



**HAL**  
open science

# Etude et compréhension des mécanismes de croissance catalysés des nanofils de silicium obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur

Fabrice Oehler

► **To cite this version:**

Fabrice Oehler. Etude et compréhension des mécanismes de croissance catalysés des nanofils de silicium obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00521128

**HAL Id: tel-00521128**

**<https://theses.hal.science/tel-00521128>**

Submitted on 25 Sep 2010

**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.

Université de Grenoble

---

THESE

en vue de l'obtention du diplôme de

Docteur de l'université de Grenoble

**Spécialité : Physique des matériaux**

Présentée et soutenue publiquement le 6 juillet 2010

par

Fabrice OEHLER

**Etude et compréhension des mécanismes de  
croissance catalysés des nanofils de silicium  
obtenus par Dépôt Chimique en phase Vapeur**

Thèse dirigée par Thierry BARON et co-dirigée par Pascal GENTILE

**Composition du jury**

<i>Président :</i>	Michel GENDRY
<i>Rapporteurs :</i>	Brigitte CAUSSAT Frank GLAS
<i>Examineurs :</i>	Thierry BARON Pascal GENTILE
<i>Invité :</i>	Pierre FERRET



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>3</b>
1.1 Le silicium : matériau du XXIème siècle . . . . .	3
1.2 Les nanofils : matériaux du XXIème siècle? . . . . .	8
1.3 Problèmes et motivations . . . . .	14
<b>2 Croissance de films minces de silicium</b>	<b>15</b>
2.1 Introduction . . . . .	16
2.2 Les réacteurs CVD . . . . .	16
2.3 Dépôt de films minces . . . . .	32
2.4 Application aux films de Si déposés à partir de SiH <sub>4</sub> . . . . .	35
2.5 Résultats expérimentaux . . . . .	40
2.6 Conclusion sur la croissance des films minces . . . . .	47
<b>3 Croissance de nanofils de silicium</b>	<b>48</b>
3.1 Introduction . . . . .	49
3.2 Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide . . . . .	50
3.3 Thermodynamique de l'équilibre liquide-solide . . . . .	56
3.4 Obtention de catalyseurs de petite taille . . . . .	61
3.5 Du catalyseur au fil . . . . .	71
3.6 Système modèle : catalyseur Au . . . . .	81
3.7 Croissance à partir de catalyseurs "alternatifs" . . . . .	96
3.8 Conclusion sur la croissance des fils de silicium . . . . .	107
<b>4 Maîtrise de la croissance des fils de petit diamètre</b>	<b>108</b>
4.1 Spécificités de la croissance de fils de petit diamètre . . . . .	109
4.2 Croissance de petits fils en présence de HCl . . . . .	117
4.3 Déstabilisation externe : limites de stabilité et de croissance . . . . .	129
4.4 Déstabilisation interne du catalyseur : effet de l'Aluminium . . . . .	141
4.5 Conclusion sur la croissance des nanofils de petit diamètre . . . . .	155
<b>5 Maîtrise de la surface des fils de silicium</b>	<b>156</b>
5.1 Croissances radiale et axiale . . . . .	157
5.2 Catalyse de la croissance radiale et application à l'or . . . . .	157
5.3 Facettage des fils et croissance radiale . . . . .	162
5.4 Classification des types de facettage . . . . .	165
5.5 Compétition radiale et axiale : application à l'aluminium . . . . .	170
5.6 Conclusion sur l'évolution de la surface des fils . . . . .	175

<b>Conclusion générale</b>	<b>177</b>
<b>Liste des publications</b>	<b>179</b>
<b>A Angle de mouillage</b>	<b>181</b>
A.1 Approche selon 'Neumann' . . . . .	181
A.2 Résolution numérique de l'équation (3.21) du chapitre 3 . . . . .	189
<b>B Thermodynamique</b>	<b>190</b>
B.1 Mise en place des relations . . . . .	190
B.2 Méthode des potentiels des 'éléments chimiques' . . . . .	194
B.3 Potentiel chimique des systèmes de petite taille . . . . .	203
<b>C Oxydation et autres pollutions de surface</b>	<b>205</b>
C.1 Oxydation . . . . .	205
C.2 Stockage en boîtes de plastique . . . . .	210
<b>Bibliographie</b>	<b>212</b>

## Remerciements

Mises bout à bout, ces trois années de thèse forment une expérience riche en rencontres et en enseignements. Sous cette forme manuscrite, une seule partie de ces moments est retranscrite, rationnelle, logique mais déjà assez longue. C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier B. Caussat et F. Glas pour avoir accepté d'être mes rapporteurs.

Ma thèse est un voyage en 3 espaces, Lyon, Grenoble et le train. Je tiens donc à remercier toutes les personnes du 'peuple migratoire', connues ou moins connues, qui m'ont accompagné durant ce long périple, lors des moments de grèves, d'attente et de reprise progressive du trafic. La recherche et les voyages en train partagent de nombreux points communs. Dans ces royaumes de tous les possibles, on cherche toujours à aller quelque part sans en connaître le chemin. Le "retour en avant" répond à l'expérience ratée mais intéressante et "l'immobile cheminement" aux périodes d'interprétation et de modélisation.

Dans ces voyages incessants plusieurs personnes m'ont accompagné. Tout d'abord mes encadrants de thèse, Thierry Baron et Pascal Gentile. Dans la synergie, et quelque fois l'opposition, Thierry m'aura permis de mieux comprendre les métiers de la recherche. Merci pour ces discussions et pour m'avoir laissé libre de faire mes propres choix. Si vous cherchez Pascal, vous le trouverez sûrement vers la CVD. Expérimentateur hors pair, ouvert d'esprit mais rigoureux dans la technique, Pascal aura été une source de motivation inépuisable durant ces trois années passées au laboratoire. Merci pour tous ces encouragements, dans les moments les plus difficiles comme dans les autres, pour tous ces moments de travail en équipe sur la CVD et pour m'avoir montré qu'un optimisme mesuré vaut tout aussi bien qu'un pessimisme pragmatique.

En plus de mes encadrants directs, je tiens à remercier (dans le désordre) les autres personnes du laboratoire, Nicolas Pauc (pour avoir fabriqué le substrat du plus beau logo en nanofils du CEA); Vincent Calvo (pour son approche zen et sa philosophie non-violente de la recherche), Eric Delamadeleine (pour sa technicité hors pair et toutes les "petites pièces"); Pierre Noé, Emmanuel Picard et Thomas Charvolin (pour m'avoir fait découvrir des pans entiers de la culture des tricycles à deux roues); Denis Buttard et Emmanuel Hadji (pour m'avoir fait confiance sur les capacités incroyables des nanofils à utiliser les crédits du laboratoire); Carmelo Castagna et Cécile Blanc (pour leur efficacité redoutable dans la résolution des problèmes administratifs); Pierre Ferret (pour m'avoir laissé accéder à la CVD même dans les moments difficiles); Noel Magnéa (pour son expertise, ses encouragements et ses conseils avisés).

Merci aussi aux thésards, stagiaires et autres "intermittents de la recherche", Olivier Demichel (pour tous les moments partagés dans le bureau B137), Kevin Foubert (pour m'avoir mis au défi de soutenir ma thèse avant lui), Marlène Petit (pour sa présence féminine bienvenue dans ce monde de brutes), J.B. Jager (pour sa bonne humeur et ses T-shirts), Thomas David (pour sa présence en salle chimie), Quentin Benoît à la Guillaume (pour sa relecture caféinée de mon manuscrit), Clément Porret (pour son soutien mental au 10.05). Sans oublier tous les autres, avec qui j'ai pu partager l'importance de LaTeX ou la suprématie des nanofils de silicium dans la recherche mondiale.

Ces remerciements vont aussi à mes parents, mon frère, ma belle-soeur et mes beaux-parents, à qui je peux expliquer dans le détail "à quoi servent les nanofils de silicium". J'accomplis maintenant cette tâche en duo car Elodie Salager (Oehler depuis 2009) est maintenant une experte à la pointe des problèmes de croissance des nanofils, suite aux trop nombreuses fois où j'ai ramené l'intégralité du réacteur CVD dans notre appartement. Merci pour ton soutien sans faille, ta douceur de tous les jours, ta patience et ta confiance en moi.





# Introduction générale

Depuis leur découverte dans les années 1960, les nanofils sont passés du rang de curiosité scientifique à celui de nano-objet prometteur pour la fabrication de capteurs, transistors ou d'électrodes de batterie haute performance.

Dans cette étude sur la "*compréhension des mécanismes de croissance associés à l'obtention de nanofils de silicium*" nous nous attachons tout d'abord à décrire les propriétés du silicium en général, puis celles des nanofils en particulier (chapitre 1).

Il est important de disposer de références, pour l'évaluation des propriétés des nanofils comme pour la détermination des étapes limitantes de leur mécanisme de croissance. Le chapitre 2 propose de prendre comme référence la croissance des films minces de silicium. Ces derniers servent tout d'abord d'exemples, illustrant le procédé de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD), avant d'arbitrer les importances relatives des différentes étapes de la croissance des fils.

Le chapitre 3 relève alors les points caractéristiques du mécanisme de croissance des fils et interprète les différences fondamentales entre la croissance des films minces et des nanofils de silicium.

Assez rapidement, une distinction entre nanofils de petit et gros diamètre apparaît dans les échantillons. Le chapitre 4 étudie donc plus particulièrement les conditions de stabilité de la croissance des fils selon leur diamètre et milieu réactionnel (gaz chloré ou hydrogène). On voit alors apparaître plusieurs types d'influence sur la croissance des fils de silicium.

Le chapitre 5 reprend cette grille de lecture particulière et l'étend à d'autres caractéristiques du fil, comme la structuration de la surface latérale. On peut alors juger du caractère universel de l'analyse proposée.

# Liste des abréviations et mots d'origine étrangère

**Wafer** (de silicium) : Substrat de silicium pur, d'épaisseur contrôlée<sup>1</sup> poli suivant une direction cristalline déterminée. Pour le silicium, l'orientation classique est  $\langle 100 \rangle$  (direction de la normale à la surface). Il existe cependant d'autres axes de découpe, comme l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Ce dernier type de wafer (Si[111]) est le principal substrat utilisé dans cette étude.

**CVD** : 'Chemical Vapour Deposition', *Dépôt chimique en phase vapeur*. Technique de dépôt de matériau illustrée au chapitre 2.

**SEM** : 'Scanning Electron Microscopy', *Microscopie Electronique à Balayage*. Technique d'observation basée sur le balayage d'un faisceau d'électron sur un échantillon. Limite usuelle de résolution 2-5 nm. (Zeiss Ultra 55)

**TEM** : 'Transmission Electron Microscopy', *Microscopie Electronique à Transmission*. Technique d'observation basée sur l'influence d'un matériau sur un faisceau d'électron le traversant (diffraction).

**HR-TEM** : 'High Resolution Transmission Electron Microscopy', *Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution*. Mode d'imagerie permettant d'atteindre la résolution atomique lors de l'observation d'échantillons par TEM.

**STEM** : 'Scanning Transmission Electron Microscopy'. Technique particulière d'observation par microscopie électronique à transmission, durant laquelle l'échantillon est balayé par un faisceau d'électron.

**EDX** : 'Energy Dispersive X-ray (spectroscopy)'. Technique d'analyse des matériaux basée sur la spectroscopie des rayons X émis lors des observations SEM/STEM.

**SCCM** : 'Standard Cubic Centimetre per Minute', unité de flux volumique ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) dans les conditions standards de température et de pression, utilisée pour la mesure des flux en CVD. Le flux volumique dans les conditions standards est équivalent à un flux molaire.

**SLPM** : 'Standard Litre per Minute', multiple de l'unité 'scm'. 1 slpm = 1000 scm.

---

1. Epaisseur 0.425 mm pour un wafer de 100 mm de diamètre.  
Tailles classiques des wafers de Si sur [http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer\\_\(electronics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_(electronics))

# Chapitre 1

## Etat de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Le silicium : matériau du XXI<sup>ème</sup> siècle . . . . .</b>	<b>3</b>
1.1.1	Généralités . . . . .	4
1.1.2	Fabrication . . . . .	4
1.1.3	Structure du silicium . . . . .	6
<b>1.2</b>	<b>Les nanofils : matériaux du XXI<sup>ème</sup> siècle ? . . . . .</b>	<b>8</b>
1.2.1	Historique des nanofils de silicium . . . . .	8
1.2.2	"Bottom-up" vs "Top-down" . . . . .	10
1.2.3	Intérêt de la structure en nanofil . . . . .	11
<b>1.3</b>	<b>Problèmes et motivations . . . . .</b>	<b>14</b>

---

Le silicium et son cousin le carbone sont sans conteste les éléments chimiques les plus marquants du XX<sup>ème</sup> siècle. L'un aura porté l'utilisation des polymères et des plastiques et l'autre aura permis l'avènement de l'électronique et de l'informatique, chaque processeur intégrant des millions de transistors à base de silicium.

