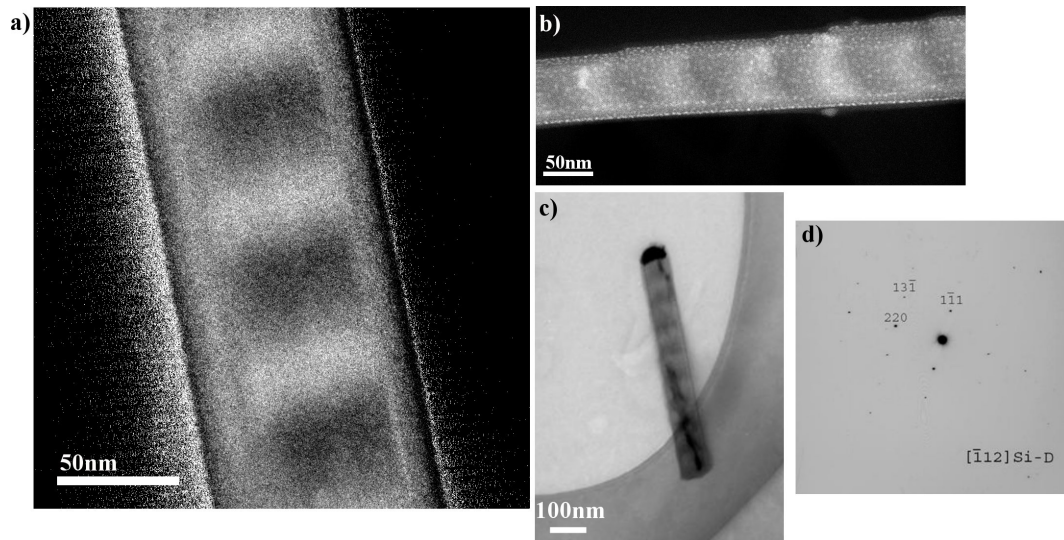


Figure 4.12 – Nanofils de Si/SiGe caractérisés selon plusieurs techniques : par a) EF-TEM, par b) HAADF STEM et par c-d) SAED (nanofil et diffraction associée).

Les couches de Si et SiGe ont pu être identifiées grâce aux observations par TEM et STEM. Cependant, sur les images 4.11c et e, les couches de différentes compositions sont peu visibles pour deux raisons. La première est que le contraste entre les couches est faible du fait que les couches elles-mêmes ont des différences faibles de masse atomique. La seconde est que le contraste de diffraction est absent en MET et en STEM. Afin d'obtenir des cartographies plus précises des atomes de germanium dans les nanofils, une caractérisation par EF-TEM a été mise en place. Le contraste obtenu en utilisant deux fenêtres d'EF-TEM en énergie de 90 et 60 eV donne une image précise de la distribution des atomes de germanium dans la structure (4.12a). Même si le super-réseau apparaît clairement, une diffusion des atomes de germanium dans les couches de silicium est évidente. Ceci est probablement dû au fait que le germane est introduit séquentiel-

lement dans le réacteur, sans purge complète de l'enceinte de la chambre entre deux injections successives. Ainsi, des atomes de germanium sont encore en phase gazeuse dans l'enceinte au moment où le silicium pur est injecté. Néanmoins, l'image en EF-TEM montre sans équivoque l'alternance des couches de Si et de Si/SiGe de faibles épaisseurs, environ 40 nm par couche.

De l'HAADF-STEM a également été employé afin d'obtenir une cartographie chimique des nanofils. L'image obtenue est reportée sur la figure 4.12b. Les couches de Si et SiGe sont visibles par des alternances de zones grises foncées et claires le long du nanofil. De même que sur les nanofils de silicium pur, de petites particules d'or sont également visibles sur le fil.

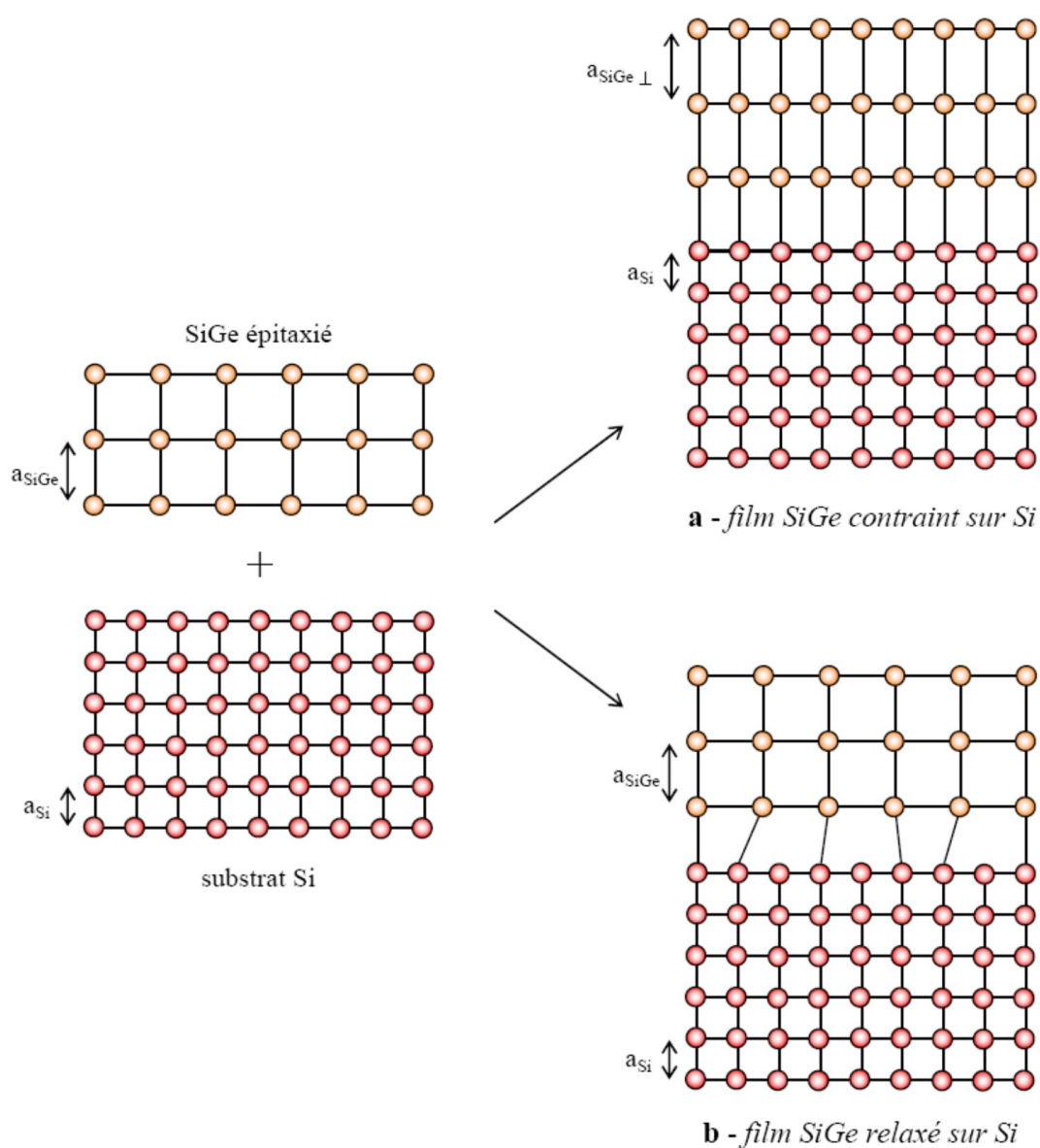


Figure 4.13 – Schéma de la croissance contrainte (a) et relaxée (b) d'un film de SiGe sur substrat Si.

Dans le cas de couches minces, la différence de paramètre de maille provoque deux types de croissance [204,205] représentées sur la figure 4.13 :

- une croissance contrainte ou pseudomorphique (figure 4.13a) où la maille de l’alliage SiGe s’accomode à celle du Si par une déformation tétragonale du réseau. Le paramètre de maille parallèle de l’alliage est, dans ce cas, égal à celui du Si et la déformation tétragonale entraîne une augmentation du paramètre de maille perpendiculaire du SiGe ;
- une croissance relaxée ou disloquée (figure 4.13b) où l’adaptation du réseau est rendue possible par la création de dislocations à l’interface SiGe/Si. Dans ce cas, l’alliage SiGe conserve le paramètre de maille du matériau SiGe massif et les dislocations adaptent le désaccord de maille.

Il est important de connaître la nature cristalline de l’interface de Si/SiGe et de savoir si la couche de SiGe est relaxée ou contrainte. En effet, la structure de celle-ci peut avoir des conséquences sur les propriétés électriques et thermoélectriques du matériau en modifiant le diagramme de bande et l’énergie de bande interdite [205]. Dans le cas des couches, il existe une épaisseur de film critique pour laquelle l’on passe d’une couche contrainte à une couche relaxée. La nature cristalline des nanofils a été caractérisée par SAED. Un nanofil et sa diffraction associée sont présentés sur la figure 4.12c et d. L’ouverture utilisée pour les expériences de SAED était approximativement quatre fois plus large que le diamètre du nanofil. Les diffractions montrent que les nanofils ont une très bonne cristallinité, en accord avec les premiers nanofils de Si-SiGe présentés dans la littérature [165]. De plus, aucun dédoublement (splitting) des points de diffraction n’est observé, même à haute fréquence, ce qui démontre l’épitaxie entre les couches de Si et de SiGe. Ainsi, nous pouvons conclure que l’interface entre Si et SiGe est contrainte. Les sections de SiGe sont en compression et les sections de Si en traction, avec une contrainte d’une valeur estimée de 1,9 GPa. En effet, le module d’Young du silicium est de 150 GPa. Comme les couches de Si et de SiGe sont en épitaxie l’une par rapport à l’autre, alors il y a une déformation élastique du réseau égale à 1,25 %. La contrainte que subit le réseau correspond au produit de la déformation par le module d’Young et a pour valeur 1,9 GPa, dans notre cas.

A noter que des nanofils fortement facettés ont été observés comme celui de la figure 4.11a. Comme l’interface de silicium est contrainte, on peut en déduire que les facettes des nanofils ne proviennent pas des différences de paramètre de maille entre la couche de Si et celle de SiGe mais plutôt d’une morphologie de surface.

4.6 Conclusion du chapitre IV

Des nanofils de type n et de type p ont été synthétisés en ajoutant, respectivement, de la phosphine et du diborane lors de la croissance. Les nanofils n obtenus ont une morphologie similaire à celle des nanofils de silicium non dopés. Cependant, leur vitesse de croissance est inférieure de 30 % quand le substrat n'est pas dopé. Lorsque la croissance des nanofils dopés n est réalisée sur un substrat fortement dopé n, la vitesse de croissance diminue d'un facteur deux par rapport à une croissance sur un substrat non dopé.

Les nanofils dopés p présentent une morphologie conique due à un dépôt parasite de silicium catalysé par le bore. De plus, la densité de ces croissances est faible et nécessite encore une optimisation de la croissance afin d'obtenir des tapis utilisables pour les applications.

La mesure du dopage est un point-clef encore en cours de développement. En effet, il est nécessaire de coupler les techniques de mesure afin d'aboutir à une mesure du dopage totalement fiable. D'une part, la mesure par SIMS a donné de premiers résultats du dopage sur tapis de nanofils dopés p et dopés n. D'autre part, une étude en spectroscopie Raman sur les nanofils dopés vient de débiter. En parallèle, des mesures de résistance par SSRM ont permis d'obtenir la résistance de nombreux nanofils, dopés et non dopés, directement sur leur substrat de croissance. Il a été démontré que l'augmentation du taux de dopant lors de la croissance entraîne une diminution des résistances mesurées des nanofils. Un dispositif avec une géométrie transistor est également élaboré au laboratoire. Les premières mesures sont, actuellement, en cours.

La synthèse de nanofils hétérostructurés Si/SiGe a également été réalisée. L'influence de la température et de l'épaisseur d'or a été abordée. La présence des hétérostructures, ainsi que l'épitaxie entre les couches Si et SiGe, a été confirmée par différentes techniques liées au MET.

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif principal des travaux exposés dans ce mémoire a été la synthèse de nanofils de silicium et de Si/SiGe. Le premier chapitre a permis de dégager l'intérêt des nanofils en général et plus particulièrement ceux de Si et de Si/SiGe. La basse dimensionalité des nanofils et la présence d'interfaces dans les nanofils de Si/SiGe ont des influences sur leurs propriétés thermiques et électroniques. Les nanofils sont des matériaux prometteurs pour être intégrés dans des systèmes de microsources d'énergie comme les thermoéléments ou les cellules photovoltaïques, ou bien dans des systèmes électroniques. En particulier, la conductivité thermique est diminuée dans les nanofils Si/SiGe ce qui est très intéressant pour les réalisations de thermoéléments. Nous nous sommes intéressés au large panel de nanofils existants ainsi qu'aux techniques de synthèse employées. Le premier chapitre a permis d'introduire le coeur du sujet : la synthèse de nanofils de silicium et de Si/SiGe. Nous avons détaillé les points-clés de la croissance : le catalyseur, la méthode vapeur-liquide-solide, les gaz précurseurs et les gaz dopants. Enfin, les nanofils de Si/SiGe ont été introduits.

La mise en forme du catalyseur est une étape importante et nécessaire avant la croissance. Le mécanisme VLS se base sur la réaction catalytique qui a lieu au niveau de la particule sphérique d'or. Deux voies d'obtention de particules sphériques d'or ont été explorées. La première voie est le démouillage d'un film mince d'or grâce à un recuit qui permet d'obtenir un ensemble de gouttes. Un modèle théorique du démouillage a été exposé en se basant sur une approche thermodynamique et cinétique. L'épaisseur et la composition du film mince d'or ont été étudiées, respectivement, par ellipsométrie et spectroscopie de photoélectrons X. Les diamètres des particules ont été évalués par analyse d'images et les distributions obtenues ont été traitées statistiquement. Ces deux approches, théorique et expérimentale, ont confirmé l'importance de la température du démouillage et de l'état du substrat de silicium. La seconde voie d'obtention est l'utilisation de colloïdes d'or. Une dispense homogène des colloïdes a été obtenue par trempage.

A partir des catalyseurs obtenus, la croissance a été étudiée en variant les paramètres suivants : la température, la pression, la nature du précurseur gazeux, l'épaisseur du film d'or et la préparation du substrat. Les effets sur les diamètres et sur la vitesse de croissance ont été mesurés. En fonction de la température, deux régimes de croissance ont été identifiés, un régime chimique régi par la décomposition du précurseur gazeux et un régime diffusionnel régi par la dif-

fusion des espèces en phase gazeuse. Les nanofils, synthétisés à plus de 700°C à partir de silane, présentent une forme pyramidale en raison du dépôt non catalytique de silicium. Par contre, les nanofils obtenus à partir de DCS, également à haute température, présentent une forme de pyramide inversée en raison du pouvoir gravant de l'acide chlorhydrique. L'énergie d'activation a été calculée pour le régime chimique dans le cas du silane et du DCS. A noter que la vitesse de croissance du DCS est inférieure à celle du silane, quelle que soit la température. Un choix optimal des conditions de croissance a permis la croissance de nanofils longs de soixante microns avec peu de changements de direction.

La structure des nanofils a été étudiée grâce à des observations au microscope électronique en transmission (MET). Les nanofils sont tantôt polycristallins, tantôt monocristallins, et cela qu'ils soient coudés ou rectilignes. La présence de macles à l'intérieur des nanofils a été observée. Elles peuvent être tout le long du nanofil ou bien s'insérer au cours de la croissance du nanofil, entraînant alors un changement de direction de ce dernier. Des fautes d'empilement ont été imagées sur plusieurs nanofils. Suite à des diffractions anormales des nanofils en MET, une étude de microscopie a été menée au LCPEM. Elle a permis de mettre en évidence une structure particulière des nanofils, composée de micromacles et de nanomacles.

Après avoir réalisé la synthèse et l'étude des nanofils de silicium, la croissance de nanofils de silicium dopés et de nanofils hétérostructurés Si/SiGe a été effectuée et a été présentée dans le chapitre IV. Le procédé de dopage des nanofils consiste à ajouter un précurseur gazeux contenant l'atome dopant que l'on souhaite insérer dans le matériau. Ainsi, pour les nanofils dopés de type *p*, il a été ajouté du diborane et pour les nanofils de type *n*, de la phosphine.

Les nanofils dopés *n* ont une morphologie similaire à celle des nanofils de silicium non dopés. Lorsque le taux de dopage injecté est augmenté, la vitesse de croissance des nanofils dopés *n* diminue. En effet, la vitesse de croissance des nanofils dopés *n* est 30 % inférieure à celle de nanofils non dopés lorsque la croissance est faite sur un substrat non dopé. Si le substrat est changé pour un substrat fortement dopé *n*, alors la vitesse de croissance est divisée d'un facteur deux par rapport à une croissance sur un substrat non dopé.

En raison d'un dépôt non catalytique de silicium favorisé par la présence de bore, les nanofils dopés *p* présentent une morphologie conique, quelle que soit la température de croissance. La densité des croissances de nanofils dopés *p* est nettement plus faible que celle des nanofils non dopés.

Différents systèmes de mesure du dopage et de détermination des propriétés électriques ont été mis en place au sein du laboratoire et par le biais de collaborations. La quantification du dopage est réalisée par deux techniques. La première est le SIMS qui a permis d'obtenir une valeur du dopage d'un tapis de nanofils dopés *n* et d'un tapis dopé *p*. La seconde est la spectroscopie Raman dont la campagne de mesure est en train de débiter. Les propriétés électriques sont déterminées par des mesures sur des tapis de nanofils et sur des nanofils reportés. Des mesures par SSRM ont donné des valeurs de résistances d'ensembles de nanofils. La résistance de nanofils non dopés et dopés *n* a pu être comparée, ce qui a permis de mettre en évidence une nette influence du

dopage sur la diminution de la résistance des nanofils. Au laboratoire, des mesures électriques très récentes sur des nanofils reportés ont mis en évidence un effet transistor.

A partir d'un procédé entièrement en CVD, des nanofils hétérostructurés ont été synthétisés. La modification de la température et de l'épaisseur d'or a permis de réduire le diamètre des nanofils. Ils ont été observés par différentes techniques d'analyse : MET, STEM, HAADF-STEM, EF-TEM et SAED. Grâce à elles, la présence des hétérostructures et l'épitaxie entre les couches Si et SiGe ont été confirmées.

Les perspectives de ce travail sont multiples, à la hauteur des différentes applications prévues pour les nanofils au laboratoire. En plus de l'application prévue en thermoélectricité, les nanofils sont déjà l'élément de base de systèmes photovoltaïques et de transistors. Leur emploi est également envisagé pour des capteurs et pour la synthèse de matrices hybrides organiques/inorganiques semiconductrices.

Concernant les nanofils hétérostructurés Si/SiGe, il serait intéressant de poursuivre le travail d'optimisation de la croissance afin de mieux maîtriser la création des interfaces entre les couches de Si et de SiGe.

Quelle que soit l'application visée, thermoélectricité, photovoltaïque ou transistor, il sera nécessaire d'employer des nanofils dopés. Les travaux concernant à la fois la morphologie des nanofils dopés et la quantification du dopage sont poursuivis au laboratoire et en collaboration. L'utilisation de plusieurs techniques est nécessaire pour plus de fiabilité, du fait que la mesure du dopage sur les nanofils est encore au stade de développement. Ainsi, il sera intéressant de pouvoir comparer les résultats obtenus en SIMS et en spectroscopie Raman et de les rapprocher des mesures électriques faites sur les tapis de nanofils ou sur les nanofils individuels.

Annexes

Annexe A

Références bibliographiques de nanofils
avec différents gaz précurseurs et de
nanofils dopés n et p

TABLE A.1: Références bibliographiques de nanofils à partir de différents gaz précurseurs

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
A partir de DSC et catalyseur TiSi_2 [188]	Kamins, HP lab, California	640°C et 920°C			SiH_2Cl_2 et SiH_4			$l=2$ à $3 \mu\text{m}$
A partir de SiCl_4 [57]	Wagner, 1964, Bell lab, New Jersey				SiCl_4 et H_2			
A partir de SiCl_4 [195]	Givargizov, 1973, Moscow	entre 900°C et 1250°C			SiCl_4/H_2 : 0,4 à 4% mol			diamètre : + de 500 nm et longueur de 5 à 15 μm . Perpend. au substrat, sans changement de direction. Parfois avec oscillations du diamètre
A partir de SiCl_4 [197]	Mao, Nasa, California	1000°C	Film d'au : 5 nm		SiCl_4/Ar : 0,15 à 1% mol et H_2/Ar : 10% mol			diamètre : 30-40 nm et longueur + de 10 μm . Qd 0,0125→0,015%mol, fils s'incurvent.
A partir de SiCl_4 et catalyseur Ni [169, 199]	Zhang, China	900°C			H_2 : 1800 sccm, ratio SiCl_4/H_2 : 5 à 7%			diamètre : 300 nm, certains font 10 nm.

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
A partir de SiCl ₄ , [196]	Hochbaum, Berkeley, California	800-850°C	Si <111>		Ar : gaz vecteur, 10% de H ₂ qui vient buller dans SiCl ₄			diamètre : 100 nm, longueurs : <7 μm
A partir de Si ₂ H ₆	Ross, IBM, New York, [200-202]	600°C			20% de Si ₂ H ₆ dans He, 30 min	5.10 ⁻⁵ Torr		longueur : 750 nm maximum, diamètre 100-200 nm
A partir de Si ₂ H ₆ , [267]	Italy	500-560°C	Film de 3, 4 et 15			0,05 à 1,2 mBar		Diamètre : 80 nm et longueur : 10 μm, changements de direction, axe <111>
A partir de Si ₂ H ₆ , [268]	Albushies, Santa Clara, California	450-550°C	plots d'or de 40 nm de diamètre et 10 nm d'épaisseur (faits par e-beam et litho)		2% de Si ₂ H ₆ dans H ₂			Diamètre : 20-50 nm, Longueur : 1-5 μm, Vg=0,2 μm, Direction <110>
A partir de SiH ₄ et HCl, [206]	Glangloff, Thales, France	800°C			SiH ₄ : 40 sccm, HCl : 600 sccm, H ₂ : 100 slm	1000 Bar (752 Torr)		D=1 μm, L=20 μm, synthèse aussi faite dans des trous avec catalyseur localisé par lift off
A partir de SiH ₄ et HCl, [207, 209]	Kamins, HP Lab, California	680°C	substrat <001>, film de 5 nm d'or		45 min, SiH ₄ : 15 sccm, HCl : 60 sccm, B ₂ H ₆ : 20 sccm, H ₂ : 3 slm	10 Torr		D=55 nm, L=15 μm, qd Cl/Si passe de 2 à 6, D diminue de 100 nm à 35 nm.

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
A partir de SiH ₄ , [269]	Philips labs, Eindhoven	550-900°C			SiH ₄ pur	5-100 Torr		Aussi fait dans tranchées de Si<100> qui donne des faces <111>. Application : capteur L=1 μm
A partir de SiH ₄ , [167]	Sony, Japan	320-600°C	film de 0,6 mm d'or		SiH ₄ : 40 sccm (10% dans He), He : 400 sccm	0,01-1 Torr		A 520°C, D=40-100 nm, L=1 μm

TAB. A.1: Références bibliographiques de nanofils à partir de différents gaz précurseurs

TAB. A.2: Références bibliographiques de nanofils dopés p à partir de B₂H₆

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
Fils droits, pas de photos [42], [44] (série 1)	Lieber, Harvard			croissance catalytique assistée par laser SiH ₄ /B ₂ H ₆ : 1000/1 ou 2/1	SiH ₄ , B ₂ H ₆ ou cible de Au-P (99,5 :0,5wt%)+ phosphore rouge à 99%		B/Si :1.10 ⁻³ et B/Si :1	SiNFs avec couche coquille de SiO _x
Fils coeurs-coquilles ou droits à partir de B ₂ H ₆ ou de TMB [211], [222] (série 2)		500°C	template d'alumine		Débit total 100 sccm Faible dopage (≤ 1.10 ¹⁸ cm ⁻³) : H ₂ : 500sccm SiH ₄ : 50 sccm (10% dans H ₂) B ₂ H ₆ : 10 sccm (t=40 min) B/Si=4.10 ⁻⁶ Fort dopage (~ 2.10 ¹⁹ cm ⁻³) : H ₂ : 100sccm SiH ₄ : 10 sccm (10% dans H ₂) B ₂ H ₆ : 70 sccm (t=100 min) B/Si=1,4.10 ⁻²	12 Torr	Fort : B/Si=4.10 ⁻⁶ Faible : B/Si=1,4.10 ⁻⁶	V _g diminue quand le dopage est plus fort. NFs cristallins

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
Fils pontés entre deux surfaces Si<111> [214], [270], [232] (série 3)		640°C ou 625°C puis 635°C	Au d'épaisseur 1 nm	réacteur CVD à lampes chauffantes	H ₂ : 3 slm SiH ₄ : 15 sccm HCl : 15 sccm B ₂ H ₆	10 Torr		dopage 10 ¹⁸ cm ⁻³ . HCl pour éviter le dépôt sur les bords du fil
Fils droits, très serrés [229] (série 4)		620°C	template d'alumine		Ar : H ₂ : SiH ₄ : B ₂ H ₆ 10 : 2 : 1 : 0,4	15 Torr = (2000 Pa)		surface rugueuse
Meng2005 [215] (série 5)		Fils dopés : début croissance : 440°C début dépôt autour des fils : 490°C fin croissance : 510°C Fils non dopés : début croissance : 450°C début dépôt autour des fils : 480°C fin croissance : 600°C	Si+SiO ₂ 200 nm dépôt colloïdes sur poly-L-lysine	réacteur en cylindre quartz sous vide	N ₂ gaz vecteur : 4 slm SiH ₄ : 400 sccm (10% dans N ₂) B ₂ H ₆ : 50 sccm	30 Torr		

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
Wang2005 cônes [212] (série 6)		440°C	Colloïdes de 20 nm d'au		SiH ₄ : 200 sccm B ₂ H ₆ : 1,6 sccm (0,8% dans SiH ₄) gaz vecteur ?		B/Si : 1,6.10 ⁻²	fin de l'article : méthode dopage par plasma RF
suite série 6 Tutuc2006 cônes de Ge		285°C, de 255°C à 320°C	1 nm d'au recuit à 500°C		He : 600 sccm GeH ₄ : 60 sccm (10% dans He) B ₂ H ₆ à 1% : 2 sccm 2h	5 Torr		Cônes de 400 nm à leur base Quand T ↗, densité ↗
Meng 2006 [228]	Taiwan	460°C	colloïdes de 20 nm	LPCVD	SiH ₄ B ₂ H ₆ : 100ppm	25 Torr		27,8 nm de diamètre en moyenne
A de Eichfeld 2007, [225]	Redwing, Pennsylvania	500°C	2 nm d'or déposé par pulvérisation	en tube quartz	Débit total 100 sccm H ₂ : 88sccm SiH ₄ : 10 sccm (10% dans H ₂) TMB : 2 sccm B/Si = 2.10 ⁻² , 2.10 ⁻³ , 2.10 ⁻⁴	13 Torr		Vg=1 μm/min, 80 nm de diamètre en moyenne

TAB. A.2: Références bibliographiques de nanofils dopés p à partir de B₂H₆

TAB. A.3: Références bibliographiques de nanofils dopés n à partir de PH_3

Référence	Groupe	Temp.	Substrats	Réacteurs	Gaz et débits	Press.	Ratio	Remarque
Wang 2005 [223], [225]	Redwing, Pennsylvania	500°C		tube en quartz	Débit total 100 sccm H_2 : 90sccm SiH_4 : 10 sccm (10% dans H_2) PH_3 : 100ppm P/Si de 2.10^{-5} à 2.10^{-3}	12 Torr		$h=25 \mu\text{m}$
Zheng 2004 [45]	Lieber, Harvard	460°C	colloïdes de 20 nm de Ted Pella sur Si oxydé	tube en quartz	Débit total 100 sccm H_2 SiH_4 PH_3 : 1000ppm dans H_2 Si/P de 500 :1 et 4000 :1 ce qui donne P/Si de 2.10^{-2} et $2,5.10^{-4}$	40 Torr		0,8-1 $\mu\text{m}/\text{min}$
Avec cible de P Cui 2000 [42]	Lieber, Harvard			croissance catalytique assistée par laser	SiH_4 et cible de Au-P (99,5 :0,5wt%)+ phosphore rouge à 99%			SiNFs avec couche coquille de SiO_x
Meng 2006 [228]	Taiwan	460°C	colloïdes de 20 nm	LPCVD	SiH_4 PH_3 : 700ppm	25 Torr		26,2 nm de diamètre en moyenne

Annexe B

Détail des calculs du chapitre II concernant le principe du démouillage

B.1 Détermination du temps de nucléation d'un trou dans un film continu

On considère que le transport de matière par diffusion est largement majoritaire par rapport au transport de matière par évaporation-condensation, ce qui est communément observé pour les métaux [239]. A partir de cette hypothèse, une étude théorique a abouti à l'expression de la profondeur du trou créé dans le film continu noté d en fonction du temps t [238] :

$$d = 0.973m(Bt)^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

m et B avaient été fixés au préalable :

$$m = \tan\beta \quad (\text{B.2})$$

$$B = \frac{D_s \gamma \Omega^2 n_S}{kT} \quad (\text{B.3})$$

avec

- β l'angle d'équilibre entre la surface du film au niveau d'un joint de grain et la surface nominale (plane) du film (en erg.cm^{-2}).
- D_S le coefficient de l'autodiffusion de surface (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).
- $\gamma = \gamma_{film}$ la tension de surface du métal (en erg.cm^{-2}).
- Ω le volume atomique du métal (en cm^3).
- n_S la densité surfacique d'atomes (en cm^{-2}).
- k la constante de Boltzman (en erg.K^{-1}).
- T la température (en K).

Or, dans notre cas, nous souhaitons que le trou perfore la couche de métal donc que d soit fixé égal à h , l'épaisseur du film métallique. Ce qui va nous intéresser, c'est le temps nécessaire à la perforation de la couche. L'équation finale donnée dans le chapitre II (paragraphe sur la théorie du démouillage) est l'expression du temps en fonction de multiples facteurs liés à la surface et

au matériau.

Le coefficient d'auto-diffusion de surface est décomposé selon la formule suivante :

$$D_S = D_{0S} \exp\left(-\frac{E_{DS}}{kT}\right) \quad (\text{B.4})$$

avec

D_{0S} le facteur de pré-exponentiel de l'autodiffusion de surface (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

E_{DS} l'énergie d'activation de l'autodiffusion de surface (en erg).

Ainsi on obtient la formule 2.10 citée dans le chapitre II :

$$t_n = \left(\frac{h}{0,973 \tan \beta}\right)^4 \frac{kT}{D_{0S} \exp\left(-\frac{E_{DS}}{kT}\right) \gamma_{film} \Omega^2 n_S} \quad (\text{B.5})$$

avec :

h l'épaisseur initiale du film métallique (en cm).