---

### 1.1. Le silicium : matériau du XX<sup>ème</sup> siècle

Le silicium cristallin a été isolé en 1854 par Henri-Etienne Sainte-Claire Deville[1]. La maîtrise de sa fabrication à partir de la silice n'a été démontrée que 40 ans plus tard par Henri Moissan[1] (1895).

Ce procédé, toujours à la base la production industrielle du silicium, est maintenant complété par des étapes de purification et de recristallisation mises en place au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle (procédé '*Czochralski*' vers 1918[2], application au silicium et au germanium dans les années 1950 par le laboratoire Bell[3]).

Le silicium cristallin, tel qu'il est utilisé dans l'industrie micro-électronique n'a donc pas plus de 60 ans.

### 1.1.1 Généralités

En dépit de son isolement tardif, le silicium est un des matériaux le plus abondant sur Terre. La couche terrestre est en effet constituée de plus de 24% de silicium[4]. On trouve le silicium dans des minerais divers (silicates) ou à l'état oxydé (silice,  $\text{SiO}_2$ ).

La structure électronique externe de l'atome de silicium est  $3s^23p^2$  pour un noyau constitué de 14 protons ( ${}_{14}\text{Si}$ ). Le silicium est donc placé en dessous du carbone dans la classification périodique et peut créer 4 liaisons covalentes.

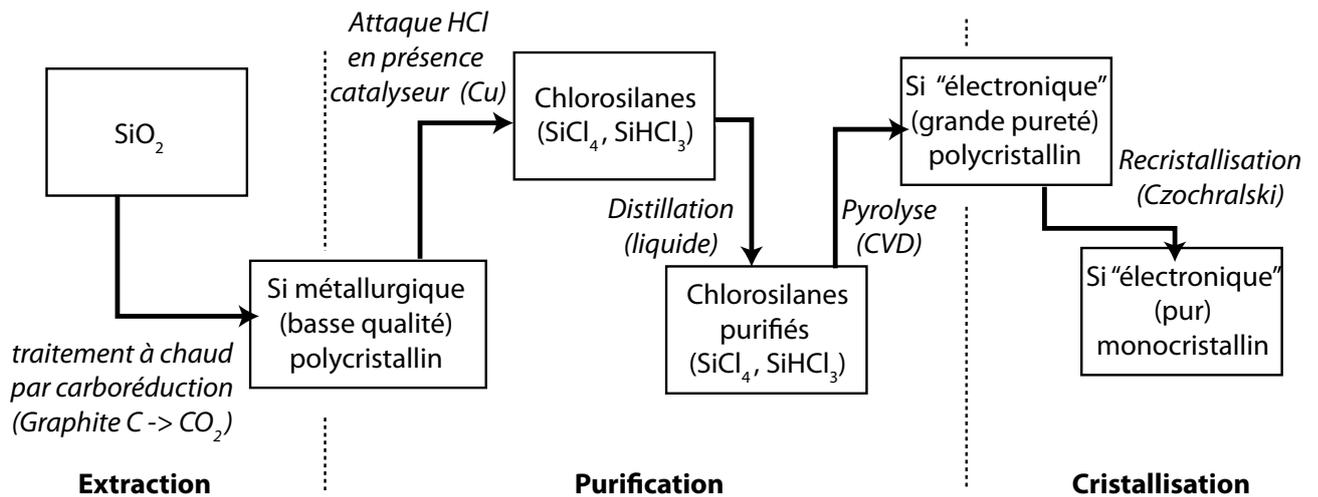
					hélium 2 He 4,002602	
bore 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994	fluor 9 F 18,9984032	néon 10 Ne 20,1797	
aluminium 13 Al 26,9815386	<b>silicium 14 Si 28,0855</b>	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,066	chlore 17 Cl 35,4527	argon 18 Ar 39,948	
zinc 30 Zn 65,39	gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160	sélénium 34 Se 78,96	brome 35 Br 79,904	krypton 36 Kr 83,80
cadmium 48 Cd 112,411	indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60	iode 53 I 126,90447	xénon 54 Xe 131,29

FIGURE 1.1 – Extrait de la classification périodique, modifiée à partir de [4].

### 1.1.2 Fabrication

Le matériau silicium (au degré d'oxydation 0) n'existe pas à l'état naturel, il faut donc le fabriquer. Pour les applications électroniques, il est important que le silicium utilisé soit de grande pureté (et le plus souvent monocristallin).

La figure 1.2 présente dans les grandes lignes le procédé de fabrication du silicium monocristallin à partir de la silice.



**FIGURE 1.2** – Représentation du procédé de transformation de la silice en silicium monocristallin.

On distingue trois grandes étapes :

- la silice  $\text{SiO}_2$ , forme oxydée du silicium, est tout d'abord réduite en Si (degré d'oxydation 0). Le silicium ainsi obtenu contient de nombreuses impuretés (métaux, carbone) est appelé *silicium métallurgique*.
- Ce silicium *métallurgique* est alors purifié. La méthode usuelle de purification passe par la distillation des chlorosilanes<sup>1</sup>. On transforme donc le silicium en chlorosilanes, qui sont ensuite purifiés et retransformés en silicium. On obtient alors un silicium presque pur, de qualité *électronique*, mais sous une forme polycristalline.
- Ce silicium polycristallin est alors recristallisé à partir d'un bain fondu de silicium pour obtenir un monocristal selon le procédé '*Czochralski*' (l'étape de recristallisation participe aussi au processus de purification).

Seyfert[1] dresse un historique intéressant de la production des chlorosilanes à partir du silicium. On remarque que le procédé de "Chemical Vapour Deposition" (CVD), explicité au chapitre 2, intervient directement dans la fabrication des wafers de silicium, durant l'étape de 'pyrolyse'.

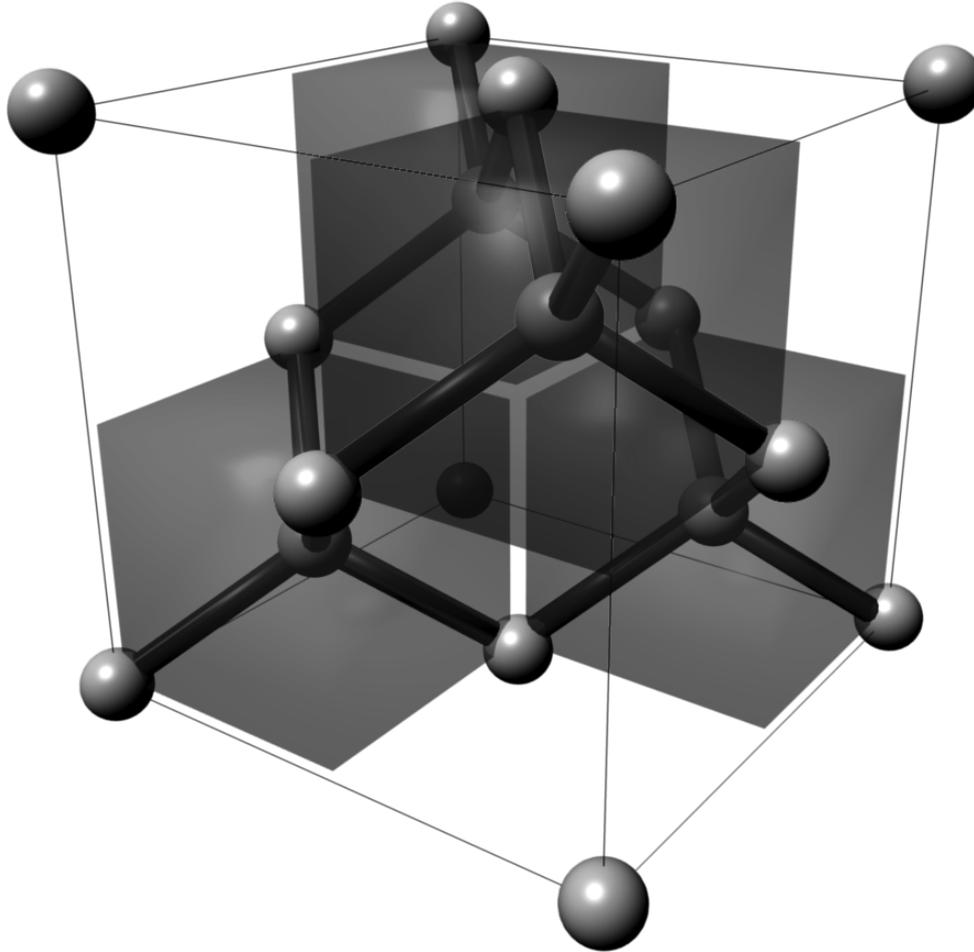
De même, des catalyseurs métalliques (en particulier le cuivre) sont couramment utilisés pour favoriser la formation des chlorosilanes. L'utilisation de ces mêmes catalyseurs pour la réaction inverse, lors de la synthèse des nanofils (chapitre 3), n'est donc pas surprenante.

1. La plupart des chlorosilanes sont des liquides dans les conditions usuelles de pression et de température

### 1.1.3 Structure du silicium

#### *a. Structure cristalline*

Le silicium est un matériau cristallin. Dans sa forme la plus courante, il cristallise dans une symétrie de type 'cubique face centrée', notée  $Fd\bar{3}m$  ("cubique diamant").



**FIGURE 1.3** – Structure de la maille cristalline cubique du silicium ( $Fd\bar{3}m$ ). Les sites tétraédriques occupés sont représentés par des cubes rouges.

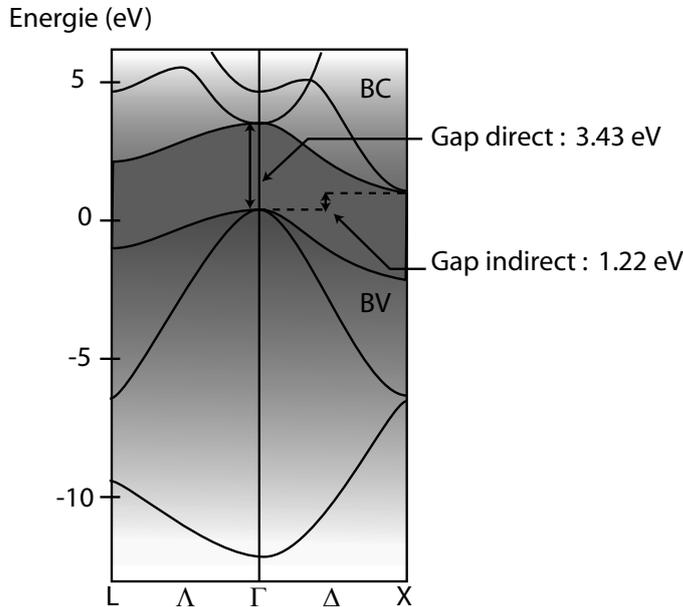
La coordinance quatre du silicium apparaît clairement dans la structure de la maille cristalline. En plus des atomes au sommet et au centre des faces, 4 sites tétraédriques sont occupés sur les 8 disponibles.

Le paramètre de la maille est de  $5.431 \text{ \AA}$  [5, 6] dans les conditions standards de température et de pression. Avec 8 atomes de Si par maille, on peut alors calculer la densité du silicium cubique,  $4.994 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$ .

En introduisant la masse molaire du silicium, on peut alors retrouver la masse volumique du silicium cubique,  $2.39 \text{ g/cm}^3$ .

## b. Structure électronique

Le silicium cristallin est un matériau semiconducteur. La figure 1.4 présente le diagramme de bande du silicium en fonction du vecteur d'onde.



**FIGURE 1.4** – Diagramme de bande du silicium, adapté de [7].

Le diagramme de bande du silicium est celui d'un semi-conducteur à gap indirect. Le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) ne sont pas alignés par rapport au vecteur d'onde. Le passage d'un électron d'une bande à l'autre nécessite donc l'émission d'un phonon.

Le gap indirect du silicium est de 1.22 eV et le gap direct de 3.43 eV[7]. Du fait de la faiblesse de l'énergie thermique ( $kT \simeq 25$  meV à 300 K), le silicium pur présente à l'ambiante une très mauvaise conductivité électrique.