β l'angle d'équilibre entre la surface du film au niveau d'un joint de grain et la surface nominale (plane) du film (en $\text{erg}.\text{cm}^{-2}$).

k la constante de Boltzman (en $\text{erg}.\text{K}^{-1}$).

T la température (en K).

D_{0S} le facteur de pré-exponentiel de l'autodiffusion de surface (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

E_{DS} l'énergie d'activation de l'autodiffusion de surface (en erg).

γ_{film} la tension de surface du métal (en $\text{erg}.\text{cm}^{-2}$).

Ω le volume atomique du métal (en cm^3).

n_S la densité surfacique d'atomes (en cm^{-2}).

B.2 Détermination du volume d'une particule supportée à l'équilibre thermodynamique

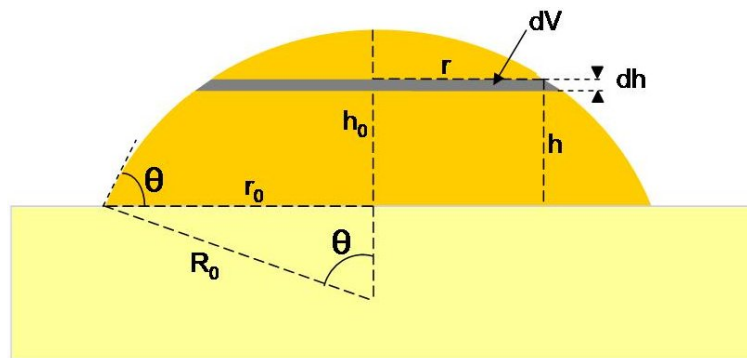


Figure B.1 – Schéma de la particule posée sur le substrat à l'équilibre thermodynamique, caractérisée par θ l'angle de mouillage, r_0 son rayon et ayant une surface hémisphérique.

Avec les notations de la figure ci-dessus, un élément de volume s'écrit :

$$dV = \pi r^2 dh \quad (\text{B.6})$$

D'autre part, on a :

$$R_0^2 = r^2 + (R_0 - h)^2 \quad (\text{B.7})$$

En dérivant cette relation on obtient :

$$0 = 2rdr - 2(R_0 - h)dh \quad (\text{B.8})$$

d'où :

$$dh = \frac{2rdr}{2(R_0 - h)} \quad (\text{B.9})$$

et en utilisant de nouveau l'expression (1) :

$$dh = \frac{rdr}{\sqrt{R_0^2 - r^2}} \quad (\text{B.10})$$

On a donc :

$$dV = \frac{\pi r^2}{\sqrt{R_0^2 - r^2}} r dr \quad (\text{B.11})$$

aussi équivalent à :

$$dV = \frac{\pi}{2} \frac{r^2}{\sqrt{R_0^2 - r^2}} dr^2 \quad (\text{B.12})$$

ou encore à :

$$dV = \frac{\pi}{2} R_0^3 \frac{\left(\frac{r}{R_0}\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^2}} d\left(\frac{r}{R_0}\right)^2 \quad (\text{B.13})$$

On en déduit le volume recherché :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u}{\sqrt{1-u}} du \quad (\text{B.14})$$

que l'on peut exprimer :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \left[\int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u-1}{\sqrt{1-u}} du + \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} du \right] \quad (\text{B.15})$$

La première intégrale de l'expression B.15 peut être calculée de la façon suivante :

$$A = \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u-1}{\sqrt{1-u}} du \quad (\text{B.16})$$

$$A = \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1-u}{\sqrt{1-u}} d(1-u) \quad (\text{B.17})$$

$$A = \int_0^{1-(r_0/R_0)^2} x^{(1/2)} d(x) \quad (\text{B.18})$$

$$A = \left[\frac{2}{3} x^{3/2} \right]_1^{1-(r_0/R_0)^2} \quad (\text{B.19})$$

La seconde intégrale de l'expression B.15 peut être calculée de façon analogue :

$$B = \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} du \quad (\text{B.20})$$

$$B = - \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} d(1-u)$$

$$B = - \int_0^{1-(r_0/R_0)^2} y^{-1/2} dy \quad (\text{B.21})$$

$$B = \left[2y^{1/2} \right]_{1-(\frac{r_0}{R_0})^2}^1 \quad (\text{B.22})$$

Ainsi l'expression suivante est obtenue pour le volume de la particule :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \left(\frac{2}{3} (1 - (\frac{r_0}{R_0})^2)^{3/2} - \frac{2}{3} + 2 - 2\sqrt{1 - \frac{r_0^2}{R_0^2}} \right) \quad (\text{B.23})$$

Or :

$$R_0^2 = r^2 + (R_0 - h)^2 \quad (\text{B.24})$$

d'où :

$$\left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 = 1 - \left(\frac{R_0 - h_0}{R_0} \right)^2 \quad (\text{B.25})$$

et, d'autre part :

$$R_0 \cos \theta = R_0 - h_0 \quad (\text{B.26})$$

Ainsi :

$$\left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 = 1 - \cos^2 \theta \quad (\text{B.27})$$

On remplace dans l'expression du volume :

$$V = \pi R_0^3 \left(\frac{1}{3} \cos^3 \theta + \frac{2}{3} - \cos \theta \right) \quad (\text{B.28})$$

Or :

$$R_0 \sin \theta = r_0 \quad (\text{B.29})$$

On obtient finalement l'expression donnée dans le chapitre II :

$$\boxed{V = \frac{\pi r_0^3}{\sin^3 \theta} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \theta + \frac{2}{3} - \cos \theta \right)} \quad (\text{B.30})$$

B.3 Détermination de la distance minimale de diffusion de surface pour obtenir une particule à l'équilibre

D'après la figure 2.4 du chapitre II et la figure B.1 ci-dessus, la distance l_{min} que l'on cherche à exprimer vérifie :

$$l_{min} = \sqrt{R^2 + h^2} \quad (\text{B.31})$$

Or :

$$R_0 \cos \theta = R_0 - h_0 \quad (\text{B.32})$$

d'où :

$$h_0 = R_0(1 - \cos \theta) \quad (\text{B.33})$$

On a aussi :

$$R_0 \sin \theta = r_0 \quad (\text{B.34})$$

On obtient :

$$h_0 = \frac{r_0}{\sin \theta}(1 - \cos \theta) \quad (\text{B.35})$$

On obtient finalement :

$$l_{min} = \sqrt{R^2 + \left(r_0 \frac{(1 - \cos \theta)}{\sin \theta} \right)^2} \quad (\text{B.36})$$

Annexe C

Exemple de procédure complète de caractérisation d'une population de particules catalytiques

La procédure d'analyse d'images est analogue à celle de T. Goislard De Montsabert développée dans ses travaux de thèse [235].

1) Image MEB initiale

Conditions d'observation :

- Angle de tilt : 0° ,
- Distance de travail : 7 mm,
- Grandissement : 40kx (100kx pour les plus petites particules, 10kx pour les plus grosses).

Format numérique de l'image :

- Type de fichier : .tif,
- Définition : 676 x 490 pixels²,
- Résolution : 4,5 x 4,5 nm²/pixel pour un grandissement de 40kx (1,1 x 1,1 nm²/pixel pour un grandissement de 100kx et 11,9 x 11,9 nm²/pixel pour un grandissement de 10kx),
- Profondeur : 16bits (256 niveaux de gris).

Cf. figure C.1 en 1).

2) Modification de la dynamique des niveaux de gris

Cette opération consiste à réattribuer les 256 niveaux de gris disponibles aux niveaux effectivement présents sur l'image. L'effet d'un tel traitement est une amélioration du contraste (cf. figure C.1 en 2)).

3) Filtre médian

Le filtrage médian consiste à remplacer le niveau de gris de chaque pixel par la valeur médiane des niveaux de gris de son voisinage immédiat : les niveaux de gris du pixel central et des ses huit plus proches pixels voisins (pixels adjacents) sont triés par ordre croissant et la cinquième

valeur est la valeur médiane. Ce filtre permet d'améliorer le rapport signal/bruit par réduction du bruit impulsionnel (cf. figure C.1 en 3)).

4) Définition du seuil de détection

Afin de distinguer le substrat et les particules à détecter, il est nécessaire de définir un seuil de niveau de gris en deçà duquel (pixels sombres) les pixels correspondent au substrat et au-delà duquel (pixels clairs) les pixels correspondent aux particules. Ce seuil est défini manuellement à partir de l'histogramme des niveaux de gris et en comparant le résultat à l'image initiale (cf. figure C.1 en 4)).

5) Détection

Une fois le seuil de détection défini, la détection automatique de particules est réalisée. Les paramètres de détection sont :

- Exclusion des particules tronquées par les bords d'image,
- Remplissage des 'trous' dans les particules,
- Exclusions des 'particules' de taille inférieure à 4 pixels.

Le diamètre moyen de chaque particule détectée et la densité surfacique de particules détectées sur l'image sont alors automatiquement mesurées (cf. figure C.1 en 5)).

6) et 7) Exploitation des mesures de diamètre de particules

Afin de moyenniser les éventuelles variations de population de particules, la procédure qui vient d'être décrite est appliquée à quatre images de la surface de l'échantillon. Les mesures de diamètre de particules sont alors représentées dans un diagramme de probabilité normale : les données expérimentales sont ordonnées et tracées en fonction de l'inverse de la fonction de probabilité cumulée normale centrée réduite ($F^{-1}(N(0,1))$). Lorsque le graphe ainsi obtenu est correctement ajusté par une droite, les données obéissent à une loi de probabilité normale (gaussienne). Lorsque, comme c'est le cas pour les particules catalytiques étudiées, c'est une fonction exponentielle qui permet d'ajuster correctement le graphe obtenu, c'est une loi de probabilité log-normale qui décrit la distribution des données. L'équation de l'ajustement exponentiel ($y = \mu \exp(x)$) fournit les paramètres de la distribution log-normale des données : valeur moyenne (μ) et écart type (σ) (cf. figure C.2 en 6) et 7)).

8) Validation de la méthode

Une comparaison de l'histogramme des diamètres de particules mesurés (pour des classes de diamètres de largeur 1 nm) avec la distribution log-normale obtenue (non normalisée) permet de s'assurer de la validité de cette méthode d'exploitation des données (cf. figure C.2 en 8)).

Outils de caractérisation

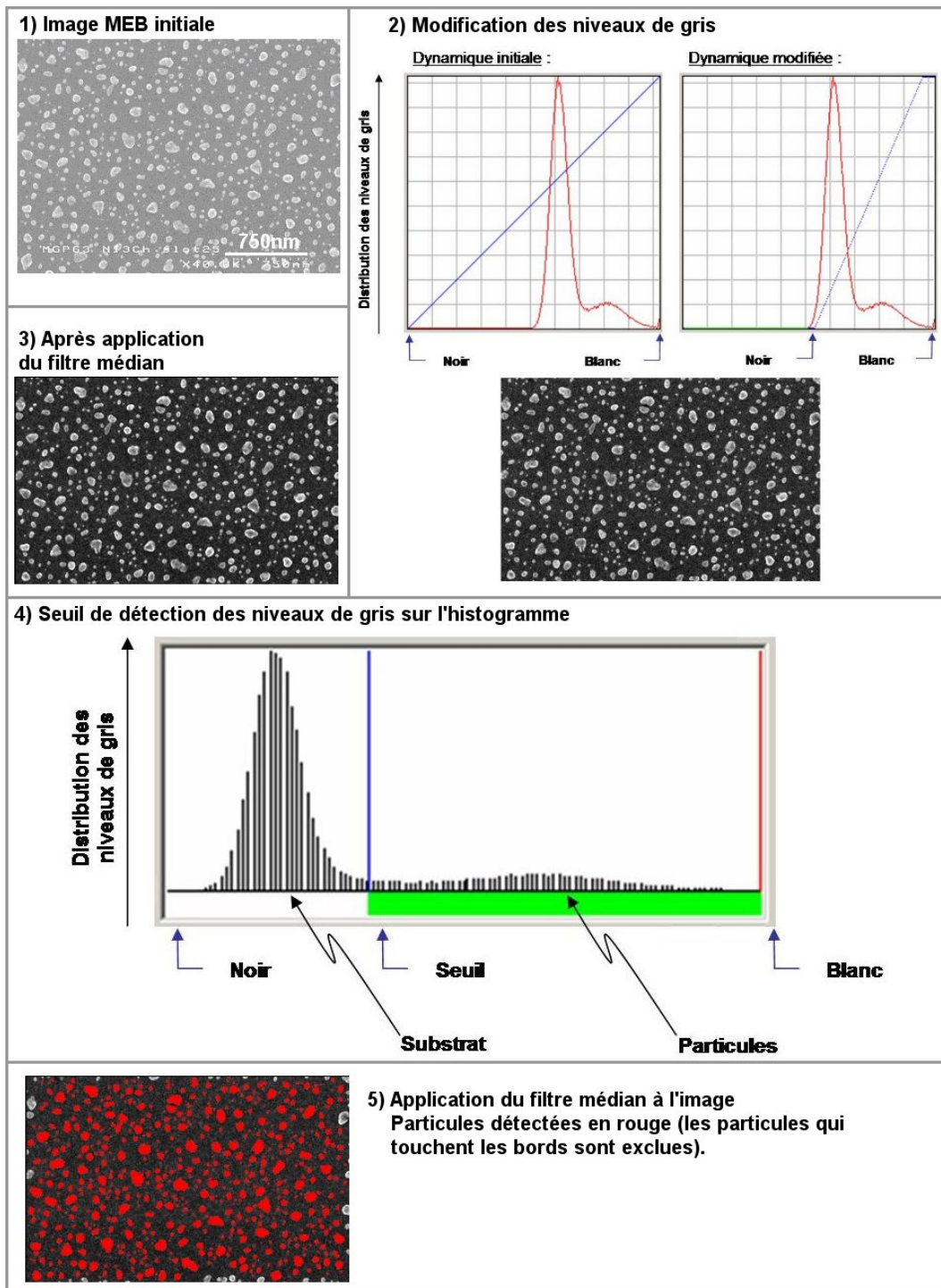


Figure C.1 – Analyse statistique de particules sur un substrat : étapes 1) à 5).