La structure électronique du silicium est modulable par dopage en introduisant des impuretés dans le cristal. Le dopage type P est réalisé en introduisant des éléments de la colonne précédente de la classification périodique (figure 1.1) principalement le bore (et plus rarement l'aluminium). Ces éléments présentent un électron de moins et introduisent des trous dans la bande de valence.

Inversement, le dopage type N est réalisé par l'introduction d'éléments de la colonne suivante (1 électron supplémentaire). Dans la pratique le phosphore est l'élément le plus utilisé, suivi par l'arsenic.

La forte abondance naturelle du silicium, ainsi que la formation d'un oxyde stable ( $\text{SiO}_2$ ), sont à la base de l'hégémonie du silicium pour toutes les applications électroniques à base de transistors. La silice ( $\text{SiO}_2$ ) présente en effet de bonnes caractéristiques d'isolant électrique et constitue une barrière de diffusion très efficace.

Le silicium présente en outre d'autres avantages, comme la stabilité temporelle des deux types de dopage, P et N.

Depuis le premier transistor en silicium en 1954 (Texas Instrument) jusqu'aux processeurs actuels, le silicium cumule plus de 60 ans de recherche. Les wafers de silicium sont sans doute un des matériaux le mieux maîtrisés au monde (épaisseur, polissage, rugosité, orientation cristalline, dopage, épaisseur d'oxyde ...).

## 1.2. Les nanofils, matériaux du XXI<sup>ème</sup> siècle ?

De manière parallèle, la recherche travaille sur les propriétés de la matière lorsque la taille des systèmes physiques est réduite à quelques nanomètres. Depuis la découverte des nanotubes de carbone en 1991<sup>2</sup> par Ijima[9] ou celle des boîtes quantiques dans les années 1980, il apparaît clairement que la réduction d'une dimension spatiale à l'échelle de quelques nanomètres peut changer considérablement les propriétés de la matière. Le même matériau, sous la forme macroscopique ou d'un nano-objet présente donc des propriétés physiques distinctes (électroniques, mécaniques. . .).

Il existe 3 classes de nano-objets, classées ici selon le nombre de dimensions spatiales confinées :

- les boîtes quantiques, confinement dans les 3 dimensions spatiales
- les nanofils ou les nanotubes, confinement dans 2 dimension (rayon)
- les films minces, confinement dans 1 dimension (hauteur) et 2 dimensions libres

*Remarque : bien que les nanofils et les nanotubes soient regroupés ici dans la même catégorie, la nature du confinement est différente entre ces deux types de nano-objets. Les nanofils sont des colonnes solides "pleines", d'un diamètre nanoscopique, alors que les nanotubes sont des enveloppes enroulées sur elles-mêmes formant un tube "creux".*

### 1.2.1 Historique des nanofils de silicium

#### *a. Genèse*

Les "fils" de silicium ont tout d'abord été dénommés sous le terme de '*whiskers*'<sup>3</sup> lors de leur première observation par Wagner et al[10] en 1964. Ces derniers montrent qu'il est possible de réaliser la croissance de fils de silicium d'un diamètre réduit (moins de  $1\mu\text{m}$ ) à partir d'impuretés métalliques catalysant la décomposition d'un précurseur gazeux du silicium.

Durant les années 1964-65, Wagner et al. publient d'autres articles[11, 12] et posent les bases du mécanisme de croissance catalysé des '*whiskers*', nommé pour l'occasion '*Vapour-Liquid-Solid*', VLS (cf. chapitre 3). Les structures obtenues à l'époque sont alors trop larges pour mériter l'appellation de "nanofils" mais leur mode de croissance ne diffère en rien de celui des nanofils actuels.

On retrouve trace des '*whiskers*' en 1971 dans une étude Boostma et Gassen[13] sur les conditions de leur croissance. Ces derniers étudient les variations de la vitesse de croissance afin d'identifier les étapes limitantes du mécanisme de croissance. Ce type d'analyse est toujours pertinent et les chapitres 3 et 4 proposent des raisonnements similaires, appliqués aux fils obtenus dans notre réacteur.

En 1975, Givargizov et al.[14] ramène le sujet sur le devant de la scène. Des outils thermodynamiques sont alors introduits pour expliquer certaines limitations de la croissance des fils. Ces

---

2. Il s'agit ici des nanotubes simple feuillet (SWNT). La paternité des nanotubes multi-feuillets est plus complexe[8].

3. 'moustache' ou 'cil vibratile'

conditions seront discutées plus en détail dans le chapitre 4. Givargizov sera à l'origine de plusieurs papiers sur la croissance[14, 15] et ce jusqu'en 1993[16]. Dans ce dernier papier, il aborde la croissance à partir de substrat organisé et une application des 'whiskers' à la fabrication de pointes pour l'émission de champs.

Jusqu'alors, le diamètre des 'whiskers' reste d'une taille supérieure à 100 nm. En 1997, Westwater et al[17] réalisent la croissance de nanofils de silicium à partir du silane ( $\text{SiH}_4$ ) et observent des fils d'un diamètre de 10nm environ. Le terme de 'nanowire' est alors employé pour décrire les objets obtenus.

*Remarque : les nanofils ne se limitent pas aux seuls nanofils de silicium (ou germanium). La littérature montre des exemples très avancés de réalisations contrôlées de 'nanowhiskers' semi-conducteurs de type III/V dès les années 1992-93[18, 19].*

### b. Expansion

A partir des années 1997-98, les travaux de Lieber et Morales[20] entraînent une véritable explosion de la littérature. La figure 1.5, extraite de la revue de Yang et al.[21], montre le caractère exponentiel du nombre d'article traitant des nanofils.

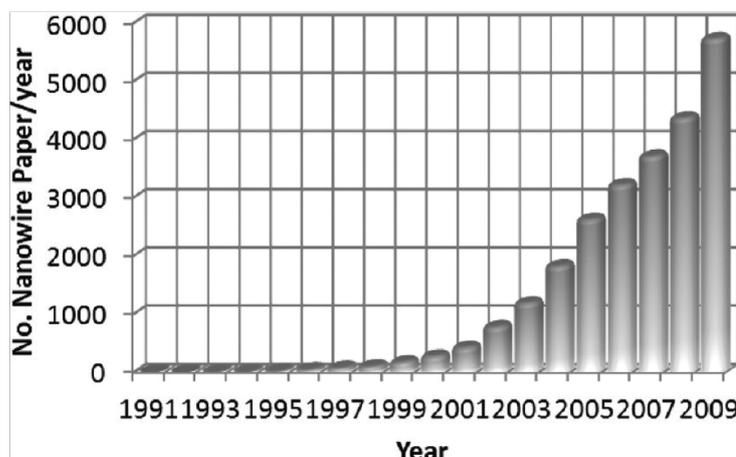


FIGURE 1. Increase in the number of publications on nanowire-related topics from year 1991–2009 (Source, ISI; keyword, nanowires).

**FIGURE 1.5** – Progression exponentielle du nombre d'articles traitant des nanofils par an. Extrait de [21].

Il devient alors difficile de faire un suivi précis de la littérature. Plusieurs groupes de recherche se spécialisent dans ce domaine, en particulier les groupes de Lieber (Harvard)[20, 22, 23, 24], P. Yang (Berkeley)[21, 25], Samuelson (Lund)[26], Atwater (Caltech)[27, 28] ou Gösele (Max Planck Institute)[29, 30].

## 1.2.2 "Bottom-up" vs "Top-down"

### a. Positionnement des techniques

Poussée par la perspective de fabriquer le plus de transistors possible sur la même surface de silicium, l'industrie de la micro-électronique a poussé les techniques de fabrication par lithographie jusqu'à des résolutions inférieures à 32 nm (et bientôt 22 nm)[31].

Dans ces conditions, la synthèse de nanofils peut être réalisée de deux manières :

- approche "Top-down", en sélectionnant les zones de matière à éliminer (procédé de lithographie et d'attaque chimique/plasma)
- approche "Bottom-Up", en localisant l'apport de matière afin de créer les nanofils (mécanisme de croissance catalysée, voir chapitre 3).

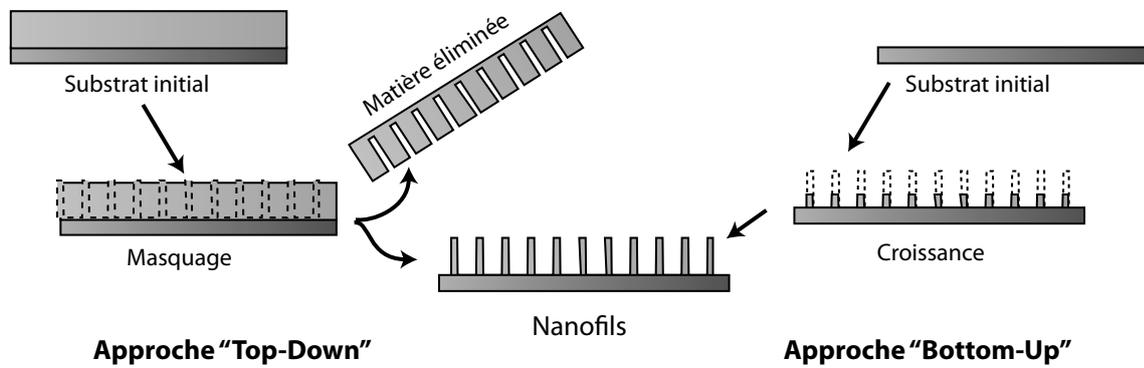


FIGURE 1.6 – Approches "Top-Down" et "Bottom-Up" pour la synthèse des nanofils.

Chacune des méthodes présente certains avantages et inconvénients.

L'approche "Top-down" présente usuellement un problème de résolution pour les petites dimensions mais permet le positionnement précis et individuel de chaque nanofil.

L'approche "Bottom-up" réalise plus simplement la croissance de nanofils de petit diamètre mais le contrôle de la position des fils est difficile.

Chacune des approches peut donc bénéficier des avantages de l'autre. La compétition "Top-down/Bottom Up" cède donc souvent le pas à une approche mixte.

### b. "Loi" de Moore

La recherche du maximum de transistors intégrables par plaque de silicium est souvent représentée sous la forme de la "loi" de Moore[32], qui veut que "*le nombre de transistors par puce double tous les 2 ans*"<sup>4</sup>. Cette observation empirique montre l'incroyable effort technologique déployé durant les trente dernières années pour maximiser le rendement (et les profits issus) de chaque cm<sup>2</sup> d'un wafer de silicium.

De ce point de vue, on peut alors considérer le gain en fréquence des processeurs durant cette période comme une simple conséquence (bénéfique) issue de cette démarche de rentabilisation de la surface disponible.

4. La durée initiale était de 1 an en 1965 mais Moore a réévalué son estimation à 2 ans en 1975.

Cette lecture quelque peu biaisée de l'évolution des processeurs est cependant corroborée par l'étude de la taille des wafers de silicium. En augmentation constante (2 pouces, 100 mm, 200 mm, 300 mm), le diamètre des wafers augmente afin de maximiser le nombre de puces (rectangulaires) positionnables sur un wafer (circulaire). Cette maximisation du rendement a été mise en place par des ténors de l'industrie micro-électronique, malgré des problèmes technologiques importants (homogénéité) et des coûts de développement astronomiques (remplacement de tous les appareils de fabrication).

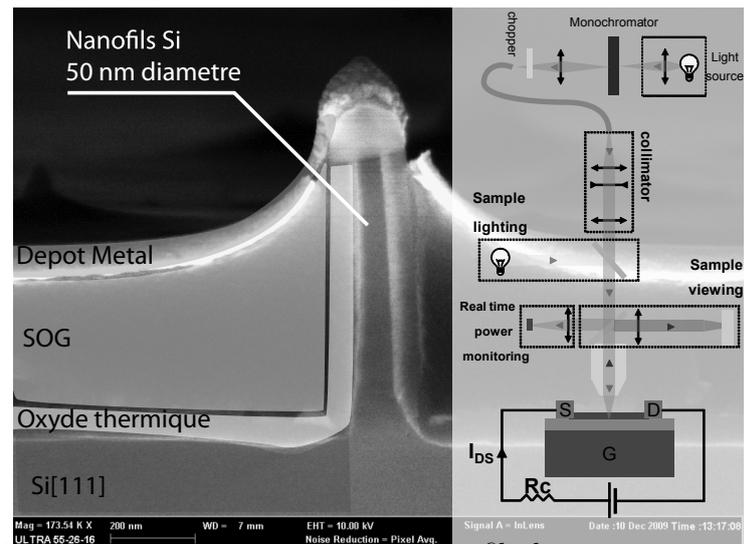
La même "loi" de Moore est souvent utilisée pour justifier de l'intérêt des techniques "bottom-up" (croissance) comme solutions alternatives à la lithographie pour des tailles de motif très petites (<10 nm). Les paragraphes suivants réfutent cet argument unique et montrent que les possibilités des nanofils ne se limitent pas seulement à la réalisation de transistors.

### 1.2.3 Intérêt de la structure en nanofil

#### *a. Transistors pour la microélectronique - Dimension latérale*

En 2006 Goldberger et al.[33] et Schmidt et al.[34] montrent indépendamment les premières intégrations de nanofils de silicium pour l'application des 'transistors à effet de champs' dans la géométrie verticale.

Cette géométrie est plus propice à l'utilisation des nanofils que la géométrie plane ('back gate'[35]), car elle permet l'utilisation de grilles 'enrobantes' qui minimisent les effets des perturbations.



**FIGURE 1.7** – Exemple d'intégration d'un nanofil dans la dimension verticale. Pauc/Oehler/Gentile CEA-INAC 2010 (travail en cours).

Comme indiqué dans la partie précédente, le principal intérêt des nanofils pour les applications de type 'transistor' est la réduction du 'canal' de conduction électronique au simple volume du nanofil.

#### *b. Capteurs moléculaires - Surface développée*

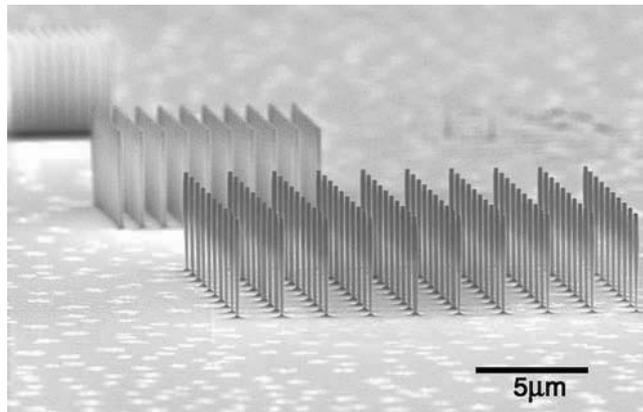
Les capteurs de molécules à base de nanofils[22] exploitent pour la plupart la même géométrie et les mêmes effets que les transistors à effet de champs. L'action de la grille est remplacée par celle de l'environnement (molécules de gaz, protéines, espèces chimiques chargées...) qui modifie la surface du fil (présence de charge, changement de la constante diélectrique...).

Du fait de la faible dimension latérale des fils, la fonction d'onde électronique est très sensible à l'environnement extérieur. Cette sensibilité, couplée à la grande surface latérale des nanofils, permet à des variations minimales de l'environnement de changer significativement la conduction électrique des fils.

### c. Capteurs optiques - Défauts de surface

La surface latérale est souvent le siège de nombreux défauts. Des techniques de passivation[36] (oxydation de la surface latérale des fils) sont le plus souvent nécessaires pour obtenir des densités de défauts électroniques acceptables.

Zhang et al.[37] abordent cependant le problème dans le sens inverse et exploitent cette densité de défauts très importante pour transformer les nanofils en capteurs infrarouges performants. Ces capteurs, fonctionnant à température ambiante sur un spectre large, exploitent directement l'ionisation des défauts de surface pour changer la conduction des fils ('photo-transistors').



**FIGURE 1.8** – Nanofils de silicium, approche 'Top-Down' (gravure), pour la réalisation de capteurs infrarouges. Extrait de Zhang et al.[37].

### d. Photocatalyse - Défaut de surface

De la même manière que pour les capteurs infrarouges, on peut exploiter la sensibilité des nanofils de silicium à l'éclairement pour fabriquer des photocatalyseurs robustes et efficaces sur une large gamme de longueurs d'onde. Qu et al.[38] réalisent ainsi la synthèse de photocatalyseurs à base de nanofils de silicium terminés par des métaux différents.



**FIGURE 1.9** – Utilisation des nanofils de silicium pour la réalisation de photocatalyseurs à spectre large. Extrait de Qu et al.[38].

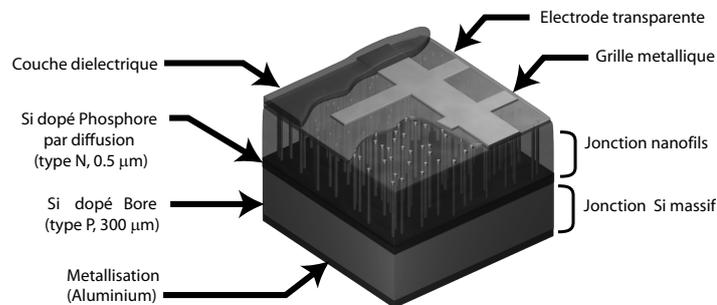
*e. Cellules solaire - Forme/Taille*

Toujours dans le domaine de la photo-génération de paires électrons-trous, une application possible des nanofils est la réalisation de cellules solaires[24, 39].

Le terme de 'nano'-fil est quelque fois abusif au vu des dimensions latérales des dispositifs[28]. Dans sa version la plus répandue, le principe de l'utilisation des nanofils est la réalisation une jonction PN (ou P-i-N) dans la dimension latérale. Cette géométrie maximise la collection des porteurs et minimise les longueurs de diffusion[40].

Si le diamètre des fils est suffisamment faible ( $d < 10$  nm), le confinement quantique tend à faire augmenter le gap du silicium. Cet effet peut être exploité pour réalisation de cellules photovoltaïques 'tandem', comprenant deux étages de collection : un premier étage de collection à base de silicium standard et un étage de collection supplémentaire à base de nanofils de silicium.

La présence de ces deux étages de collection permet de maximiser l'intervalle spectral utilisable pour la génération du photo-courant.



**FIGURE 1.10** – Schéma de principe d'une cellule tandem à base de nanofils de silicium. ANR Duosil 2007-2010 (INL, CEA-INAC, CEA-LETI, CEA-LITEN, CNRS).

*f. Batterie - Relaxation de la contrainte*

Dans le domaine des 'énergies renouvelables', les nanofils de silicium sont aussi associés aux batteries<sup>5</sup> lithium-ion[41, 42]. Le silicium est en effet une électrode intéressante pour ce type de batterie car il permet d'absorber une grande quantité de lithium. Cependant les contraintes mécaniques associées sont importantes et les électrodes standards se décomposent progressivement, entraînant une chute importante du rendement.

Les nanofils permettent ici une meilleure tenue mécanique tout en conservant les propriétés avantageuses du silicium macroscopique. La présence d'une grande surface latérale permet une relaxation efficace de la contrainte et permet aux nanofils de mieux accommoder les contraintes mécaniques des cycles d'incorporation et d'extraction du lithium.

*Remarque : cet effet de relaxation est aussi utilisable pour la réalisation de jonction entre des matériaux de paramètres de maille différents, hors des limites de stabilité imposées par la géométrie planaire.*

5. Les énergies solaire ou éolienne étant intermittentes, il est nécessaire de disposer d'un moyen de stockage, qui prend souvent la forme d'une batterie.

*g. Thermoélectricité - Découplage*

Une autre application potentielle des nanofils est leur intégration dans des dispositifs thermoélectriques[21]. Cette application des nanofils de silicium a été suggérée en 2008 par Hochbaum et al.[25] et se base sur l'idée du découplage entre les phonons et les électrons dans la géométrie particulière des nanofils.

Les caractéristiques d'un bon matériau thermoélectrique sont d'être un mauvais conducteur de phonon (échange de chaleur par vibration du réseau) et un bon conducteur électrique. De cette manière la thermalisation est réalisée principalement par un déplacement d'électron et la génération d'un courant électrique. Dans les matériaux classiques, les variations des phonons et des électrons sont liées, ce qui limite l'application du principe précédent au meilleur compromis possible entre mauvaise conduction des phonons et bonne conduction des électrons. Pour les nanofils, les variations sont découplées et certains paramètres, comme la rugosité de surface, sont ressentis différemment par les phonons ou les électrons.

---

### 1.3. Problèmes et motivations

L'étude des nanofils se positionne à la convergence d'un intérêt scientifique, sur les modifications des propriétés physiques à l'échelle du nanomètre, et de plusieurs intérêts technologiques (cellules solaires, capteurs, transistors...).

Un grand nombre de matériaux peut être mis sous la forme de nanofils. Dans le domaine des nanofils semi-conducteurs, le silicium se distingue pour deux raisons.

Les procédés standards de fabrication industrielle sont souvent basés sur des technologies compatibles avec le silicium. L'intégration de nano-objets en silicium dans la chaîne de fabrication peut être alors réalisée sans trop de modification du procédé existant.

Du point de vue scientifique, les propriétés du silicium macroscopique sont très bien déterminées. Elles constituent donc un ensemble de références très complet, qui facilite l'identification des effets dus à la géométrie particulière des nanofils.

Les techniques de fabrication des nanofils sont en progression constante, à l'image du nombre d'articles sur le sujet (figure 1.5 p.9). L'approche "bottom-up", retenue dans ce travail, ne fait pas exception et a beaucoup progressé durant la période 2007-2010. Cela est dû en particulier à une meilleure compréhension du mécanisme de croissance et de ses limitations.

Dans la suite de ce travail, on propose d'étudier en détail certains aspects de la croissance des nanofils de silicium. Afin de bien identifier les caractéristiques de la croissance des fils, il est intéressant de disposer d'une référence *in situ* (dans le réacteur), pour laquelle le mécanisme de croissance est bien maîtrisé.

Dans le cadre de cette étude, cette référence est fournie par la croissance des films minces de silicium. Le chapitre 2 est donc dédié à l'identification des éléments caractéristiques de ce type de structure. Les chapitres 3 et 4 utilisent alors ces informations pour mettre en évidence les particularités de la croissance des nanofils.

# Chapitre 2

## Croissance de films minces de silicium

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Les réacteurs CVD</b>	<b>16</b>
2.2.1	Généralités	16
2.2.2	Epigress : Cold Wall LP-CVD	19
2.2.3	EasyWire : Hot Wall LP-CVD	21
2.2.4	Paramètres de contrôle du dépôt CVD	24
2.2.5	Physique du réacteur	27
<b>2.3</b>	<b>Dépôt de films minces</b>	<b>32</b>
2.3.1	Modélisation d'un dépôt CVD	32
2.3.2	Décomposition du silane	34
<b>2.4</b>	<b>Application aux films de Si déposés à partir de SiH<sub>4</sub></b>	<b>35</b>
2.4.1	Réaction en phase gaz	35
2.4.2	Réactions de surface	36
2.4.3	Régime haute température (Diffusion phase gaz)	37
2.4.4	Régime basse température (Influence de la surface)	38
2.4.5	Expression générique de la dépendance en vitesse	39
<b>2.5</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>40</b>
2.5.1	Protocole expérimental et échantillon	40
2.5.2	Influence de la température	42
2.5.3	Influence de la pression d'hydrogène	44
2.5.4	Influence de la pression de silane	44
2.5.5	Evaluation de la constante A	46
2.5.6	Conclusion sur la vitesse de croissance	47
<b>2.6</b>	<b>Conclusion sur la croissance des films minces</b>	<b>47</b>

---

## 2.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude sur la croissance des nanofils de silicium, l'aspect expérimental peut prendre plusieurs significations :

1. "L'installation" : la mise en place d'un nouveau réacteur de croissance.
2. "La calibration du réacteur" : la détermination des conditions expérimentales adaptées à la croissance des fils et le développement des séquences standards de dépôt.
3. "L'affinement des paramètres de croissance" : la recherche d'effets nouveaux ou de régimes de croissance particuliers.

On réalise souvent d'abord l'étapes ci-dessus dans l'ordre croissant, 'installation' puis 'calibration' et 'affinement'. Cependant le travail s'est effectué ici en sens inverse :

- J'ai tout d'abord travaillé sur un réacteur de "Dépôt Chimique en phase Vapeur" (CVD) fonctionnel : le réacteur '*Epigress*'. Durant cette période, j'ai étudié directement la croissance des fils et isolé des modes de croissance particuliers (**étape 3**).
- J'ai ensuite participé activement à l'installation d'un nouveau réacteur CVD, le réacteur '*EasyWire*', (**étape 1**). Dans un premier temps, je me suis particulièrement attaché au réarrangement des asservissements de sécurité 'hardware', afin de les adapter à notre environnement de travail.