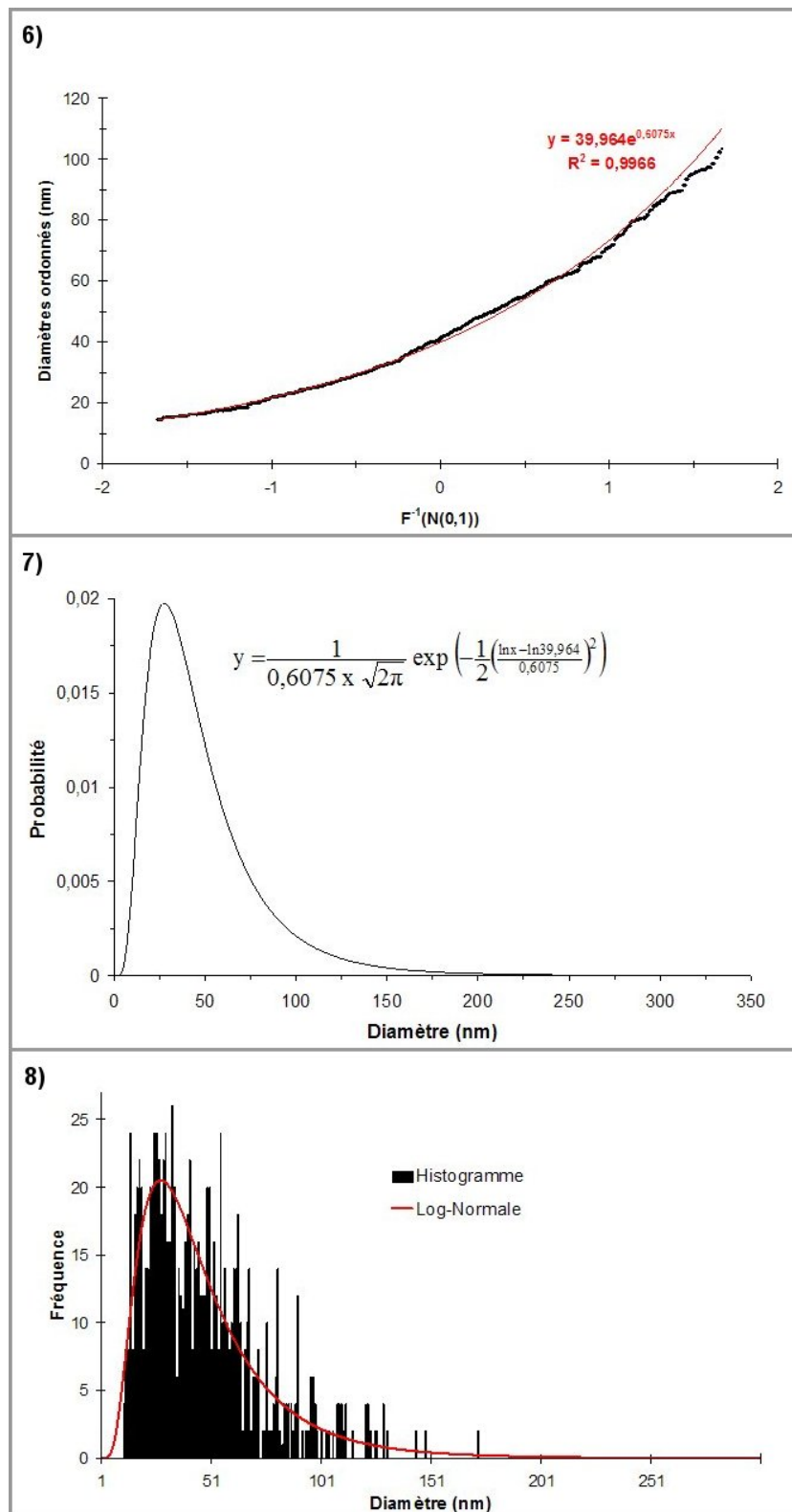
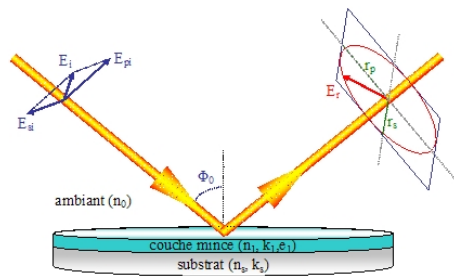


Figure C.2 – Analyse statistique de particules sur un substrat : étapes 6), 7) et 8) : 6) Diagramme de probabilité normale des mesures de diamètre de particule et ajustement exponentiel associé, 7) Distribution log-normale (normalisée) des diamètres de particules mesurés et 8) Histogramme des diamètres de particules mesurés et distribution log-normale retenue pour caractériser la population de particules.

Annexe D

L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive qui permet de caractériser (détermination de l'indice et de l'épaisseur) des dépôts de matériaux (minces) en exploitant les modifications que ceux-ci font subir à la polarisation de la lumière comme schématisé sur la figure D.



Représentation schématique de l'ellipsométrie où E_i est le champ électrique de l'onde incidente et E_r l'onde réfléchie.

Les propriétés optiques de l'or sont déterminées grâce à des mesures ellipsométriques multi angles au centre de la plaque de silicium et à un traitement de données sous Matlab® avec une méthode appelée méthode des noeuds. Une fois les propriétés optiques obtenues, nous réalisons des mesures ellipsométriques à 75° en plusieurs points (sur un rayon) et traitons les données avec DeltaPsi2 (logiciel de l'ellipsomètre). Pour cette étude, nous fixons n et k aux valeurs trouvées d'après le traitement des mesures au centre et recherchons seulement l'épaisseur de l'or.

Toutes les mesures ellipsométriques et le traitement des données ont été réalisés par Stéphanie Garcia avec l'ellipsomètre Jobin Yvon Uvisel appartenant au LETI/DOPT/SIONA.

D.1 Détermination des propriétés optiques de l'or

Mesures ellipsométriques au centre du wafer :

Conditions de mesures :

- Gamme spectrale : 1.5-5 eV (soit 248-825 nm),
- Pas : 0.05 eV,

– Angles de mesure : 60, 65, 70 et 75°.

Nous obtenons les indices optiques de l'or, n et k , avec leurs incertitudes (cf. tableau D.1).

TAB. D.1 – Indices optiques de l'or obtenus par la méthode des noeuds et donnés dans la littérature.

	Au déposé sur plaque de Si	Au massif (source Palik)
épaisseur déposée	12,5± 2,1 nm	
Indices de l'or : n et k à 405 nm	n = 1,904±0,03 k = 1,874±0,04	n = 1,613 k = 1,957
Indices de l'or : n et k à 650 nm	n = 1,213±0,04 nm k = 3,1974±0,04 nm	n = 0,549 k = 3,704

La détermination des indices de l'or de notre échantillon a permis de réaliser les mesures ellipsométriques sur l'ensemble de la plaque de silicium et d'en déduire l'épaisseur du dépôt d'or. Ces résultats sont présentés dans le chapitre II.

Conditions de mesures employées pour l'étude de l'épaisseur du dépôt d'or sur la plaque de silicium :

- Gamme spectrale : 1.5-5 keV (soit 248-825 nm),
- Pas : 0.05 eV,
- Angle de mesure : 75°,
- Points de mesure : centre, $x + 15$ mm, $x + 30$ mm et $x + 45$ mm.

Les mesures sont traitées avec le logiciel DeltaPsi 2.

Dans la figure D.1 sont reportés les spectres effectués pour la mesure de l'épaisseur d'or visée de 10 nm sur la plaque de silicium non nettoyée :

- l'intensité lumineuse perpendiculaire au plan d'incidence, I_s , en fonction de l'énergie en eV en (a),
- l'intensité lumineuse parallèle au plan d'incidence, I_p , en fonction de l'énergie en eV en (b),
- I_s et I_p pour un point positionné à 15 mm du centre de la plaque de silicium en (c),
- I_s et I_p pour un point positionné à 30 mm du centre de la plaque de silicium en (d),
- I_s et I_p pour un point positionné à 45 mm du centre de la plaque de silicium en (e).

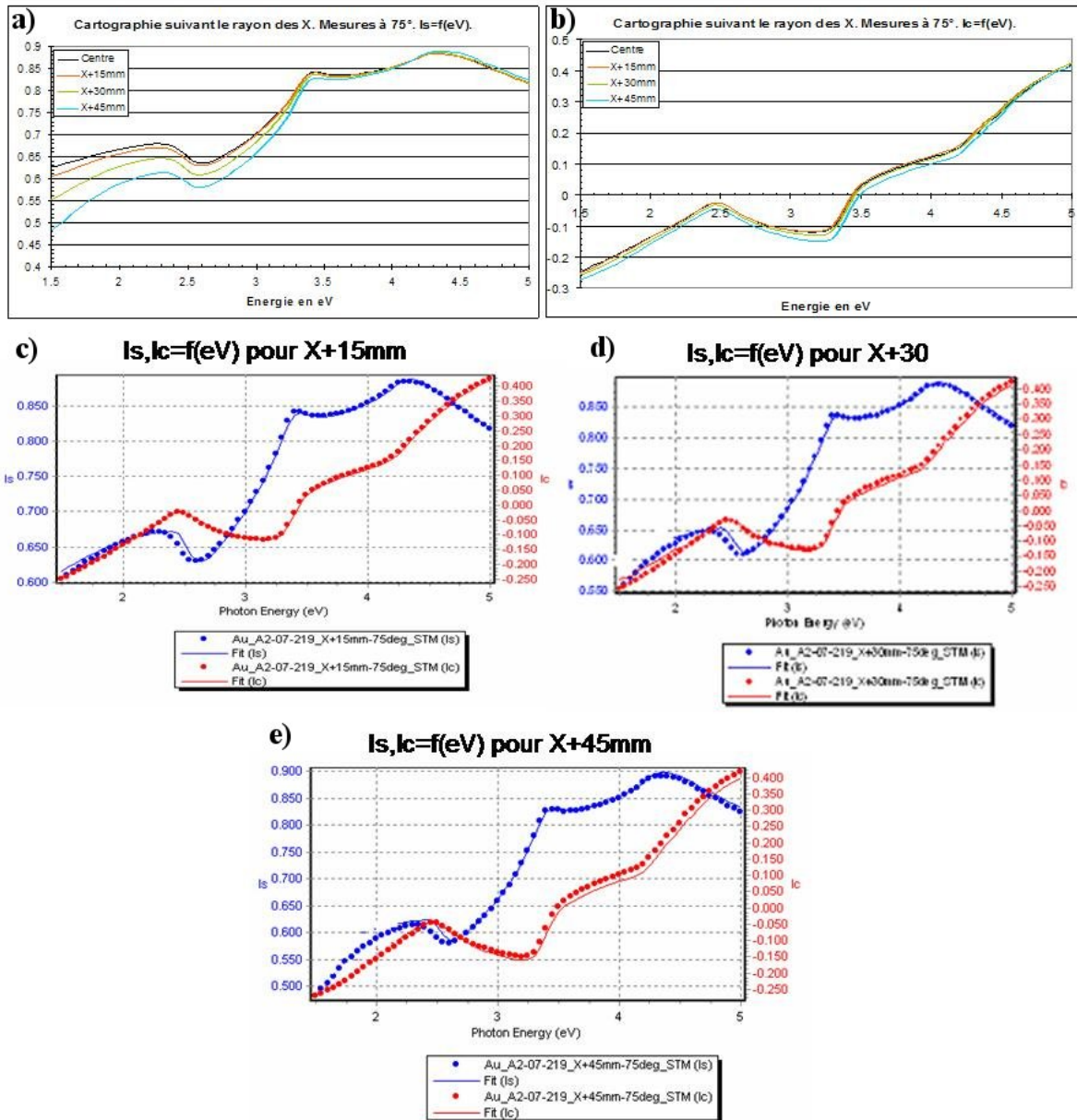


Figure D.1 – Spectres issus de la mesure par ellipsométrie sur la couche d'or d'environ 10 nm.

Annexe E

Tableau des conditions expérimentales des croissances de nanofils

TAB. E.1: Conditions expérimentales des croissances de nanofils.

Image MEB	Température	Pression	Durée	Gaz et débit	Épaisseur d'or
Chapitre III Figure 3.7a	600°C	5 Torr	80 min	20 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.7b	600°C	5 Torr	80 min	20 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.7d et f	800°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.7e et g	800°C	10 Torr	60 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.8a	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.8b	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	5 nm
Chapitre III Figure 3.8c	500°C	10 Torr	60 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.8d	500°C	10 Torr	60 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.9	variable	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.10a	600°C	variable	-	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.10b	600°C	70 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.10d et e	600°C	80 Torr	30 min	20 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.11a	500°C	10 Torr	60 min	20 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.11b	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	colloïdes
Chapitre III Figure 3.11c	550°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.11d	500°C	30 Torr	4 h	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.12a	variable	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄ ou 150 sccm de DCS	10 nm
Chapitre III Figure 3.12b	800°C	10 Torr	60 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.12d et e	800°C	10 Torr	10 min	150 sccm de DCS	10 nm
Chapitre III Figure 3.13d	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	colloïdes 20 nm
Chapitre III Figure 3.14	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.15a	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	colloïdes
Chapitre III Figure 3.15b	600°C	80 Torr	30 min	20 sccm de SiH ₄	10 nm

Image MEB	Température	Pression	Durée	Gaz et débit	Épaisseur d'or
Chapitre III Figure 3.15c	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.15d et e	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.16a	500°C	30 Torr	4 h	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.16b et c	550°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	colloïdes
Chapitre III Figure 3.16d	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.16e	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.18a, b, c, d, e, f, g, h et i	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.19a	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	colloïdes
Chapitre III Figure 3.19b, c, f, g, h, i et j	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre III Figure 3.19d et e	600°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.20a	500°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	10 nm
Chapitre III Figure 3.20b	700°C	10 Torr	10 min	100 sccm de SiH ₄ et 300 sccm de B ₂ H ₆	10 nm
Chapitre IV Figure 4.2a	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.2b	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.2c	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.2d	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.4a et b	700°C	10 Torr	10 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.4c et d	600°C	10 Torr	23 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.4e et f	500°C	10 Torr	110 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.7c	500°C	10 Torr	30 min	150 sccm de SiH ₄	2 nm
Chapitre IV Figure 4.11a, b et c	700°C	10 Torr	27 min 50 fois : 12 s et 20 s	100 sccm de SiH ₄ 70 sccm de GeH ₄	10 nm
Chapitre IV Figure 4.11d et e	700°C	10 Torr	27 min 50 fois : 12 s et 20 s	100 sccm de SiH ₄ 140 sccm de GeH ₄	10 nm

Image MEB	Température	Pression	Durée	Gaz et débit	Épaisseur d'or
Chapitre IV Figure 4.12a, b et c	550°C	10 Torr	27 min 50 fois : 12 s et 20 s	100 sccm de SiH ₄ 140 sccm de GeH ₄	2 nm

Bibliographie

- [1] B. K. Teo and X. H. Sun. Silicon-Based Low-Dimensional Nanomaterials and Nanodevices. *Chemical Reviews*, 107 :1454–1532, 2007.
- [2] K. E. Drexler. *Engines of Creation : the Coming Area of Nanotechnology*. Anchor Press, 1986.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies By Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1) :57–61, 1982.
- [4] G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, and C.F. Quate. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. *Europhysics Letters*, 3(12) :1281–1286, 1987.
- [5] E. Gaffet, S. Begin Colin, and O. Tillement. *Nanomatériaux, études Technologiques*. Innovation 128, Paris, Boston, Tokyo, 1998.
- [6] M. Bechelany. *Nouveau Procédé de Croissance de Nanofils à Base de SiC et de Nanotubes de BN, étude des Propriétés Physiques d'un Nanofil Individuel à Base de SiC*. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - LYON I, 2006.
- [7] S. Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [8] C. N. R. Rao and A. Govindaraj. *Nanotubes and Nanowires*. RSC Publishing, 2005.
- [9] F. J Disalvo. Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*, 285(5428) :703–706, 1999.
- [10] D. Li, S. T. Huxtable, A. R. Abramson, and A. Majumdar. Thermal Transport in Nanostructured Solid-State Cooling Devices. *Journal of Heat Transfer*, 127 :108–114, 2005.
- [11] G. Bonnier and E. Devin. Couples Thermoélectriques, Caractéristiques et Mesure de Température. *Les Techniques de l'Ingénieur*, R 2(590) :1–22, 1997.
- [12] X. Kleber, V. Massardier, and J. Merlin. La Mesure du Pouvoir Thermoélectrique : Une Technique Originale de Contrôle des Alliages Métalliques. *Les Techniques de l'Ingénieur*, RE 39 :1–9, 2005.
- [13] C. B. Vining. Semiconductors Are Cool. *Nature*, 413 :577–602, 2001.
- [14] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard, and J. R. Heath. Silicon Nanowires As Efficient Thermoelectric Materials. *Nature*, 451 :168–171, 2008.
- [15] D. K. C. MacDonald. *Thermoelectricity : An Introduction To the Principles*. Wiley, New York, 1962.

- [16] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn. Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit. *Nature*, 413 :597–602, 2001.
- [17] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. Laforge. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*, 297 :2229–2232, 2002.
- [18] K. F. Hsu. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{21m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, pages 818–821, 2004.
- [19] A. Majumdar. Enhanced Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. *Science*, 303 :777–778, 2004.
- [20] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens. Thermal Conductivity : Metallic Elements and Alloys. *Thermophysical Properties of Matter*, 1(339), 1970.
- [21] L. Weber and E. Gmelin. Transport Properties of Silicon. *Applied Physics A*, 53 :136–140, 1991.
- [22] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid. *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Development*, volume Ch. 3. Springer, Berlin, 2001.
- [23] M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong, and K. E. Goodson. Phonon-Boundary Scattering in Thin Silicon Layers. *Applied Physics Letters*, 71 :1798–1800, 1997.
- [24] M. Asheghi, M. N. Touzelbaev, K. E. Goodson, Y. K. Leung, and S. S. Wong. Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Single-Crystal Silicon Layers in SOI Substrates. *Journal of Heat Transfert*, 120 :30–36, 1998.
- [25] Y. S. Ju, K. E. Goodson, , and and. Phonon Scattering in Silicon Films with Thickness of Order 100 nm. *Applied Physics Letters*, 74 :3005–3007, 1999.
- [26] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(14) :2934–2936, 2003.
- [27] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires. *Nature*, 451 :163–167, 2008.
- [28] D.Y. Li, Y. Wu, R. Fan, PD Yang, and A. Majumdar. Thermal Conductivity of Si/SiGe Superlattice Nanowires. *Applied Physics Letters S*, 83(15) :3186–3188, 2003.
- [29] N. A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. R. Heath. Ultrahigh-Density Nanowire Lattices and Circuits. *Science*, 300(5616) :112–115, 2003.
- [30] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. Coaxial Silicon Nanowires As Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources. *Nature*, 449 :885–889, 2007.
- [31] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand. Silicon Nanowire Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 91(233117) :1–3, 2007.

- [32] G. Andrä, M. Pietsch, T. Stelzner, F. Falk, E. Ose, S.H. Christiansen, A. Scheffel, and S. Grimm. Silicon Nanowires For Thin Film Solar Cells. 22nd Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 09 2007.
- [33] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner Evans, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells. *Nano Letters*, 8(2) :710–714, 2008.
- [34] K. Bullis. Tiny Solar Cells : Photovoltaics Made of Nanowires Could Lead To Cheaper Solar Panels. *MIT Technology Review*, 2007.
- [35] G. Cao. *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press, 2004.
- [36] H. S. Nalwa. *Handbook of Thin Film Materials, volume 1, Deposition and Processing of Thin Films*, volume 1. 2002.
- [37] H. L. Stormer, K. Baldwin, A. C. Gossard, and W. Wiegmann. Modulation-Doped Field-Effect Transistor Based on a Two Dimensional Hole Gas. *Applied Physics Letters*, 44(11) :1062–1064, 1984.
- [38] S. Jin, D. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, and C. M. Lieber. Scalable Interconnection and Integration of Nanowire Devices without Registration. *Nano Letters*, 4(5) :915–919, 2004.
- [39] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber. High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters*, 3(2) :149–152, 2003.
- [40] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, C. L. Wang, and C. M. Lieber. Epitaxial Core-Shell and Core-Multishell Nanowire Heterostructures. *Nature*, 420(6911) :57–61, 2002.
- [41] J. Y. Yu, S. W. Chung, and J. R. Heath. Silicon Nanowires : Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(50) :11864–11870, 2000.
- [42] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. Lieber. Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(22) :5213–5216, 2000.
- [43] S.-W. Chung, J.-Y. Yu, and J. R. Heath. Silicon Nanowire Devices. *Applied Physics Letters*, 76(15) :2068–2070, 2000.
- [44] Y. Cui and C. M. Lieber. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science*, 291 :851–853, 2001.
- [45] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, and C. M. Lieber. Synthesis and Fabrication of High-Performance N-Type Silicon Nanowire Transistors. *Advanced Materials*, 16(21) :1890–1893, 2004.
- [46] S.-M. Koo, A. Fujiwara, J.-P. Han, E. M. Vogel, C. A. Richter, and J. E. Bonevich. High Inversion Current in Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters*, 4(11) :2197–2201, 2004.

- [47] B.-K. Kim, J.-J. Kim, J.-O. Lee, K.-J. Kong, H. J. Seo, and C. J. Lee. Top-Gated Field-Effect Transistor and Rectifying Diode Operation of Core-Shell Structured GaP Nanowire Devices. *Physical Review B*, 71(153313) :1–4, 2005.
- [48] C. Qi, Y. Ranguineni, G. Goncher, R. Solanki, K. Langworthy, and J. Jordan. SiGe Nanowire Field Effect Transistors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(1) :457–460, 2008.
- [49] P. Yang, J. Goldberger, A. Hochbaum, R. Fan, and R. He. Transistors à Effet de Champ à Nanofils En Silicium Intégrés Verticaux et Procédés de Fabrication. (WO/2007/022359), 01 2006.
- [50] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science*, 294 :1313–1317, 2001.
- [51] X. F. Duan, Y. Huang, and C. M. Lieber. Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires. *Nano Letters*, 2(5) :487–490, 2002.
- [52] Y. J. Dong, G. H. Yu, M. C. McAlpine, W. Lu, and C. M. Lieber. Si/a-Si Core/shell Nanowires As Nonvolatile Crossbar Switches. *Nano Letters*, 8(2) :386–391, 2008.
- [53] M.W. Li, R.B. Bhiladvala, T J Morrow, J Thomas, J.A. Sioss, A. James, K.K. Lew, J.M. Redwing, C.D. Keating, and T.S. Mayer. Bottom-Up Assembly of Large-Area Nanowire Resonator Arrays. *Nature Nanotechnology*, 3(2) :82–92, 2008.
- [54] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistor. *Nano Letters*, 6(5) :973–977, 2006.
- [55] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, and J. L. Goldman. High-Performance Thin-Film Transistors using Semiconductor Nanowires and Nanoribbons. *Nature*, 425 :274–278, 2003.
- [56] M. C. McAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. H. Lin, W. U. Wang, and C. M. Lieber. High-Performance Nanowire Electronics and Photonics on Glass and Plastic Substrates. *Nano Letters*, 3(11) :1531–1535, 2003.
- [57] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89–90, 1964.
- [58] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng. Nanoscale Silicon Wires Synthesized using Simple Physical Evaporation. *Applied Physics Letters*, 72(26) :3458–3460, 1998.
- [59] Y. Yin, G. Zhang, and Y. Xia. Synthesis and Characterization of MgO Nanowires Through a Vapor-Phase Precursor Method. *Advanced Functional Materials*, 12(4) :293–298, 2002.
- [60] Y. Y. Wu and P. D. Yang. Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes. *Advanced Materials*, 13(7) :520–523, 2001.
- [61] V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián. Development of Single-Crystal Alpha-Al₂O₃ Fibers By Vapor-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica. *Advanced Materials*, 10(2) :138–140, 1998.

- [62] L. Cao, Z. Zhang, G. Li, J. Zhang, and W. Wang. Well-Aligned Boron Nanowire Arrays. *Advanced Materials*, 13(22) :1701–1704, 2001.
- [63] H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, and J. J. Wang. Ga₂O₃ Nanowires Prepared By Physical Evaporation. *Solid State Communications*, 109(11) :677–682, 1999.
- [64] J. L. Li, X. J. Liang, J. F. Jia, X. Liu, J. Z. Wang, E. G. Wang, and Q. K. Xue. Spontaneous Formation of Ordered Indium Nanowire Array on Si(001). *Applied Physics Letters*, 79(17) :2826–2828, 2001.
- [65] C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, and L. D. Zhang. Catalytic Synthesis of Ti₂S Nanofibers. *Chemistry of Materials*, 13(6) :2150–2153, 2001.
- [66] W. K. Hsu, M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, A. I. Kirkland, J. P. Hare, K. Prassides, P. D. Townsend, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton. Electrochemical Formation of Novel Nanowires and Their Dynamic Effects. *Chemical Physics Letters*, 284(3-4) :177–183, 1998.
- [67] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang. Ultra-Long Single Crystalline Nanoribbons of Tin Oxide. *Solid State Communications*, 118(7) :351–354, 2001.
- [68] Y. T. Pang, G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Qin, X. Y. Gao, A. W. Zhao, and Q. Feng. Arrays of Ordered Pb Nanowires and Their Optical Properties For Laminated Polarizers. *Advanced Functional Materials*, 12(10) :719–722, 2002.
- [69] L. Guo, Z. Wu, T. Liu, W. Wang, and H. Zhu. Synthesis of Novel Sb₂O₃ and Sb₂O₅ Nanorods. *Chemical Physics Letters*, 318(1-3) :49–52, 2000.
- [70] Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, B. Zhang, W. Song, and L. Zhang. Antimony Nanowire Arrays Fabricated By Pulsed Electrodeposition in Anodic Alumina Membranes. *Advanced Materials*, 14(17) :1227–1230, 2002.
- [71] Z. Q. Liu, S. S. Xie, L. F. Sun, D. S. Tang, W. Y. Zhou, C. Y. Wang, W. Liu, Y. B. Li, X. P. Zou, and G. Wang. Synthesis of Alpha-SiO₂ Nanowires using Au Nanoparticle Catalysts on a Silicon Substrate. *Journal of Materials Research*, 16(3) :683–686, 2001.
- [72] Y. T. Cheng, A. M. Weiner, C. A. Wong, and M. P. Balogh. Stress-Induced Growth of Bismuth Nanowires. *Applied Physics Letters*, 81(17) :3248–3250, 2002.
- [73] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, and S. Q. Feng. Nano-Scale GeO₂ Wires Synthesized By Physical Evaporation. *Chemical Physics Letters*, 303(3-4) :311–314, 1999.
- [74] Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, S. Y. Xie, X. H. Zhang, R. B. Huang, and L. S. Zheng. High Purity Trigonal Selenium Nanorods Growth Via Laser Ablation under Controlled Temperature. *Chemical Physics Letters*, 368(3-4) :425–429, 2003.
- [75] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, and C. R. Martin. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. *Chemistry of Materials*, 9(11) :2544–2550, 1997.
- [76] Z. Liu, Z. Hu, Q. Xie, B. Yang, J. Wu, and Y. Qian. Surfactant-Assisted Growth of Uniform Nanorods of Crystalline Tellurium. *Journal of Materials Chemistry*, 13(1) :159–162, 2003.

- [77] X. Wang and Y. Li. Rational Synthesis of Alpha-MnO₂ Single-Crystal Nanorods. *Chemical Communications*, (7) :764–765, 2002.
- [78] X. Wang and Y. Li. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of Alpha- and Beta-MnO₂ Single Crystal Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 124(12) :2880–2881, 2002.
- [79] X. Wang and Y. Li. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/nanorods. *Chemistry : a European Journal*, 9(1) :300–306, 2003.
- [80] W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, and C. Zheng. Preparation of Smooth Single-Crystal Mn₃O₄ Nanowires. *Advanced Materials*, 14(11) :837–840, 2002.
- [81] B. D. Busbee, S. O. Obare, and C. J. Murphy. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. *Advanced Materials*, 15(5) :414–416, 2003.
- [82] X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia. CuO Nanowires can be Synthesized By Heating Copper Substrates in Air. *Nano Letters*, 2(12) :1333–1338, 2002.
- [83] Z. Z. Chen, E. W. Shi, Y. Q. Zheng, W. J. Li, B. Xiao, and J. Y. Zhuang. Growth of Hex-Pod-Like Cu₂O Whisker under Hydrothermal Conditions. *Journal of Crystal Growth*, 249(1-2) :294–300, 2003.
- [84] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Wet Chemical Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires of Controllable Aspect Ratio. *Chemical Communications*, (7) :617–618, 2001.
- [85] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires By Vapor Transport. *Advanced Materials*, 13(2) :113–116, 2001.
- [86] L. Vayssieres, L. Rabenberg, and A. Manthiram. Aqueous Chemical Route To Ferromagnetic 3-D Arrays of Iron Nanorods. *Nano Letters*, 2(12) :1393–1395, 2002.
- [87] J. Muster, G. T. Kim, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, and M. Burghard. Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires. *Advanced Materials*, 12(6) :420–424, 2000.
- [88] H. Cao, Z. Xu, H. Sang, D. Sheng, and C. Tie. Template Synthesis and Magnetic Behavior of An Array of Cobalt Nanowires Encapsulated in Polyaniline Nanotubules. *Advanced Materials*, 13(2) :121–123, 2001.
- [89] G. Gu, B. Zheng, W. Q. Han, S. Roth, and J. Liu. Tungsten Oxide Nanowires on Tungsten Substrates. *Nano Letters*, 2(8) :849–851, 2002.
- [90] B. K. Pradhan, T. Kyotani, and A. Tomita. Nickel Nanowires of 4 nm Diameter in the Cavity of Carbon Nanotubes. *Chemical Communications*, (14) :1317–1318, 1999.
- [91] R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. T. Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jäger, S. Gunst, A. Klein, W. Jägermann, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel. Self-Assembled Nanowire Networks By Deposition of Copper Onto Layered-Crystal Surfaces. *Advanced Materials*, 14(15) :1056–1061, 2002.

- [92] K. F. Huo, Z. Hu, F. Chen, J. J. Fu, Y. Chen, B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, and T. White. Synthesis of Boron Nitride Nanowires. *Applied Physics Letters*, 80(19) :3611–3613, 2002.
- [93] D. Zhang, D. N. McIlroy, Y. Geng, and M. G. Norton. Growth and Characterization of Boron Carbide Nanowires. *Journal of Materials Science Letters*, 18(5) :349–351, 1999.
- [94] J. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, R. He, and J. Zhu. Novel Synthesis of AlN Nanowires with Controlled Diameters. *Journal of Materials Research*, 16(11) :3133–3138, 2001.
- [95] Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, and J. Zhu. Synthesis of Aluminum Nitride Nanowires from Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials*, 13(11) :3899–3905, 2001.
- [96] W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, and S. T. Lee C. S. Lee and. Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of Silicon Carbide Nanowires. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(12) :3228–3230, 2000.
- [97] S. M. Zhou, Y. S. Feng, and L. D. Zhang. a Physical Evaporation Synthetic Route To Large-Scale GaN Nanowires and Their Dielectric Properties. *Chemical Physics Letters*, 369(5-6) :610–614, 2003.
- [98] S. R. Qi, X. T. Huang, Z. W. Gan, X. X. Ding, and Y. Cheng. Synthesis of Titanium Carbide Nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 219(4) :485–488, 2000.
- [99] S. D. Dingman, N. P. Rath, P. D. Markowitz, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro. Low-Temperature, Catalyzed Growth of Indium Nitride Fibers from Azido-Indium Precursors. *Angewandte Chemie-International Edition*, 39(8) :1470–1472, 2000.
- [100] W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, and D. Yu. Synthesis of Silicon Nitride Nanorods using Carbon Nanotube As a Template. *Applied Physics Letters*, 71(16) :2271–2272, 1997.
- [101] X. C. Wu, W. H. Song, B. Zhao, W. D. Huang, M. H. Pu, Y. P. Sun, and J. J. Du. Synthesis of Coaxial Nanowires of Silicon Nitride Sheathed with Silicon and Silicon Oxide. *Solid State Communications*, 115(12) :683–686, 2000.
- [102] C. Ye, G. Meng, Y. Wang, Z. Jiang, and L. Zhang. On the Growth of CdS Nanowires By the Evaporation of CdS Nanopowders. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(40) :10338–10341, 2002.
- [103] Q. Peng, Y. Dong, Z. Deng, and Y. Li. Selective Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods and Fractal Nanocrystals. *Inorganic Chemistry*, 41(20) :5249–5254, 2002.
- [104] X. Duan and C. M. Lieber. General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. *Advanced Materials*, 12(4) :298–302, 2000.
- [105] W. Shi, Y. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee. A General Synthetic Route To III-V Compound Semiconductor Nanowires. *Advanced Materials*, 13(8) :591–594, 2001.
- [106] M. S. Mo, M. W. Shao, H. M. Hu, L. Yang, W. C. Yu, and Y. T. Qian. Growth of Single-Crystal PbS Nanorods Via a Biphasic Solvothermal Interface Reaction Route. *Journal of Crystal Growth*, 244(3-4) :364–368, 2002.