J'ai ensuite développé et mis au point les procédés standards de dépôt sur ce nouveau réacteur. Cette étape s'est réalisée en deux temps. J'ai tout d'abord identifié les particularités physico-chimiques de ce réacteur (cf. annexe C.1 p.205). J'ai ensuite écrit les séquences de dépôt, en profitant des asservissements précédemment mis en place et des possibilités du logiciel de pilotage (mise en sécurité automatique, séquence de protection, limitation des plages accessibles, ...).

- A partir de ce procédé standardisé, j'ai finalement réalisé la 'calibration' du réacteur '*EasyWire*', pour les films minces et les nanofils de silicium (**étape 2**).

Les paragraphes ci-après présentent dans les grandes lignes le principe de fonctionnement d'un réacteur CVD et un exemple de calibration du réacteur.

Cette étape de calibration du réacteur par la croissance de film mince n'est pas anodine. Comme évoqué à la fin du chapitre 1, la croissance des films minces permet de bien comprendre le phénomène de croissance, ses limitations et ainsi d'apprécier les modifications qui mènent à la croissance des fils.

---

## 2.2. Les réacteurs CVD

### 2.2.1 Généralités

Le terme de 'Dépôt Chimique en phase Vapeur' est en fait la francisation du terme anglais '*Chemical Vapour Deposition*' (CVD). Ce dernier reflète mieux le principe de fonctionnement de cette technique.

### a. Principe

Le but de tout réacteur CVD est de déposer une couche de solide (*'Deposition'*) à partir des réactifs introduits sous la forme gazeuse (*'Vapour'*). La technique de CVD est caractérisée par l'existence d'une réaction chimique, qui produit le matériau final à partir de la transformation des réactifs introduits dans la phase gaz (*'Chemical Vapour'*).

Une traduction française plus appropriée serait donc *"Dépôt par réaction Chimique à partir de réactifs introduits sous la forme de Vapeur"*.

### b. Décomposition

Quelque soit le réactif de CVD utilisé, représenté ici sous la forme de  $XL_\alpha$ , avec L un ligand d'un type quelconque (cf. tableau 2.1), le but du dépôt est de réaliser la réaction suivante.

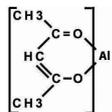


Cette "réaction chimique" est la réaction bilan de la décomposition du réactif  $XL_\alpha$ . Elle permet de déposer le composé X sur le substrat.

Chaque type de réactif, présente une chimie de décomposition différente. Dans le cadre restreint de cette étude sur la croissance des nanofils de silicium, on utilisera seulement le silane ( $SiH_4$ ) avec une extension aux chlorosilanes.

### c. Réactifs

Il existe un grand nombre de réactifs pour le dépôt de matériau par CVD. Le tableau suivant propose un classement des grandes familles de précurseurs suivant le type de "ligand" qui stabilise le composé à déposer.

Hydrogène		Chlore	Organique		Oxydant
Simple	Polymère		Alcane	Cetone/Amine	
$SiH_4$	$Si_2H_6$	$SiH_2Cl_2$	$Al(CH_3)_3$		$O_2$
$GeH_4$	$Ge_2H_6$	$SiCl_4$	$Zn(C_2H_5)_2$		$N_2O$
$PH_3$	$B_2H_6$	$BCl_3$			$H_2O$

**TABLE 2.1** – Exemple de précurseurs classiquement utilisés en CVD classés selon la nature des ligands

On distingue premièrement la famille des précurseurs hydrogénés. Dans le cas du dépôt de silicium (Si) ou de germanium (Ge), ce type de réactif est tout simplement de l'atome du matériau déposé (Si ou Ge) pour lequel tous les électrons de la couche externe sont appariés avec des atomes d'hydrogène. On obtient le silane  $SiH_4$  pour le silicium, le germane  $GeH_4$  pour le germanium ou la phosphine  $PH_3$  pour le phosphore.

La famille des précurseurs simples (*'monomère'*) peut être étendue en associant plusieurs monomères. Ces composés "polymères" sont le plus souvent constitués de deux éléments (*'dimè-*

re'), pour des raisons de stabilité. Le (mono)silane  $\text{SiH}_4$  peut ainsi être remplacé par le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (ou même le trisilane  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ). Dans certains cas, le monomère est instable et seul le dimère peut être stocké, comme le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  par exemple.

Il est aussi possible de remplacer tout ou partie des atomes d'hydrogène par des atomes de chlore. De manière générale il s'agit des éléments de la colonne des halogènes (F, Cl, I, Br, figure 1.1 p.4), mais les composés à base de chlore (Cl) sont les plus représentés en CVD. Pour le silicium on trouve principalement le tetrachlorosilane  $\text{SiCl}_4$  ou de dichlorosilane  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Les éléments peuvent aussi être stabilisés avec des alcanes (groupe méthyle  $\text{CH}_3$ , éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) ou d'autres groupes carbonés, par exemple de type aromatique (toluène, benzène). Cette pratique est courante pour les métaux de transition. Ce type de réactif est rassemblé dans la famille des organométalliques. Un des réactifs utilisés dans cette étude est le TriMéthylAluminium  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (TMA), un précurseur liquide de l'aluminium de la famille des organométalliques.

Il est aussi possible de stabiliser les éléments par complexation avec des groupements organiques (cétone, amine, ester, ...). Le tableau 2.1 propose un exemple du précurseur de l'aluminium, " l'acétylacétonate d'aluminium ",  $\text{Al} - \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$  (source STREM<sup>1</sup>).

Une dernière famille de précurseurs est le groupe des réactifs oxydants. L'oxygène  $\text{O}_2$  est un oxydant de premier choix mais il est très réactif, de même que la vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . On utilise donc souvent le protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ . Ces réactifs réagissant violemment avec le silicium (et de manière irréversible), ils ne seront peu ou pas abordés dans cette étude.

Suivant la nature des ligands et les conditions de température et de pression, ces réactifs peuvent être dans l'état gazeux, liquide ou solide. Dans le cas des phases condensées (liquide / solide), le dépôt se fait toujours à partir de la phase vapeur. On utilise alors un flux d'entraînement qui se charge à la pression de vapeur saturante du réactif dans une partie du réacteur (bulleur/zone préliminaire) et qui se décompose dans la zone active du réacteur.

De manière (très) approchée, la réactivité des précurseurs  $\mathcal{R}$  varie avec la température de la manière suivante :

$$\mathcal{R} \text{ Organométalliques} > \mathcal{R} \text{ Hydrogène (dimères)} > \mathcal{R} \text{ Hydrogène (monomères)} > \mathcal{R} \text{ Chlorés}$$

Pour un même élément, les précurseurs chlorés se décomposent généralement à une température plus haute que les réactifs hydrogénés simples, et ainsi de suite pour les dimères, puis pour les organométalliques. Cette variation de la réactivité trouve son origine dans la force de la liaison entre l'élément déposé et les ligands le stabilisant.

*Remarque : cette énumération succincte ne constitue en aucun cas une description exhaustive de l'ensemble des réactifs utilisés en CVD. Elle permet cependant de séparer les précurseurs suivant le type des ligands et la chimie de la décomposition. Il existe à coup sûr beaucoup d'exceptions aux principes généraux présentés ci-dessus.*

#### d. Types de réacteur

En plus du grand nombre de réactifs disponibles, il existe plusieurs déclinaisons de réacteur CVD. Tous accomplissent la même fonction mais dans des conditions de température, de pression et de chimie différentes.

---

1. STEM Chemical Inc, <http://www.strem.com>

On distingue tout d'abord :

- Les réacteurs CVD à haute pression ( $P > 1$  bar), '*High Pressure CVD*' (HP-CVD)
- Les réacteurs CVD à basse pression ( $P < 1$  bar), '*Low Pressure CVD*' (LP-CVD)

L'intérêt principal des réacteurs haute pression (HP-CVD) est la rapidité du dépôt. La pression partielle des réactifs est en effet proportionnelle à la quantité de réactif (en mole) dans le réacteur et le dépôt ainsi plus rapide. Cependant les réactions chimiques sont aussi moins contrôlables et possiblement moins homogènes. Les réacteurs à basse pression, LP-CVD, privilégient donc l'homogénéité et le contrôle du dépôt par rapport à sa rapidité[43].

Il est aussi possible d'utiliser un plasma pour effectuer une "pré-réaction" des réactifs. On parle alors de '*Plasma Enhanced CVD*', PE-CVD. Ce type de réacteur ne fonctionne qu'à pression réduite, condition nécessaire à la formation d'un plasma stable.

Dans la suite, on ne considère que des réacteurs de type LP-CVD (basse pression), sans plasma. Cependant, on peut encore isoler plusieurs sous-groupes au sein des réacteurs de type LP-CVD, selon la géométrie et le mode de chauffage retenu.

### 2.2.2 Epigress : Cold Wall LP-CVD

Dans un premier temps, on considère le réacteur 'Epigress', sur lequel j'ai commencé ma thèse. C'est réacteur horizontal dans lequel le flux de gaz est guidé à travers un tube en quartz depuis l'injecteur jusqu'à la pompe. La taille de tube assez imposante, diamètre  $\simeq 30$  cm pour environ 2 mètres de long, figure 2.1 (p.20).

Dans ce réacteur, figure 2.2, le chauffage de la zone active du réacteur est réalisé par induction à partir d'un champs RF et d'un "suscepteur" en graphite. Seule la zone autour du "suscepteur" est chaude, ce qui limite spatialement l'extension des réactions chimiques. La grande majorité du volume du tube en quartz est "froide", en particulier ses parois.

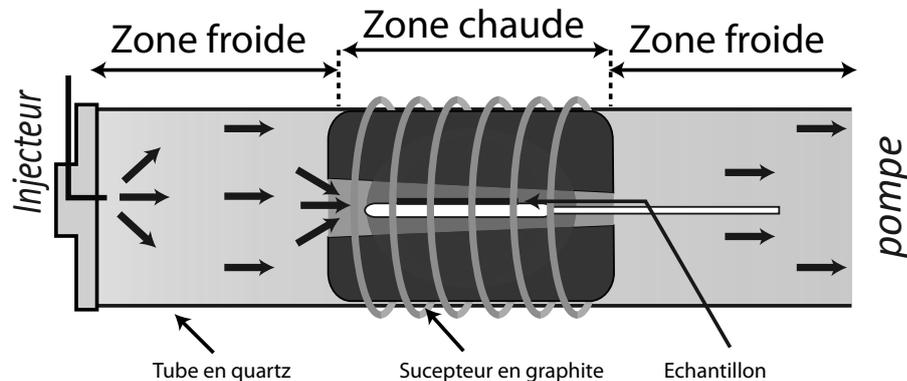


FIGURE 2.2 – Schéma du réacteur Epigress, "Cold Wall LP-CVD".

Cette caractéristique est à l'origine du nom de ce type de réacteur à parois froide : "Cold Wall LP-CVD". Dans ce type de réacteur, le dépôt de silicium n'est possible qu'autour de l'échantillon.

Le réacteur 'Epigress' présente certaines limitations, comme l'absence des gaz dopants classiques (phosphine, diborane), ce qui limite la fabrication des hétérostructures. Une ligne de gaz chloré (HCl) est cependant installée. Cette dernière a permis de réaliser les croissances  $\{\text{SiH}_4 + \text{HCl}\}$  présentés dans les chapitres 4 et 5.



**FIGURE 2.1** – Réacteur CVD Epigress, CEA-LETI/DOPT. Responsable Pierre Ferret.



**FIGURE 2.3** – Réacteur CVD EasyWire, CEA-INAC/SPMM. Responsable Pascal Gentile.

### 2.2.3 EasyWire : Hot Wall LP-CVD

Afin de remédier aux limitations du réacteur 'Epigress', un nouveau réacteur CVD a été installé. Ce nouveau réacteur est de type 'EasyWire 3000' et est commercialisé par la société 'FirstNano'<sup>2</sup>. Le réacteur 'EasyWire' est dédié à la synthèse des nanofils et permet la réalisation de nanostructures IV/IV, Si/SiGe/Ge (lignes SiH<sub>4</sub> et GeH<sub>4</sub>), le dopage des nanofils (gaz dopants PH<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec double dilution), tout en conservant des lignes de gaz chloré (HCl, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### a. Description

Le réacteur 'EasyWire', figure 2.3, est aussi un réacteur CVD horizontal à basse pression (LP-CVD). Le flux de gaz est dirigé à travers un tube en quartz, d'une taille plus petite que celui du réacteur Epigress (diamètre 13 cm, longueur 60 cm). Ces petites dimensions permettent la variation rapide des conditions de croissance, paramètre important lors de la réalisation d'hétérostructures.

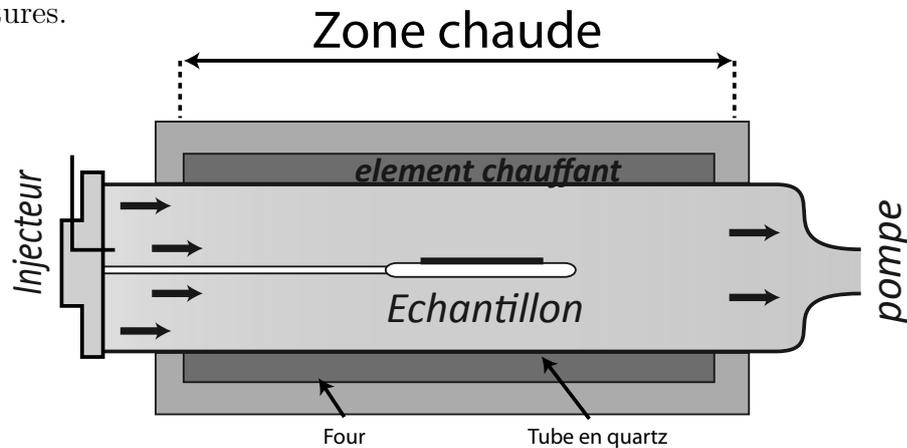


FIGURE 2.4 – Schéma du réacteur EasyWire, "Hot Wall LP-CVD".

Dans la version actuelle, schématisée à la figure 2.4, l'ensemble du tube est placé à l'intérieur d'un four résistif. La zone active du dépôt, zone des réactions chimiques, s'étend donc sur l'ensemble du tube, y compris ses parois.

On dénomme donc ce type de réacteur à parois "chaudes" sous le terme anglais de "Hot Wall LP-CVD". Dans ce type de réacteur, la zone de dépôt s'étend sur toute la longueur de l'échantillon et aussi sur toute la surface interne du tube en quartz.



FIGURE 2.5 – Dépôt de silicium opaque sur la paroi interne du tube en quartz du réacteur EasyWire.

2. Filiale de 'CVD Equipment Corporation' <http://www.cvdequipment.com/>

### b. Installation

L'installation d'un réacteur CVD suit une procédure complexe. On distingue les parties :

- raccordement électrique (alimentation, alarmes, échange d'information).
- raccordement fluide (eau de refroidissement, extraction).
- raccordement gaz (azote, silane, germane, chlorure hydrogène, phosphine, diborane, hydrogène, dichlorosilane, ...).
- asservissement de sécurité sur tous les raccordements ci-dessus.

A titre d'exemple, la figure 2.6 (p.23) présente un schéma simplifié du raccordement gaz entre les armoires sécurisées des bouteilles de gaz et le réacteur CVD. S'ajoutent à ces problèmes techniques les étapes de mise aux normes européennes et d'écriture des procédures de sécurité.

L'installation du réacteur en lui-même s'est étendue sur une durée approximative de 10 mois. Aucune expérience de croissance n'a été possible durant cette période mais j'ai pu apprécier et participer activement à l'ensemble des étapes présentées ci-dessus.

### c. Géométrie interne du réacteur

La figure 2.7 présente la géométrie interne du réacteur EasyWire (à l'échelle). On distingue le porte échantillon, l'injecteur des gaz réactifs, le support en quartz ainsi que les bagues de raccordement du tube aux autres éléments du réacteur. Le diamètre du tube est de 13 cm.

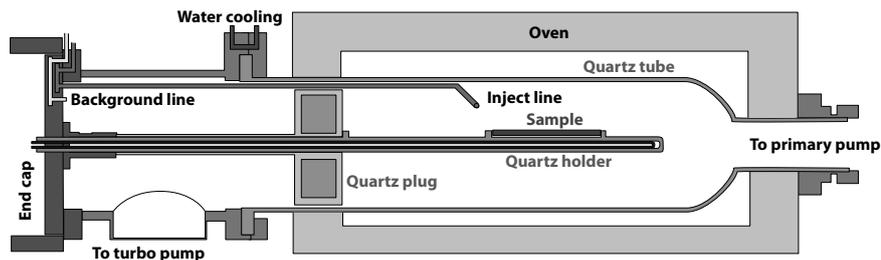


FIGURE 2.7 – Schéma détaillé du réacteur CVD EasyWire.

La figure 2.8 présente une photo de l'intérieur du tube lors d'une opération de maintenance. L'image a été prise directement depuis l'intérieur du tube à l'aide d'un montage 'maison' comprenant une webcam, une lampe USB et un embout flexible.

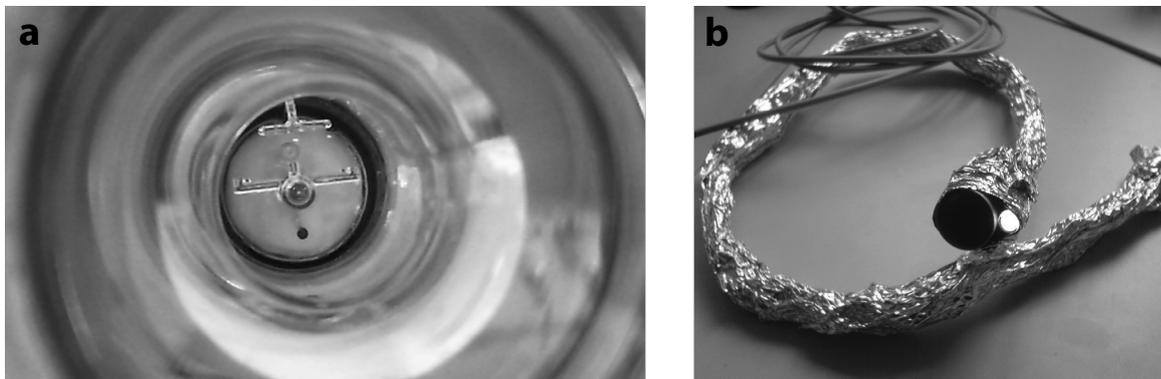


FIGURE 2.8 – [a] Image de l'intérieur du tube avec le porte échantillon. [b] Montage "webcam endoscopique".

# Raccordement fluides CVD EasyWire

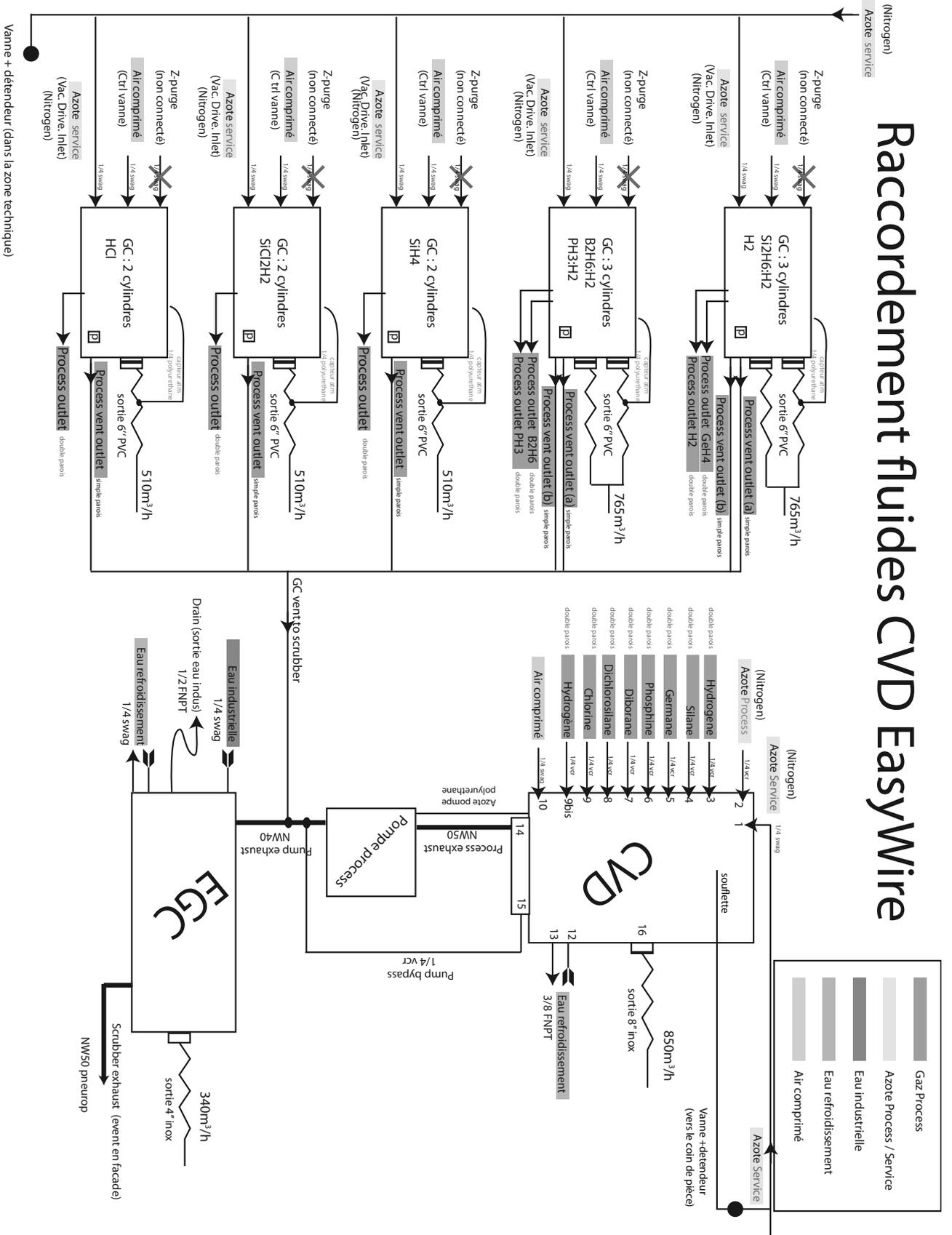
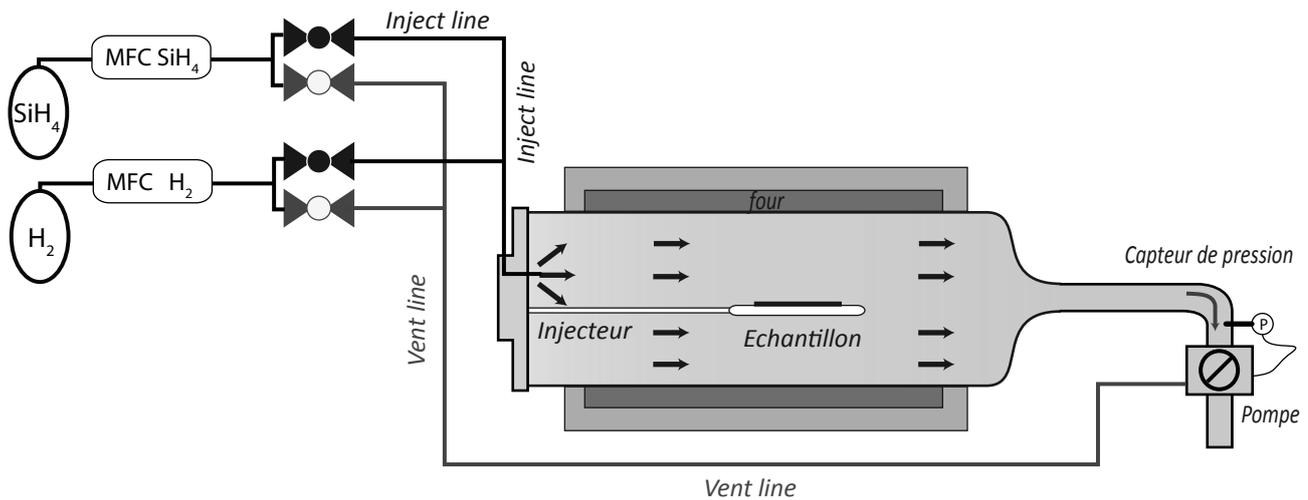


FIGURE 2.6 – Schéma simplifié des raccords fluides (gaz+eau+extraction) du réacteur EasyWire. Document utilisé pendant l’installation du réacteur pour valider les solutions techniques retenues.

### 2.2.4 Paramètres de contrôle du dépôt CVD

#### a. Mise en place expérimentale

La figure 2.9 montre un schéma simplifié du cheminement des gaz depuis les bouteilles de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{H}_2$  jusqu'à la pompe en sortie du réacteur. Le gaz traversant le réacteur est donc un mélange  $\text{SiH}_4$  et  $\text{H}_2$ .



**FIGURE 2.9** – Cheminement simplifié des gaz réactifs depuis la bouteille jusqu'à la pompe.

Le panneau de gaz d'une CVD est formé par la répétition des mêmes éléments pour chacun des gaz réactifs.