- [107] W. Wang, Y. Geng, Y. Qian, M. Ji, and X. Liu. A Novel Pathway To PbSe Nanowires at Room Temperature. *Advanced Materials*, 10(17) :1479–1481, 1998.
- [108] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber. Indium Phosphide Nanowires As Building Blocks For Nanoscale Electronic and Optoelectronic Devices. *Nature*, 409(6816) :66–69, 2001.
- [109] X. H. Liao, H. Wang, J. J. Zhu, and H. Y. Chen. Preparation of Bi₂S₃ Nanorods By Microwave Irradiation. *Materials Research Bulletin*, 36(13-14) :2339–2346, 2001.
- [110] Y. F. Liu, J. H. Zeng, W. X. Zhang, W. C. Yu, and Y. T. Qian. Solvothermal Route To Bi₃Se₄ Nanorods at Low Temperature. *Journal of Materials Research*, 16(12) :3361–3365, 2001.
- [111] A. L. Prieto, M. S. Sander, M. S. Martin Gonzalez, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy. Electrodeposition of Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 123(29) :7160–7161, 2001.
- [112] M. S. Gudiksen and C. M. Lieber. Diameter-Selective Synthesis of Semiconductor Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 122(36) :8801–8802, 2000.
- [113] M. Nath and C. N. M. Rao. Nanotubes of Group 4 Metal Disulfides. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(18) :3451–3454, 2002.
- [114] A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, and C. N. R. Rao. Semiconductor Nanorods : Cu, Zn, and Cd Chalcogenides. *Israel Journal of Chemistry*, 41(1) :23–30, 2001.
- [115] F. L. Deepak, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Optical Spectra of Nanowires of Cu and Zn Chalcogenides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3-4) :417–420, 2002.
- [116] S. Xu and Y. Li. Different Morphology at Different Reactant Molar Ratios : Synthesis of Silver Halide Low-Dimensional Nanomaterials in Microemulsions. *Journal of Materials Chemistry*, 13(1) :163–165, 2003.
- [117] D. Kuang, A. Xu, Y. Fang, H. Ou, and H. Liu. Preparation of Inorganic Salts (CaCO₃, BaCO₃, CaSO₄) Nanowires in the Triton X-100/cyclohexane/water Reverse Micelles. *Journal of Crystal Growth*, 244(3-4) :379–383, 2002.
- [118] B. Gates, B. Mayers, Y. Wu, Y. Sun, B. Cattle, P. Yang, and Y. Xia. Synthesis and Characterization of Crystalline Ag₂Se Nanowires Through a Template-Engaged Reaction at Room Temperature. *Advanced Functional Materials*, 12(10) :679–686, 2002.
- [119] S. Hofmann, C. Ducati, and J. Robertson. Low-Temperature Self-Assembly of Novel Encapsulated Compound Nanowires. *Advanced Materials*, 14(24) :1821–1824, 2002.
- [120] M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao. Superconducting NbSe₂ Nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 368(5-6) :690–695, 2003.
- [121] M. Nath and C. N. M. Rao. New Metal Disulfide Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(20) :4841–4842, 2001.

- [122] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, and Y. Q. Yan. One-Dimensional Nanostructures : Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 15(5) :353–389, 2003.
- [123] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, and Y. N. Xia. Synthesis and Characterization of Uniform Nanowires of Trigonal Selenium. *Advanced Functional Materials*, 12(3) :219–227, 2002.
- [124] B. Mayers and Y. N. Xia. One-Dimensional Nanostructures of Trigonal Tellurium with Various Morphologies can be Synthesized using a Solution-Phase Approach. *Journal of Materials Chemistry*, 12(6) :1875–1881, 2002.
- [125] B. Messer, J. H. Song, M. Huang, Y. Y. Wu, F. Kim, and P. D. Yang. Surfactant-Induced Mesoscopic Assemblies of Inorganic Molecular Chains. *Advanced Materials*, 12(20) :1526–1528, 2000.
- [126] J. H. Song, B. Messer, Y. Y. Wu, H. Kind, and P. D. Yang. MMo_3Se_3 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NMe}_4^+$) Nanowire Formation Via Cation Exchange in Organic Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 123(39) :9714–9715, 2001.
- [127] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors - An Analogy To Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science*, 270(5243) :1791–1794, 1995.
- [128] T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro. Solution-Liquid-Solid Growth of Indium Phosphide Fibers from Organometallic Precursors : Elucidation of Molecular and Nonmolecular Components of the Pathway. *Journal of the American Chemical Society*, 119(9) :2172–2181, 1997.
- [129] P. D. Markowitz, M. P. Zach, P. C. Gibbons, R. M. Penner, and W. E. Buhro. Phase Separation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Nanowhiskers Grown By the Solution-Liquid-Solid Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19) :4502–4511, 2001.
- [130] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science*, 287(5457) :1471–1473, 2000.
- [131] X. M. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston, and B. A. Korgel. Growth of Single Crystal Nanowires in Supercritical Silicon Solution from Tethered Gold Particles on a Silicon Substrate. *Nano Letters*, 3(1) :93–99, 2003.
- [132] J. R. Heath and F. K. Legoues. A Liquid Solution Synthesis of Single-Crystal Germanium Quantum Wires. *Chemical Physics Letters*, 208(3-4) :263–268, 1993.
- [133] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12) :3160–3163, 1998.
- [134] Q. Y. Lu, F. Gao, and D. Y. Zhao. One-Step Synthesis and Assembly of Copper Sulfide Nanoparticles To Nanowires, Nanotubes, and Nanovesicles By a Simple Organic Amine-Assisted Hydrothermal Process. *Nano Letters*, 2(7) :725–728, 2002.
- [135] Q. H. Zhang, L. A. Gao, J. Sun, and S. Zheng. Preparation of Long TiO_2 Nanotubes from Ultrafine Rutile Nanocrystals. *Chemistry Letters*, (2) :226–227, 2002.

- [136] Y. Xie, P. Yan, J. Lu, W. Z. Wang, and Y. T. Qian. A Safe Low Temperature Route To InAs Nanofibers. *Chemistry of Materials*, 11(9) :2619–2622, 1999.
- [137] Y. D. Li, M. Sui, Y. Ding, G. H. Zhang, J. Zhuang, and C. Wang. Preparation of Mg(OH)₂ Nanorods. *Advanced Materials*, 12(11) :818–821, 2000.
- [138] H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer. Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems - Models For the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 27(1) :113–158, 1988.
- [139] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, and M. Nath. Surfactant-Assisted Synthesis of Semiconductor Nanotubes and Nanowires. *Applied Physics Letters*, 78(13) :1853–1855, 2001.
- [140] M. J. Zheng, L. D. Zhang, X. Y. Zhang, J. Zhang, and G. H. Li. Fabrication and Optical Absorption of Ordered Indium Oxide Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membranes. *Chemical Physics Letters*, 334(4-6) :298–302, 2001.
- [141] C. R. Martin. Nanomaterials - a Membrane-Based Synthetic Approach. *Science*, 266(5193) :1961–1966, 1994.
- [142] D. Almawlawi, C. Z. Liu, and M. Moskovits. Nanowires Formed in Anodic Oxide Nanotemplates. *Journal of Materials Research*, 9(4) :1014–1018, 1994.
- [143] J. C. Hulteen and C. R. Martin. A General Template-Based Method For the Preparation of Nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, 7(7) :1075–1087, 1997.
- [144] R. L. Fleisher, P. B. Price, and R. M. Walker. *Nuclear Tracks in Solids*. University of California Press, Berkeley CA, 1975.
- [145] A. Despic and V. P. Parkhulik. *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 20. Plenum Press, New York, 1989.
- [146] K. K. Lew and J. M. Redwing. Growth Characteristics of Silicon Nanowires Synthesized By Vapor-Liquid-Solid Growth in Nanoporous Alumina Templates. *J.*
- [147] A. Huczko. Template-Based Synthesis of Nanomaterials. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 70(4) :365–376, 2000.
- [148] K. B. Shelimov and M. Moskovits. Composite Nanostructures Based on Template-Crown Boron Nitride Nanotubules. *Chemistry of Materials*, 12(1) :250–254, 2000.
- [149] G. Schmid. Materials in Nanoporous Alumina. *Journal of Materials Chemistry*, 12(5) :1231–1238, 2002.
- [150] N. Li, X. T. Li, W. C. Geng, L. Zhao, G. S. Zhu, R. W. Wang, and S. L. Qiu. Template Synthesis of Boron Nitride Nanotubes in Mesoporous Silica SBA-15. *Materials Letters*, 59(8-9) :925–928, 2005.
- [151] S. T. Lee, N. Wang, Y. F. Zhang, and Y. H. Tang. Oxide-Assisted Semiconductor Nanowire Growth. *Mrs Bulletin*, 24(8) :36–42, 1999.

- [152] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, and S. T. Lee. Nucleation and Growth of Si Nanowires from Silicon Oxide. *Physical Review B*, 58(24) :16024–16026, 1998.
- [153] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee. Si Nanowires Grown from Silicon Oxide. *Chemical Physics Letters*, 299(2) :237–242, 1999.
- [154] J. L. Gole, J. D. Stout, W. L. Rauch, and Z. L. Wang. Direct Synthesis of Silicon Nanowires, Silica Nanospheres, and Wire-Like Nanosphere Agglomerates. *Applied Physics Letters*, 76(17) :2346–2348, 2000.
- [155] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, and S. T. Lee. Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces. *Science*, 299(5614) :1874–1877, 2003.
- [156] S. H. Wang and S. H. Yang. Growth of Crystalline Cu₂S Nanowire Arrays on Copper Surface : Effect of Copper Surface Structure, Reagent Gas Composition, and Reaction Temperature. *Chemistry of Materials*, 13(12) :4794–4799, 2001.
- [157] G. C. Yi, C. R. Wang, and W. I. Park. ZnO Nanorods : Synthesis, Characterization and Applications. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4) :S22–S34, 2005.
- [158] Y. J. Xiong, B. T. Mayers, and Y. N. Xia. Some Recent Developments in the Chemical Synthesis of Inorganic Nanotubes. *Chemical Communications*, 40 :5013–5022, 2005.
- [159] Y. J. Zhang, N. L. Wang, S. P. Gao, R. R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, and X. Zhang. A Simple Method To Synthesize Nanowires. *Chemistry of Materials*, 14(8) :3564–3568, 2002.
- [160] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. UHV Chemical Vapour Deposition of Silicon. *Z. Metallkd.*, 96(5) :427–428, 2005.
- [161] A. Dupuis. The Catalyst in the CCVD of Carbon Nanotubes - a Review. *Progress in Materials Science*, 50(8) :929–961, 2005.
- [162] Y. Wakayama and S. Tanaka. Kinetics of Surface Droplet Epitaxy and Its Application To Fabrication of Mushroom-Shaped Metal/Si Heterostructure on Nanometer Scale. *Surface Science*, 420 :190–19, 1999.
- [163] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, , and C. M. Lieber. Diameter-Controlled Synthesis of Single-Crystal Silicon Nanowires. *Applied Physics Letters*, 78(15) :2214–2216, 2001.
- [164] H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishi, J. Woodruff, C. Chidsey, and P. C. McIntyre. Nature of Germanium Nanowire Heteroepitaxy on Silicon Substrates. *Journal of Applied Physics*, 100(024318) :1–10, 2006.
- [165] Y. Wu, R. Fan, and P. Yang. Block-By-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires. *Nano Letters*, 2(2) :83–86, 2002.
- [166] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society For Metals International, 1986.
- [167] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, and S. Usui. Growth of Silicon Nanowires Via Gold/silane Vapor-Liquid-Solid Reaction. *Journal Vacuum Science Technology B*, 15(3) :554–557, 1997.

- [168] A. M. Morales and C. M. Lieber. A Laser Ablation Method For the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*, 279 :208–211, 1998.
- [169] Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan, H. Zhou, and J. Zhu. Synthesis of Thin Si Whiskers (nanowires) using SiCl_4 . *Journal of Crystal Growth*, 226 :185–191, 2001.
- [170] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, and K. Hiruma. Semiconductor Nanowhiskers. *Advanced Materials*, 5(7-8) :577–580, 1993.
- [171] H. Abed, A. Charrier, H. Dallaporta, V. Safrarov, H. Jangotchian, and D. Tonneau. Directed Growth of Horizontal Silicon Nanowires By Laser Induced Decomposition of Silane. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 24(3) :1248–1253, 2006.
- [172] Y. Y. Wu and P. D. Yang. Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth. *Journal of the American Chemical Society*, 123(13) :3165–3166, 2001.
- [173] S. Hofmann, R. Sharma, C. T. Wirth, F. Cervantes Sodi, C. Ducati, T. Kasama, R. E. Dunin Borkowski, J. Drucker, P. Bennett, and J. Robertson. Ledge-Flow-Controlled Catalyst Interface Dynamics During Si Nanowire Growth. *Nature Materials Letters*, 7 :372–375, 2008.
- [174] Y. Y. Wu, H. Q. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, and P. D. Yang. Inorganic Semiconductor Nanowires : Rational Growth, Assembly, and Novel Properties. *Chemistry-A European Journal*, 8(6) :1261–1268, 2002.
- [175] Y. Y. Wu and P. D. Yang. Germanium Nanowire Growth Via Simple Vapor Transport. *Chemistry of Materials*, 12(3) :605–+, 2000.
- [176] C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, and Y. F. Chen. Catalytic Growth and Characterization of Gallium Nitride Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 123(12) :2791–2798, 2001.
- [177] J. Zhang, X. S. Peng, X. F. Wang, Y. W. Wang, and L. D. Zhang. Micro-Raman Investigation of GaN Nanowires Prepared By Direct Reaction Ga with NH_3 . *Chemical Physics Letters*, 345(5-6) :372–376, 2001.
- [178] M. Q. He, P. Z. Zhou, S. N. Mohammad, G. L. Harris, J. B. Halpern, R. Jacobs, W. L. Sarney, and L. Salamanca Riba. Growth of GaN Nanowires By Direct Reaction of Ga with NH_3 . *Journal of Crystal Growth*, 231(3) :357–365, 2001.
- [179] W. S. Shi, Y. F. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee. Synthesis and Microstructure of Gallium Phosphide Nanowires. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19(4) :1115–1118, 2001.
- [180] T. Shimada, K. Hiruma, M. Shirai, M. Yazawa, K. Haraguchi, T. Sato, M. Matsui, and T. Katsuyama. Size, Position and Direction Control on GaAs and InAs Nanowhisker Growth. *Superlattices and Microstructures*, 24(6) :453–458, 1998.
- [181] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and H. Kakibayashi. Growth and Optical-Properties of Nanometer-Scale GaAs and InAs Whiskers. *Journal of Applied Physics*, 77(2) :447–462, 1995.