On distingue :

- l'arrivée de gaz, typiquement aux alentours de 2 bar (la pression typique des gaz en bouteille étant vers 200 bar, l'étape de détente n'est pas décrite ici).
- le "Mass Flow Controller" (MFC), un débitmètre massique réglable très précis. Ce débitmètre est adapté à chaque type de gaz. Il est typiquement piloté à distance par un ordinateur ou une carte d'acquisition (classiquement un signal  $[0 +5V]$ ).
- deux vannes en opposition (l'une fermée, l'autre ouverte), donnant respectivement dans l'*inject line* et dans la *vent line*.

On constate la présence de deux lignes de gaz : l'*inject line*, qui débouche dans le réacteur, et la *vent line* qui se dirige directement vers la pompe, sans passer par le réacteur. Le rôle de ligne d'injection, *inject line*, est assez évident et consiste simplement à conduire les gaz dans le réacteur.

L'intérêt de la *vent line* est très limité durant les régimes permanents, durant lesquels les flux de gaz sont stables et aux valeurs de consigne.

Le long de la séquence de dépôt, il existe cependant des régimes transitoires durant lesquels les flux de réactif varient entre deux points de consigne successifs. Il n'est souvent pas souhaitable que ce flux instable et peu reproductible passe au travers du réacteur. La *vent line* sert alors à évacuer temporairement ce réactif, directement vers la pompe, pendant la durée du

régime temporaire. Lorsque le flux est stabilisé, on inverse les vannes et le gaz est dirigé vers le réacteur par l'*inject line*, directement à la valeur de consigne et de manière reproductible.

*Remarque : en plus de l'aspect de stabilisation des flux, la 'ventline' peut être aussi utilisée pour la dilution de réactifs (principalement les gaz dopants) ou simplement la purge des lignes sans passer par le réacteur. La présence de cette ligne de gaz simplifie grandement les opérations de dépôt et de maintenance.*

### b. Flux et pressions partielles

En régime quelconque, les conditions du dépôt CVD sont déterminées par la pression totale du réacteur, la température de la zone active et les flux de gaz introduits.

Dans les conditions classiques de dépôt, on réduit souvent ces paramètres aux pressions partielles et à la température. Le calcul suivant montre les relations entre les flux et les pressions partielles.

En régime permanent, la composition du volume de gaz du réacteur est identique à celle du mélange de gaz introduit. Avec  $\mathcal{N}_x$  le nombre de moles du composant  $x$  dans le réacteur et  $\mathcal{N}_t$  le nombre de moles total dans le réacteur, on peut écrire :

$$\frac{\mathcal{N}_x}{\mathcal{N}_t} = \frac{\Phi_{\mathcal{N}_x}}{\Phi_{\mathcal{N}_t}} \quad (2.2)$$

Avec  $\Phi_{\mathcal{N}_x}$  le flux molaire du composé  $x$  entrant dans le réacteur (en mole/seconde).

Le mélange de gaz étant à basse pression (LP-CVD), on peut considérer chaque gaz comme un gaz parfait. En notant  $P_x$  la pression partielle du composé  $x$  et  $P_t$  la pression totale dans le réacteur, on peut écrire :

$$\frac{P_x}{P_t} = \frac{\mathcal{N}_x RT}{V_{\text{réacteur}}} \times \frac{V_{\text{réacteur}}}{\mathcal{N}_t RT} = \frac{\mathcal{N}_x}{\mathcal{N}_t} \quad (2.3)$$

avec les équations (2.2) et (2.3) on obtient alors :

$$\boxed{P_x = \frac{\Phi_{\mathcal{N}_x}}{\Phi_{\mathcal{N}_t}} \times P_t} \quad (2.4)$$

La pression partielle du composé  $x$  ne dépend que du rapport des flux molaires entrants dans le réacteur et de la pression totale du réacteur.

### c. Particularité des dépôts CVD

La relation (2.4) met en avant un aspect particulier des dépôts CVD.

Dans une approche simpliste, on pourrait penser qu'en introduisant un flux 10 fois plus important dans le réacteur, il y aurait 10 fois plus de matière dans le réacteur (ie .  $\mathcal{N}_1 = 10 \times \mathcal{N}_2$ ).

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathcal{N}_x 1} &= 10 \times \Phi_{\mathcal{N}_x 2} \\ \Phi_{\mathcal{N}_t 1} &= 10 \times \Phi_{\mathcal{N}_t 2} \end{aligned}$$

Cependant le rapport des flux est inchangé :

$$\frac{\Phi_{\mathcal{N}x1}}{\Phi_{\mathcal{N}t1}} = \frac{\Phi_{\mathcal{N}x2}}{\Phi_{\mathcal{N}t2}}$$

Les pressions partielles sont donc identiques,  $P_{x1} = P_{x2}$  et les quantités de matière présentes dans le réacteur égales :

$$\mathcal{N}_{x1} = \frac{P_{x1} \cdot V_{\text{réacteur}}}{RT} = \frac{P_{x2} \cdot V_{\text{réacteur}}}{RT} = \mathcal{N}_{x2}$$

Ce résultat est tout de même intrigant. L'origine de cette particularité réside dans le mode de contrôle de dépôt. La pression totale, considérée fixe dans notre exemple, est régulée par la puissance de pompage. C'est donc ce paramètre qui s'adapte pour maintenir la pression totale constante.

D'un point de vue plus physique, le nombre total de molécules dans le réacteur est inchangé (pression totale identique) mais la vitesse moyenne du flux  $U_m$  dans le réacteur est plus grande dans les conditions 1 que dans les conditions 2.

$$\Phi_{\mathcal{N}t1} = 10 \times \Phi_{\mathcal{N}t2} \quad \Leftrightarrow \quad U_{m1} = 10 \times U_{m2}$$

D'une manière générale, seul le rapport des flux est important, que l'on soit dans le régime de croissance limité par transport (cf. 2.4.3 p.37) ou dans le régime limité par les réactions chimiques (cf. 2.4.4 p.38).

*Remarque : bien évidemment la puissance de la pompe est physiquement limitée à un certain intervalle. Il convient donc de se placer dans des conditions de flux et de pression en adéquation avec les spécifications du matériel.*

#### d. Mesure des flux en CVD

L'unité usuelle des flux en CVD est le 'scm' pour 'standard cubic centimetre per minute' exprimé en  $\text{cm}^3/\text{min}$ . On trouve usuellement le multiple 'slpm' ou 'slm', 'standard litre per minute', tel que  $1 \text{ slpm} = 1000 \text{ scm}$ .

C'est donc une unité de flux volumique, définie dans les conditions standards de pression et de température<sup>3</sup>.

Dans ces conditions standards et dans l'approximation des gaz parfaits, le volume molaire des gaz  $V_m$  est indépendant de leur nature et vaut  $V_m \simeq 22.4 \text{ l/mol}$ .

En notant  $\Phi_{Vx}$  le flux volumique du composé x dans les conditions standards et  $\Phi_{\mathcal{N}x}$  le flux molaire (réel) introduit dans le réacteur, on a :

$$\Phi_{Vx} = V_m \times \Phi_{\mathcal{N}x} \quad (2.5)$$

Seul le rapport des flux étant important (équation 2.4), on peut écrire :

$$P_x = \frac{\Phi_{\mathcal{N}x}}{\Phi_{\mathcal{N}t}} \times P_t = \frac{\Phi_{Vx}}{\Phi_{Vt}} \times P_t \quad (2.6)$$

3. Il s'agit des conditions standards utilisées en physique (1 bar, 273.15 K) et non de celles utilisées en chimie (1 bar, 298 K)

On peut donc utiliser indifféremment les flux volumiques standards ou les flux molaires dans le calcul des pressions partielles.

Le choix des flux volumiques standards pour la mesure des flux en CVD est celui d'une unité de convenance. Il est plus parlant de débiter 3 l/min d'une bouteille contenant un volume de 3 m<sup>3</sup> de gaz (dans les conditions standards de température et de pression) que de débiter 130 mmole/min d'un réservoir de 130 moles de gaz.

*Remarque : le 'Mass Flow Controller' (MFC) mesure un flux massique qui est ensuite converti en un flux volumique standard. Dans une première approche, chaque MFC est donc calibré pour un type de gaz. Selon la technologie de mesure de débit, certains MFC peuvent cependant mesurer les débits de plusieurs gaz différents sans correction. Les MFC à mesure thermique, comme le MFC 1479A de MKS<sup>4</sup>, présentent cette caractéristique.*

### 2.2.5 Physique du réacteur

Il est possible de caractériser et de modéliser l'écoulement de gaz dans le réacteur.

#### a. Vitesse de l'écoulement et mécanique des fluides

Si l'on se place dans une région du tube à température constante, on peut considérer le fluide comme incompressible (expansion thermique nulle et nombre de Mach faible, écoulement subsonique).

Il est alors possible de décrire le champs de vitesse dans le fluide par l'équation de Navier et Stokes simple.

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}\right) = -\vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{v} + \vec{f}_v \quad (2.7)$$

On peut alors évaluer le nombre de Reynolds  $Re$ , rapport des termes d'advection et de diffusion de vitesse, avec  $L$  le diamètre du réacteur,  $\mu$  la viscosité dynamique et  $\rho$  la masse volumique du fluide.

$$Re = \left[ \frac{\rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}}{\mu \vec{\nabla}^2 \vec{v}} \right] = \frac{\rho U^2}{\frac{\mu U}{L}} = \frac{\rho U L}{\mu} \quad (2.8)$$

La vitesse moyenne du fluide  $U_m$  se calcule par rapport à la section du tube  $S$  et au débit volumique réel  $D_v(T, P)$  dans les conditions du réacteur  $(T, P)$ .

$$D_v = \oint \vec{u}(s) \cdot d\vec{s} = U_m \cdot S \quad \iff \quad U_m = \frac{D_v(T, P)}{S} = \frac{D_{STP}}{S} \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0} \quad (2.9)$$

La vitesse moyenne varie donc en T/P à partir du débit volumique  $D_{STP}$  dans les conditions standards  $(T_0, P_0)$ .

---

4. Pour plus d'information voir le site de MKS <http://www.mksinst.com>

La densité  $\rho$  varie selon :

$$\rho = \frac{m}{V} = \mathcal{N}_t \cdot M \times \frac{P}{\mathcal{N}_t RT} = \frac{PM}{RT} \quad (2.10)$$

Avec  $M$  la masse molaire du gaz,  $T$  et  $P$  la température et la pression dans la zone active du réacteur.

On a donc :

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu(T)} = \frac{PM}{RT} \times \frac{D_{STP}}{S} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \times \frac{L}{\mu(T)} \quad (2.11)$$

$$Re = \frac{D_{STP}}{S} \times \left( \frac{P_0}{T_0} \cdot \frac{M}{R} \right) \times \frac{L}{\mu(T)} \quad (2.12)$$

$$Re = \frac{D_{STP}}{S} \times \rho(T_0, P_0) \times \frac{L}{\mu(T)} \quad (2.13)$$

Le nombre de Reynolds est donc indépendant de la pression du réacteur  $P$  car les variations de la densité  $\rho(P)$  et la vitesse moyenne  $U_m(P)$  se compensent.

*Remarque : la viscosité (dynamique)  $\mu$  est indépendante de la pression. Cette valeur représente le transfert de vitesse par diffusion entre deux volumes de gaz. Plus de pression implique plus de molécules par unité de volume mais un libre parcours moyen plus faible donc un volume disponible pour les collisions plus faible. On peut déterminer sa variation en température  $\mu(T) \sim \sqrt{T/M}$  à l'aide de la théorie cinétique des gaz ([44] p.26). Le nombre de Reynolds varie donc selon la température du réacteur.*

Une évaluation de  $\mu_{H_2}(900 \text{ K})$  peut être faite avec l'approche de *Chapman-Enskog*[45]<sup>5</sup>

$$\mu(T) = 2.67 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \cdot \Omega_D(T^*)} \quad (2.14)$$

avec la masse molaire  $M$  en (g/mol) et  $\sigma$  le diamètre de collision en Å.

Données génériques

$$M(H_2) = 2.015 \text{ g/mol}$$

$$T = 650^\circ\text{C} \simeq 900 \text{ K}$$

$$T^* = \frac{T}{\epsilon/k_b} = 900/38 \simeq 24 \text{ d'après [45]}$$

Intégrale de collision[46]

Potentiel de *Lenard-Jones* pour  $H_2$

$$V = \epsilon \cdot \left( \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right)$$

$$\sigma = \sqrt[6]{2} \cdot r_m = 2.92 \text{ Å d'après [45]}$$

$$\Omega_D(T^* = 24) = 0.724$$

Donnée par  $\Omega^{(2,2)*}$  avec les paramètres (12, 6, 8)  $\gamma = 0$ , correspondant au potentiel de *Lenard-Jones* standard dans la notation de [46].