- [182] Y. W. Wang, L. D. Zhang, C. H. Liang, G. Z. Wang, and X. S. Peng. Catalytic Growth and Photoluminescence Properties of Semiconductor Single-Crystal ZnS Nanowires. *Chemical Physics Letters*, 357(3-4) :314–318, 2002.
- [183] Y. W. Wang, G. W. Meng, L. D. Zhang, C. H. Liang, and J. Zhang. Catalytic Growth of Large-Scale Single-Crystal CdS Nanowires By Physical Evaporation and Their Photoluminescence. *Chemistry of Materials*, 14(4) :1773–1777, 2002.
- [184] M. Lopez Lopez, A. Guillen Cervantes, Z. Rivera Alvarez, and I. Hernandez Calderon. Hillocks Formation During the Molecular Beam Epitaxial Growth of ZnSe on GaAs Substrates. *Journal of Crystal Growth*, 193(4) :528–534, 1998.
- [185] Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, X. Z. Yang, and J. H. Dai. The Effect of Mg Vapor Source on the Formation of MgO Whiskers and Sheets. *Journal of Crystal Growth*, 245(1-2) :163–170, 2002.
- [186] X. C. Wu, W. H. Song, K. Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y. P. Sun, and J. J. Du. Preparation and Photoluminescence Properties of Amorphous Silica Nanowires. *Chemical Physics Letters*, 336(1-2) :53–56, 2001.
- [187] J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch Falk, Z. Y. Li, F. Y. Mhairi, H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer, and L. J. Lauhon. High-Resolution Detection of Au Catalyst Atoms in Si Nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3 :168 – 173, 2008.
- [188] T. I. Kamins, R. Stanley Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, and J. S. Harris. Ti-Catalyzed Si Nanowires By Chemical Vapor Deposition : Microscopy and Growth Mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 89(2) :1008–1016, 2001.
- [189] T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. Ternon, P. Ferret, and P. Gentile. Si Nanowire Growth and Characterization using a Microelectronics-Compatible Catalyst : PtSi. *Applied Physics Letters*, 89(23) :1–3, 2006.
- [190] Y. Wang, V. Schmidt, and S. Senz Ans U. Gösele. Epitaxial Growth of Silicon Nanowires using An Aluminium Catalyst. *Nature Nanotechnology*, 1 :186–189, 2006.
- [191] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 5(5) :931–935, 2005.
- [192] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, and C. M. Lieber. Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 4(3) :433–436, 2004.
- [193] X. W. Zhao and F. Y. Yang. Synthesis of Epitaxial Silicon Nanowires on Si(111) Substrates using Ultrahigh Vacuum Magnetron Sputtering. *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 26(2) :675–677, 2008.
- [194] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. The Shape of Epitaxially Grown Silicon Nanowires and the Influence of Line Tension. *Applied Physics A*, 80 :445–450, 2005.
- [195] E. I. Givargizov. Periodic Instability in Whisker Growth. *Journal of Crystal Growth*, 20 :217–226, 1973.

- [196] A. I. Hochbaum, R. Fan, R. He, and P. Yang. Controlled Growth of Si Nanowire Arrays For Device Integration. *Nano Letters*, 5(3) :457–460, 2005.
- [197] A. Mao, H. T. Ng, P. Nguyen, M. McNeil, and M. Meyyappan. Silicon Nanowire Synthesis By a Vapor-Liquid-Solid Approach. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 :831–835, 2005.
- [198] J. B. Jackson, D. Kapoor, S.-G. Jun, and M. S. Miller. Integrated Silicon Nanowire Diodes and the Effects of Gold Doping from the Growth Catalyst. *Journal Applied Physics*, 102(054310) :1–6, 2007.
- [199] N. Wang, Y. Zhang, and J. Zhu. Growth of Silicon Nanowires Via Nickel.SiCl₄ Vapor-Liquid-Solid Reaction. *Journal of Materials Science Letters*, 20 :89–91, 2001.
- [200] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, and R. M. Tromp. The Influence of the Surface Migration of Gold on the Growth of Silicon Nanowires. *Nature*, 440(04574) :69–71, March 2006.
- [201] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuters, and F. M. Ross. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. *Physical Review Letters*, 96(096105) :1–3, March 2006.
- [202] S. Kodambaka, J. B. Hannon, R. M. Tromp, and F. M. Ross. Control of Si Nanowire Growth By Oxygen. *Nano Letters*, 6(6) :1292–1296, 2006.
- [203] S. Akhtar, K. Usami, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, and S. Oda. Vapor-Liquid-Solid Growth of Small and Uniform-Diameter Silicon Nanowires at Low Temperature from Si₂H₆. *Applied Physics Express*, 1(014003) :1–3, 2008.
- [204] S. Bodnar. *Hétérostructures Si/Si_{1-x}Ge_x : étude et Intégration Dans des Technologies BiCMOS et CMOS Avancées*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 1996.
- [205] G. Savelli. *Etude et Développement de Composants Thermoélectriques à Base de Couches Minces*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2007.
- [206] L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. T. Semet, V. T. Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnelle, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and P. Legagneux. Self-Aligned, Gated Arrays of Individual Nanotube and Nanowire Emitters. *Nano Letters*, 4(9) :1575–1579, 2004.
- [207] S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams. Synthesis of Thin Silicon Nanowires using Gold-Catalyzed Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics A*, 80 :1225–1229, 2005.
- [208] S. Sharma, T.I. Kamins, M. S. Islam, R. S. Williams, and A. F. Marshall. Structural Characteristics and Connection Mechanism of Gold-Catalyzed Bridging Silicon Nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 280 :562–568, 2005.
- [209] T. I. Kamins, S. Sharma, A. A. Yasseri, Z. Li, and J. Straznicky. Metal-Catalysed, Bridging Nanowires As Vapour Sensors and Concept For Their Use in a Sensor System. *Nanotechnology*, 17 :S291–S297, 2006.

- [210] H. Zhao, S. Zhou, Z. Hasanali, and D. Wang. Influence of Pressure on Silicon Nanowire Growth Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C Letters*, 112 :5595–5598, 2008.
- [211] L. Pan, K.-K. Lew, J. M. Redwing, and E. C. Dickey. Effect of Diborane on the Microstructure of Boron-Doped Silicon Nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 277 :428–436, 2005.
- [212] S.-J. Whang, S. Lee, D.-Z. Chi, W.-F. Yang, B.-J. Cho, Y.-F. Liew, and D.-L. Kwong. B-Doping of Vapour-Liquid-Solid Grown Au-Catalysed and Al-Catalysed Si Nanowires : Effects of B₂H₆ Gas During Si Nanowire Growth and B-Doping By a Post-Synthesis in Situ Plasma Process. *Nanotechnology*, 18(275302) :1–4, 2007.
- [213] E. Tutuc, S. Guha, and J. O. Chu. Morphology of Germanium Nanowires Grown in Presence of B₂H₆. *Applied Physics Letters*, 88(043113) :1–3, 2006.
- [214] I. Kimukin, M. S. Islam, and R. S. Williams. Surface Depletion Thickness of P-Doped Silicon Nanowires Grown using Metal-Catalysed Chemical Vapour Deposition. *Nanotechnology*, 17 :S240–S245, 2006.
- [215] C.-Y. Meng, B.-L. Shih, and S.-C. Lee. The Influence of B₂H₆ on the Growth of Silicon Nanowire. *Journal of Nanoparticle Research*, 7 :615–620, 2005.
- [216] L. Cao, B. Garipcan, J. S. Atchinson, C. Ni, B. Nabet, and J. E. Spanier. Instability and Transport of Metal Catalyst in the Growth of Tapered Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 6(9) :1852–1857, 2006.
- [217] L. Cao, L. Laim, C. Ni, B. Nabet, and J. Spanier. Diamond-Hexagonal Semiconductor Nanocones with Controllable Apex Angle. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :13–782–13783, 2005.
- [218] F. C. Eversteyn and B. H. Put. Influence of AsH₃, PH₃, and B₂H₆. *Journal of the Electrochemical Society*, 120(1) :106–110, 1973.
- [219] C. M. Maritan, L. P. Berndt, and N. G. Tarr. Low Pressure Chemical Vapor Deposition of in Situ Boron-Doped Polysilicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(7) :1793–1796, 1988.
- [220] S. Nakayama, I. Kawashima, and J. Murota. Boron Doping Effect on Silicon Film Deposition in the Si₂H₆-B₂H₆-He Gas System. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(8) :1721–1724, 1986.
- [221] H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, H. Dohjoh, Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, and Y. Kuwano. High-Quality P-Type A-SiC Films Obtained By using a New Doping Gas of B(CH₃)₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(12) :2436–2440, 1989.
- [222] K.-K. Lew, L. Pan, T. E. Bogart, S. M. Dilts, E. C. Dickey, J. M. Redwing, Y. Wang, M. Cabassi, T. S. Mayer, and S. W. Novak. Structural and Electrical Properties of Trimethylboron-Doped Silicon Nanowires. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3101–3103, 2004.

- [223] Y. Wang, K.-K. Lew, T.-T. Ho, L. Pan, S. W. Novak, E. C. Dickey, J. M. Redwing, and T. S. Mayer. Use of Phosphine As An N-Type Dopant Source For Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 5(11) :2139–2143, 2005.
- [224] E. Tutuc, J. O. Chu, J. A. Ott, and S. Guha. Doping of Germanium Nanowires Grown in Presence of PH_3 . *Applied Physics Letters*, 89(263101) :1–3, 2006.
- [225] S. M. Eichfeld, T.-T. Ho, C. M. Eichfeld, A. Cranmer, S. E. Mohny, T. S. Mayer, and J. M. Redwing. Resistivity Measurements of Intentionally and Unintentionally Template-Grown Doped Silicon Nanowire Arrays. *Nanotechnology*, 18(315201) :1–5, 2007.
- [226] Y. P. Song, P. W. Wang, X. Y. Xu, Z. Wang, G. H. Li, and D. P. Yu. Magnetism and Photoluminescence in Manganese-Gallium Oxide Nanowires with Monoclinic and Spinel Structures. *Physica E*, 31 :67–71, 2006.
- [227] G. Goncher, R. Solanki, J. R. Carruthers, J. Conley, and Y Ono. n-p Junctions in Silicon Nanowires. *Journal of Electronic Materials*, 35(7) :1509–1512, 2006.
- [228] C.-Y. Meng, J.-L. Chen, S.-C. Lee, and C.-T. Chia. Doping Effects on the Raman Spectra of Silicon Nanowires. *Physical Review B*, 73(245309) :1–6, 2006.
- [229] J. J. Niu, J. N. Wang, and Y. X. Chen. Boron-Doped Silicon Nanowires. *Materials Science and Engineering B*, 139 :95–98, 2007.
- [230] X. B. Zeng, X. B. Liao, B. Wang, S. T. Dai, Y. Y. Xu, X. B. Xiang, Z. H. Hu, H. W. Diao, and G. L. Kong. Optical Properties of Boron-Doped Si Nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 265 :94–98, 2004.
- [231] M. K. Miller. *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Clarendon Press, 1996.
- [232] M. S. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams. A Novel Interconnection Technique for Manufacturing Nanowire Devices. *Applied Physics A*, A80 :1133–1140, 2005.
- [233] T. E. Clark, P. Nimmatoori, K.-K. Lew, L. Pan, J. M. Redwing, and E. C. Dickey. Diameter Dependent Growth Rate and Interfacial Abruptness in Vapor-Liquid-Solid Si-Si_{1-x}Ge_x Heterostructure Nanowires. *Nano Letters*, 8(4) :1246–1252, 2008.
- [234] O'Connor P. D. T. *Practical Reliability Engineering*. Wiley, 3rd edition, 1995.
- [235] T. Goislard de Monsabert. *Couches de Nanotubes et Filaments de Carbone pour l'Emission Froide d'électrons - Intégration Aux écrans Plats à émission de Champ*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.
- [236] D. J. Srolovitz and M. G. Goldiner. The Thermodynamics and Kinetics of Film Agglomeration. *Journal of Metals*, 47(3) :31–36, 1995.
- [237] D. J. Srolovitz and S. A. Safran. Capillary Instabilities in Thin-Films .1. Energetics. *Journal of Applied Physics*, 60(1) :247–254, 1986.
- [238] W. W. Mullins. Theory of Thermal Grooving. *Journal of Applied Physics*, 28(3) :333–339, 1957.

- [239] K. E. Harris and A. H. King. Direct Observation of Diffusional Creep Via TEM in Polycrystalline Thin Films of Gold. *Acta Materialia*, 46(17) :6195–6203, 1998.
- [240] Y. V Naidich, V. M. Perevertailo, and L. P. Obushchak. The Surface Properties of Binary Melts Formed By Gold with Germanium and Silicon. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 49(6) :917–918, 1975.
- [241] P. Buffat and J.-P. Borel. Size Effect on the Melting Température of Gold Particles. *Physical Review A*, 13(6) :2287–2298, 1976.
- [242] J. P. Borel. Thermodynamical Size Effect and the Structure of Metallic Clusters. *Surface Science*, 106(1-3) :1–9, 1981.
- [243] D. Chatain, L. Coudurier, and N. Eustathopoulos. Adhésion Thermodynamique dans les Systèmes Non Réactifs Métal-Liquide-Alumine. *Journal de Chimie Physique*, 84 :201, 1987.
- [244] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun, and Y. Homma. Wetting of Si Surfaces by Au-Si Liquid Alloys. *Journal of Applied Physics*, 93(7) :3886–3892, 2003.
- [245] I. Beszeda, I. A. Szabo, and E. G. Gontier Moya. Morphological Evolution of Thin Gold Films Studied By Auger Electron Spectroscopy in Beading Conditions. *Applied Physics A*, 78 :1079–1084, 2004.
- [246] P.-G. De Gennes, F. Brochard Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. 2002.
- [247] D. W. Kwak, H. Y. Cho, and W. C. Yang. Dimensional Evolution of Silicon Nanowires Synthesized By Au-Si Island-Catalyzed Chemical Vapor Deposition. *Physica E-Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 37(1-2) :153–157, 2007.
- [248] M. Zinke Allmang. Phase Separation on Solid Surfaces : Nucleation, Coarsening and Coalescence Kinetics. *Thin Solid Films*, 346 :1–68, 1999.
- [249] C. Kittel. *Physique de l'Etat Solide*, volume 7ème édition. 2005.
- [250] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, volume 80th Edition. CRC, 1999-2000.
- [251] G.-W. Pan, G.-L. Ying, B.-S. Yong, Yu-Ting Wan, Y.-W. Zeng, and Z.-X. Su. Au₅Si₂ Heterojunction Nanowires Formed by Combinig SiO Evaporation with Vapour-Liquid-Solid Mechanism. *Chinese Physics Letters*, 25(5) :1825–1828, 2008.
- [252] A. Galerie. *Traitements de Surface en Phase Vapeur*. Traité MIM, Alliages Métalliques, Hermès Science Publications, 2002.
- [253] S. Audisio, M. Caillet, and A. Galerie. *Revêtements et Traitements de Surface*. Collection des Sciences Appliquées INSA de Lyon, Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999.
- [254] S. Audisio. Dépôts Chimiques à partir d'une Phase Vapeur. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*, M1660 :1–11, 1985.
- [255] J. Théry. *Elaboration par MOCVD à Injection Pulsée d'Oxydes de Fer et de BiFeO₃*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2006.

- [256] Hartmann J. M., Loup V., Rolland G., Holliger P., Laugier F., Vannuffel C., and Séméria M. N. SiGe Growth Kinetics and Doping in Reduced Pressure-Chemical Vapor Deposition. *Journal of Crystal Growth*, 236 :10–20, 2002.
- [257] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, H. Riel, W. Riess, P. Rice, and T. Topuria. Patterned Epitaxial Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Nanowires on Si(111) using Silane. *Journal of Applied Physics*, 103(024304) :1–7, 2008.
- [258] Te-Chi Wong and Jih-Jen Wu. Effects of Silicon Tetrachloride Concentration on Nanocrystalline Silicon. *Thin Solid Films*, 437 :45–50, 2003.
- [259] R. Weast, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber, 1983.
- [260] J. H. Woodruff, J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and C. E. D. Chidsey. Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal. *Nano Letters*, 7(6) :1637–1642, 2007.
- [261] T. Kawashima, T. Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori, and M. Fujii. Control of Surface Migration of Gold Particles on Si Nanowires. *Nano Letters*, 8(1) :362–368, 2008.
- [262] M. I. Den Hertog, J.-L. Rouvière, F. Dhalluin, P. Desrè, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler, and T. Baron. Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires. *Nano Letters*, 8(5) :1544–1550, 2008.
- [263] F. M. Roos, J. Tersoff, and M.C. Reuter. Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires. *Physical Review Letters*, 95(146104) :1–4, 2005.
- [264] A. H. Carim, K.-K. Lew, and J. M. Redwing. Bicrystalline Silicon Nanowires. *Advanced Materials*, 13(19) :1489–1491, 2001.
- [265] C. Cayron, M. Den Hertog, L. Latu Romain, C. Mouchet, C. Secouard, J.-L. Rouvière, and Simonato J.-P. Anomalous Diffraction Patterns in Silicon Nanowires and Silicon Thin Films Explained by Microtwins and Nanotwins. *en cours de soumission*, 2008.
- [266] C. C. Büttner and M. Zacharias. Retarded Oxidation of Si Nanowires. *Applied Physics Letters*, 89(263106) :1–3, 2006.
- [267] A. Santoni, F. J. Villacorta, A. Rufoloni, and A. Mancini. Growth of Au-Catalysed Si Nanowires By Low Pressure Chemical Vapour Deposition on Si(100) and Amorphous Si Surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :10853–10859, 2006.
- [268] T.-L. Chan, C. V. Ciobanu, F.-C. Chuang, N. Lu, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho. Magic Structures of H-Passivated <110>Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 6(2) :277–281, 2006.
- [269] G. A. Bootsma and H. J. Gassen. A Quantitative Study on the Growth of Silicon Whiskers from Silane and Germanium Whiskers from Germane. *Journal of Crystal Growth*, 10(3) :223–234, 1971.
- [270] M. S. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams. Ultrahigh-Density Silicon Nanobridges Formed Between Two Vertical Silicon Surfaces. *Nanotechnology*, 15 :L5–L8, 2004.

Table des figures

1.1	Schéma de l'effet Seebeck	4
1.2	Schéma de l'effet Seebeck	6
1.3	Jonctions n-p fonctionnant en générateur électrique et en réfrigération	7
1.4	Evolution théorique et expérimentale de ZT	9
1.5	Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour des diamètres différents de nanofils	11
1.6	Image MEB du dispositif de mesure thermoélectrique et courbes de mesure associées.	12
1.7	Images MEB du dispositif suspendu de mesures thermoélectriques et courbes associées	14
1.8	Dispositif photovoltaïque à base d'un nanofil coaxial p-i-n et dispositif à base d'une forêt de nanofils recouverts de silicium amorphe	16
1.9	Configurations électroniques discrètes et élargissement des écarts de bande	18
1.10	Données expérimentales et théoriques concernant l'écart de bande de nanofils de silicium	19
1.11	Schéma d'interconnexions parallèles de nanofils de Si sans tri	20
1.12	Éléments de transistors à effet de champ avec nanofils intégrés	21
1.13	Diagramme illustrant le procédé de fabrication du TFT à nanofils	22
1.14	Schéma de quatre stratégies de croissance	25
1.15	Schéma du mécanisme SLS de croissance de nanofils	26
1.16	Schéma de la formation de nanofils à partir de molécules de surfactant	27
1.17	Schéma et image MET d'une membrane d'alumine nanoporeuse et principe général du templating physique	28
1.18	Images MET de nanofils de Si obtenus par croissance assistée par oxyde et schéma de la croissance	30
1.19	Exemples de nanostructures de ZnO synthétisées par le mécanisme VS	32
1.20	Schéma, images et histogrammes de distribution de la taille des nanoparticules d'or et courbes de distribution du diamètre des nanofils obtenus	35
1.21	Diagramme de phase du binaire Au-Si	36
1.22	Schéma de croissance de nanofils de silicium par mécanisme VLS	37
1.23	Formation d'un nanofil de Ge par VLS in situ	38
1.24	Structure cristalline du silicium	40

1.25	Orientation de la croissance de nanofils de Si	41
1.26	Cliché MET-HR d'un nanofil de Si en épitaxie	42
1.27	Croissance à partir de SiCl_4	43
1.28	Croissance sous ultravide à partir de disilane	45
1.29	Nanofils de silicium à partir de DCS et de SiH_4	45
1.30	Croissance à partir d'un mélange SiH_4 et HCl	47
1.31	Croissance à partir de SiH_4	48
1.32	Images MEB et MET de nanofils de Si dopés p avec B_2H_6	50
1.33	Images MEB et MET de nanofils coniques de Si et de Ge dopés p avec B_2H_6	50
1.34	Images MET de nanofils dopés n avec PH_3	53
1.35	Dispositifs de mesures électriques	54
1.36	Schéma du montage expérimental et du mécanisme de croissance VLS séquentiel de croissance des nanofils Si/SiGe	55
1.37	Nanofils hétérostructurés de Si/SiGe	56
2.1	Schéma en coupe d'un film continu sur un substrat	62
2.2	Schéma de la goutte posée sur le substrat à l'équilibre	63
2.3	Exemple d'un trou dans un film d'or et film juste après percolation	64
2.4	Schéma de la distance minimale à parcourir par diffusion de surface	66
2.5	Simulation dynamique moléculaire pour un modèle de croissance d'un film	76
2.6	Schéma d'une couche d'or de 2 nm nettoyée HF d'après une analyse XPS	78
2.7	Spectres XPS pour la couche d'or de 10 nm	79
2.8	Schéma d'une couche d'or de 2 nm nettoyée HF d'après une analyse XPS	80
2.9	Spectres XPS pour la couche d'or de 2 nm nettoyée au HF au préalable	81
2.10	Schéma d'une couche d'or de 2 nm avec longue exposition à l'air d'après une analyse XPS	82
2.11	Spectres XPS pour la couche d'or de 2 nm avec longue exposition à l'air	83
2.12	Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit	87
2.13	Graphe des distributions selon la densité (en échelle logarithmique) de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit	87
2.14	Images MEB des nanoparticules d'or après recuit dans le four tubulaire	88
2.15	Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit	90
2.16	Graphe des distributions selon la densité (en échelle logarithmique) de diamètres moyens des particules pour l'échantillon Au10/Si en fonction de la température de recuit	90
2.17	Images MEB des nanoparticules d'or après recuit dans le réacteur CVD	91

2.18	Graphe des distributions selon la densité (en échelle logarithmique) de diamètres moyens des particules après un recuit à 550°C sur différents substrats	93
2.19	Images MEB des nanoparticules d'or avec et sans attaque chimique HF après recuit à 550°C	93
2.20	Valeurs expérimentales (points) et théoriques (ligne) de la température de fusion de l'or en fonction du diamètre de la particule	95
2.21	Schéma des étapes de mise en oeuvre du catalyseur d'or à partir de colloïdes : dispense et retrait de la gangue organique	96
2.22	Images MEB de colloïdes d'or déposés sur une plaque de silicium	99
3.1	Étapes de dépôt de couches minces par CVD thermique	102
3.2	Régimes de croissance en CVD	104
3.3	Schéma du réacteur CVD	105
3.4	Schéma d'une chambre de procédés	107
3.5	Exemple de mesure de hauteur de tapis de nanofils	108
3.6	Exemple de mesure statistique des diamètres des nanofils	108
3.7	Images MEB de croissance de nanofils de Si avec et sans attaque chimique au HF	111
3.8	Images MEB de nanofils issus de films d'or d'épaisseurs différentes	112
3.9	Diagramme d'Arrhenius à partir de silane	113
3.10	Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la pression	115
3.11	Influence du temps de croissance	117
3.12	Diagramme d'Arrhenius à partir de silane et de DCS et morphologies des nanofils	119
3.13	Colloïdes avant et après recuits et nanofils obtenus	121
3.14	Graphe des distributions de diamètres de nanofils et image MEB	123
3.15	Observations de gouttes d'or	125
3.16	Particules d'or et petits nanofils sur les bords des nanofils	126
3.17	Diffractogramme d'un tapis de nanofils de silicium	128
3.18	Nanofils mono et polycristallins vus au MET et HR-MET	129
3.19	Macles, fautes d'empilement et micromacles dans les nanofils	131
3.20	Nanofil observé au HR-MET après oxydation à l'air	133
4.1	Schéma du panneau de gaz et de dilution des dopants	136
4.2	Images MEB de nanofils dopés n et graphe de la vitesse de croissance en fonction du taux de dopage	139
4.3	Influence du dopage du substrat de silicium sur la croissance de nanofils dopés n	141
4.4	Images MEB de nanofils de silicium dopés p	143
4.5	Analyses TOF-SIMS d'un tapis de nanofils dopés p	145
4.6	Analyses SIMS d'un tapis de nanofils dopés n	147
4.7	Mesures de résistance par SSRM	149
4.8	Histogrammes de distribution des résistances	151

4.9	Système par SThM de mesures thermiques sur un tapis de nanofils	152
4.10	Schéma de la croissance des nanofils hétérostructurés Si/SiGe	153
4.11	Nanofils de Si/SiGe synthétisés à 700°C et 550°C	154
4.12	Nanofils de Si/SiGe caractérisés avec différents modes du MET	156
4.13	Schéma de la croissance d'un film de SiGe sur substrat Si	157
B.1	Schéma de la particule posée sur le substrat à l'équilibre thermodynamique . . .	176
C.1	Analyse statistique de particules sur un substrat.	183
C.2	Analyse statistique de particules sur un substrat (suite).	184
D.1	Spectres issus de la mesure par ellipsométrie sur la couche d'or de 10 nm	187

Liste des tableaux

1.1	Les principaux exemples de nanofils	24
2.1	Rayons minimum et moyen des particules et rayon critique des trous pour le couple Si<100>-Au	69
2.2	Rayons minimum et moyen des particules et rayon critique des trous pour le couple Si<111>-Au	69
2.3	Densité de particules	70
2.4	Temps de nucléation des trous pour un film d'or continu	71
2.5	Temps d'obtention de particules à l'équilibre pour un substrat Si<100>.	71
2.6	Temps d'obtention de particules à l'équilibre pour un substrat Si<111>.	72
2.7	Épaisseurs mesurées par ellipsométrie de la couche d'or	75
2.8	Conditions expérimentales dans le four tubulaire et dans le réacteur CVD.	84
2.9	Mesures statistiques sur les images MEB des démouillages dans le four tubulaire.	86
2.10	Mesures statistiques sur les images MEB des démouillages du réacteur CVD.	89
2.11	Mesures statistiques sur les images MEB des démouillages avec et sans attaque chimique au HF.	92
2.12	Diamètres moyens et coefficient de variation des colloïdes d'or	96
3.1	Variations du diamètre et de la vitesse de croissance	123
A.1	Références bibliographiques de nanofils à partir de différents gaz précurseurs	168
A.2	Références bibliographiques de nanofils dopés p à partir de B ₂ H ₆	171
A.3	Références bibliographiques de nanofils dopés n à partir de PH ₃	174
D.1	Indices optiques de l'or obtenus par la méthode des noeuds et donnés dans la littérature.	186
E.1	Conditions expérimentales des croissances de nanofils	190

Liste des publications

- C. MOUCHET, L. LATU-ROMAIN, C. CAYRON, E. ROUVIÈRE AND J.-P. SIMONATO.
Growth of One-Dimensional Si/SiGe Heterostructures by Thermal CVD.
Nanotechnology, 19(335603) :1-4, 2008.
- L. LATU-ROMAIN, C. MOUCHET, C. CAYRON, E. ROUVIÈRE AND J.-P. SIMONATO.
Growth Parameters and Shape Specific Synthesis of Silicon Nanowires by the VLS Method.
Journal of Nanoparticle Research, 10 :1287-1291, 2008.
- A. BRIOUDE, D. CORNU, P. MIELE, C. MOUCHET, J.-P. SIMONATO AND E. ROUVIÈRE.
Effects of p-Doping on the Thermal Sensitivity of Individual Si Nanowires.
Applied Physics Letters : *acceptée*.
- C. CAYRON, M. DEN HERTOZ, L. LATU-ROMAIN, C. MOUCHET, C. SECOUARD, J.-L. ROUVIÈRE AND J.-P. SIMONATO.
Anomalous Diffraction Patterns in Silicon Nanowires and Silicon Thin Films Explained by Microtwins and Nanotwins.
En cours de soumission.

Résumé

Les nanofils sont des matériaux prometteurs, d'une part en tant qu'éléments de micro-générateurs, thermoélectriques ou photovoltaïques, d'autre part en tant que briques de base de systèmes nanoélectroniques. Ils répondent aux exigences de miniaturisation, d'autonomie et de mobilité des appareils nomades. Ces travaux de thèse ont consisté en la synthèse de nanofils de Si et de Si/SiGe, et plus particulièrement l'étude paramétrique de la croissance ainsi que l'analyse de leur structure. Les nanofils de Si et de Si/SiGe croissent selon la méthode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) à partir d'un catalyseur d'or. Du silane ou un mélange de silane-germane est injecté dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) subissant une décomposition thermique. Deux techniques de mise en oeuvre des catalyseurs d'or ont été expérimentées et ont permis la croissance de nanofils : le démouillage d'un film continu d'or ou l'utilisation de colloïdes d'or. Les synthèses de nanofils de silicium, non dopés et dopés, et de nanofils de Si/SiGe ont été réalisées. La croissance des nanofils de silicium a fait l'objet d'une étude paramétrique détaillée qui permet de maîtriser la croissance, notamment pour la maîtrise de la longueur, du diamètre et de la forme des nanofils. Une étude structurale au microscope électronique en transmission a mis en évidence la cristallinité des fils, la présence de défauts structuraux ainsi que la confirmation de la synthèse d'hétérostructures Si/SiGe. Afin d'obtenir des nanofils dopés de types n ou p, de la phosphine ou du diborane ont été rajoutés au mélange. Les premières mesures du dopage ont été réalisées par spectrométrie de masse des ions secondaires et caractérisation électrique. La quantification du dopage par d'autres techniques est en cours de développement.

Mots-clés : nanofils, silicium, Si/SiGe, croissance, CVD, dopage, bore, phosphine, nanoparticules d'or, démouillage, colloïdes, thermoélectricité.

Abstract

Nanowires are promising materials for thermoelectrical or photovoltaic microgenerators and as building block for nanoelectronics systems. They answer to miniaturization, autonomy and wireless needs of nomade devices. This work is focused on the synthesis of silicon and Si/SiGe nanowires and more specifically on the growth study and structure analysis. Silicon and Si/SiGe nanowires grow following gold-catalyzed VLS (Vapour-Liquid-Solid) method. Silane or silane-germane mixture were injected in a chemical vapour deposition (CVD) reactor, and undergo thermal decomposition. Two routes were chosen for nanoparticles preparation and led to nanowire growth : gold thin film dewetting and use of gold colloïds. A parametric study was performed on Si nanowires growth to achieve a good control of diameter, length and shape. A structural study by transmission electronic microscopy highlighted the nanowire cristallinity, the presence of defects and the one-dimensional Si/SiGe heterostructures. To obtain p-type or n-type doped nanowires, phosphine or diborane were added to the gas mixture. The first doping measurements have been carried out by secondary ion mass spectrometry and electrical characterization.

Keywords : nanowires, silicon, Si/SiGe, growth, CVD, doping, bore, phosphine, gold nanoparticles, dewetting, colloids, thermoelectricity.