Soit  $\mu_{H_2}(900 \text{ K}) = 1.468 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$

*Remarque : on retrouve exactement les valeurs de  $\mu(T)$  données par Wikipedia<sup>6</sup> pour  $H_2$  .*

5. Amélioration de la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann, plus précise pour les gaz à basse pression.

6. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Viscosité> avec  $\Omega_D(273.15 \text{ K}) \simeq 0.8727$ ,  $\Omega_D(323 \text{ K}) \simeq 0.8455$  et  $\Omega_D(373 \text{ K}) \simeq 0.828$  selon la référence [46].

On peut donc calculer le nombre de *Reynolds*  $Re$  à l'aide de l'équation (2.13) pour la configuration suivante :

$$\begin{aligned}
 L_1 &= 60 \text{ cm} = 0.6 \text{ m longueur du tube} & \rho_{H_2}(T_0=0^\circ\text{C}, P_0=1\text{bar}) &= 0.0897 \text{ kg/m}^3 \\
 L_2 &= 13 \text{ cm} = 0.13 \text{ m diamètre du tube} & \text{d'après [47]} & \\
 \Rightarrow S &= 0.012 \text{ m}^2 & & \\
 D_{STP} &= 2 \text{ slpm} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} & \mu_{H_2}(900\text{K}) &= 1.468 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}
 \end{aligned}$$

Soit  $Re_1 \simeq 10$  (longueur tube) et  $Re_2 \simeq 2$  (diamètre du tube)

Dans la géométrie cylindrique c'est le diamètre du tube qui est important ( $Re_2$ ). On est donc dans un régime laminaire avec un nombre de *Reynolds* inférieur à 10 [43]. Le nombre de *Reynolds* par rapport à la longueur du tube ( $Re_1$ ) permet de vérifier que l'on reste dans le régime laminaire, quels que soient les obstacles au flux dans la dimension longitudinale du tube (porte objet, injecteur, ...).

De manière générale, tous les réacteurs CVD basse pression (LP-CVD) opèrent dans le régime des flux laminaires.

### b. Transport de matière

On peut effectuer le même travail sur le transport de matière que sur le transport de vitesse (paragraphe précédent). On considère alors l'équation de *Diffusion-Advection* avec le coefficient de diffusion de matière  $D_{mat}$ .

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{mat} \nabla^2 C - \nabla(C \cdot \vec{v}) \quad (2.15)$$

On définit alors le nombre de Peclet,  $Pe$ , rapport du terme d'advection sur le terme de diffusion de matière

$$Pe = \left[ \frac{\nabla C \vec{v}}{D_{mat} \nabla^2 C} \right] = \frac{\frac{CU}{L}}{\frac{D_{mat} C}{L^2}} = \frac{UL}{D_{mat}} \quad (2.16)$$

Il est important de bien comprendre la nature du coefficient de diffusion  $D$ . Dans le mélange ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) introduit dans le réacteur, les composants diffusent chacun l'un dans l'autre. L'hydrogène étant introduit en très large quantité ( $\Phi_{\text{H}_2} \simeq 2000 \text{ sccm}$ ,  $\Phi_{\text{SiH}_4} \simeq 20 \text{ sccm}$ ), il est plus intuitif de considérer la diffusion de  $\text{SiH}_4$  dans  $\text{H}_2$  (mais le problème est complètement symétrique).

Le coefficient  $D_{mat}$  est donc un *coefficient de diffusion binaire*. La détermination de ce type de coefficient à partir de la théorie cinétique des gaz est complexe[43].

On peut de nouveau se référer à la théorie de *Chapman-Enskog*[45] et utiliser :

$$D_{ab} = 0.0188 \frac{\sqrt{T^3 \cdot (1/M_a + 1/M_b)}}{P \cdot \sigma_{ab}^2 \cdot \Omega_D} \quad (2.17)$$

$\sigma_{ab} = 1/2(\sigma_a + \sigma_b)$  la moyenne arithmétique des rayons de collision.

$\Omega_D(T^*)$  tabulé avec  $\epsilon_{ab} = \sqrt{\epsilon_a \cdot \epsilon_b}$  la moyenne géométrique des énergies des puits de potentiel (*Lenard-Jones*).

Données génériques

$$\begin{aligned} M(H_2) &= 2.015 \text{ g/mol} \\ M(SiH_4) &= 32.12 \text{ g/mol} \\ T &= 650^\circ\text{C} \simeq 900 \text{ K} \\ P &= 20 \text{ mbar} = 2000 \text{ Pa} \end{aligned} \quad \begin{aligned} T^* &= \frac{T}{\epsilon_{ab}/k_b} = 900/88 \simeq 10 \\ \sigma_{ab} &= 3.502 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Potentiel de *Lenard-Jones* d'après [45]

Intégrale de collision[46]

$$\begin{aligned} \sigma_{H_2} &= 2.92 \text{ \AA} \\ \epsilon_{H_2} &= 38/k_b \\ \sigma_{SiH_4} &= 4.084 \text{ \AA} \\ \epsilon_{SiH_4} &= 207.6/k_b \end{aligned}$$

$$\Omega_D(T^* = 10) = 0.7422$$

Donnée par  $\Omega^{(1,1)*}$  avec les paramètres (12, 6, 8)  $\gamma = 0$ , correspondant au potentiel de *Lenard-Jones* standard [46].

$$\text{Soit } D_{SiH_4/H_2}(900 \text{ K}, 20 \text{ mbar}) \simeq 0.0207 \text{ m}^2/\text{sec} = 207 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

*Remarque : le calcul avec l'approximation de Füller( [43] p.61) donne 199 cm<sup>2</sup>/sec, ce qui permet de vérifier ce paramètre.*

On peut alors calculer le nombre de Peclet  $Pe$  avec le débit volumique total  $D_{STP} = 2$  slpm.

$$U(T, P) = \frac{D_{STP}}{S} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (2.18)$$

Soit  $U(900 \text{ K}, 20 \text{ mbar}) = 0.453 \text{ m/s} = 45.3 \text{ cm/s}$  avec un tube de diamètre 13 cm (conditions du calcul identiques à celles du nombre de Reynolds, au paragraphe précédent)

Avec  $L_1 = 60 \text{ cm}$  (longueur du tube) et  $L_2 = 6.5 \text{ cm}$  (rayon du tube) on obtient alors :

$$Pe_1 \simeq 14 \text{ (longueur du tube)} \text{ et } Pe_2 \simeq 1.5 \text{ (rayon du tube)}$$

La diffusion de matière est donc très minoritaire dans la direction longitudinale, le terme d'advection (écoulement du fluide) domine très largement. Sur la dimension radiale, la diffusion et l'advection sont d'amplitudes équivalentes.

Le positionnement de l'injecteur par rapport à l'échantillon est donc important.

*Remarque : comme le nombre de Reynolds, le nombre de Peclet est indépendant de la pression du réacteur. Les variations de  $U \sim P^{-1}$  et de  $D_{mat} \sim P^{-1}$  se compensent mutuellement.*

### c. Diffusion thermique

De manière générale, la diffusion thermique doit aussi être prise en compte à l'intérieur du réacteur. Cependant dans le cas présent (réacteur EasyWire), l'ensemble du tube est en zone

chaude, figure 2.4 (p.21). On peut donc considérer que le réacteur est entièrement thermalisé à la température de consigne lors du dépôt. Dans ces conditions, la diffusion thermique (ainsi que la contribution des gradients thermiques aux flux de matière, effet Soret) n'intervient pas.

*Remarque : la situation serait en revanche radicalement différente pour le réacteur Epigress, figure 2.2 (p.19).*

#### d. Conclusions et perspectives sur la modélisation des écoulements

La modélisation des flux de matière dans le réacteur est un domaine à part entière, qui n'a été qu'effleuré dans les paragraphes précédents.

Les applications numériques, réalisées pour le réacteur EasyWire avec des paramètres de dépôt classiques, nous ont permis de montrer que le réacteur opère toujours dans le régime des flux laminaires, avec un transport de matière le long du tube contrôlé par l'écoulement et un transport de matière mixte (diffusif/advectif) dans la direction radiale.

On peut alors mieux interpréter la forme du dépôt observée sur les parois du tube, figure 2.5 avec la géométrie décrite du tube, figure 2.7. La figure 2.10 rassemble ces informations.

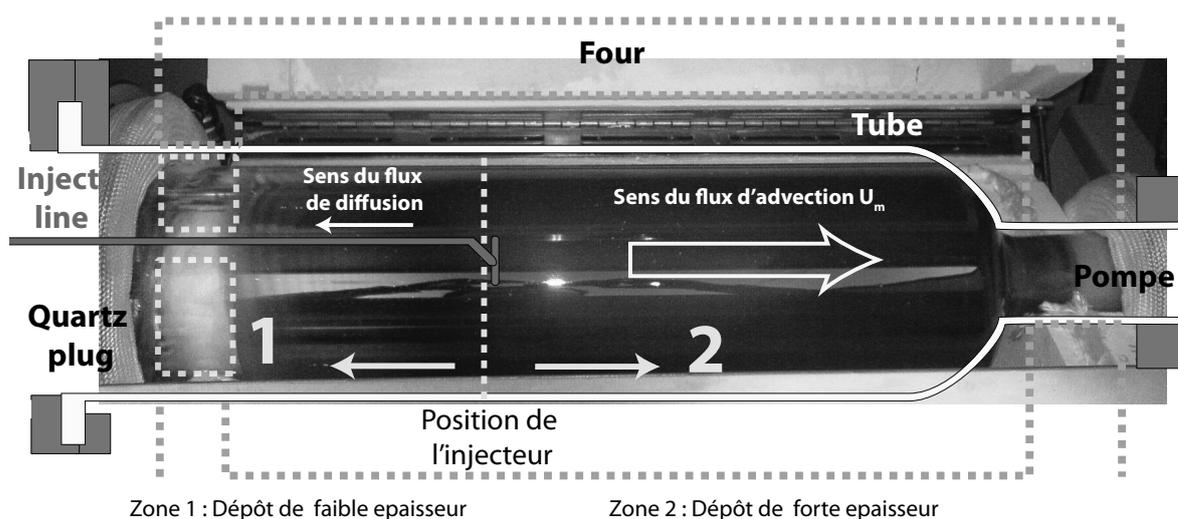


FIGURE 2.10 – Positionnement des zones de dépôt dans le réacteur EasyWire

Du fait de la position excentrée de l'injecteur, il existe une zone en amont de l'injecteur (zone 1) dans laquelle le  $\text{SiH}_4$  ne peut accéder que par diffusion. À l'inverse, la zone en aval de l'injecteur (zone 2) est accessible par les transports advectif et diffusif.

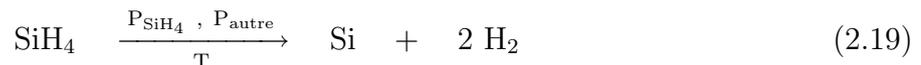
On observe alors une nette différence dans l'opacité du tube, qui indique une épaisseur de dépôt beaucoup moins grande dans la zone 1 que dans la zone 2. On vérifie donc la prédiction théorique faite lors du calcul du nombre *Peclet* : l'expérience confirme la prédominance du transport par advection dans la direction du tube.

Le dépôt de silicium indique également que le silane ( $\text{SiH}_4$ ) est consommé. Cette disparition du réactif entraîne elle aussi un gradient de concentration, qui modifie le transport de  $\text{SiH}_4$ . Un traitement plus complet devrait alors tenir compte de ce nouveau phénomène et introduire les nombres de *Thiele* et de *Damkohler* [43].

La modélisation de la chimie de surface nécessite cependant une étude précise de la réaction de dépôt de silicium. La partie suivante étudie donc plus en détail l'obtention de films minces de silicium à partir de la décomposition du silane ( $\text{SiH}_4$ ).

## 2.3. Dépôt de films minces

De manière synthétique le dépôt d'un film de silicium sur un substrat peut être représenté de la manière suivante :



Le précurseur gazeux du silicium, ici le silane, se décompose en silicium et en hydrogène. Cette "réaction chimique" (2.19) est une réaction bilan qui représente l'action combinée d'un ensemble de réactions chimiques élémentaires et de phénomènes physiques de transport de matière. L'équation bilan ne fait apparaître que les réactifs et les produits, en respectant la conservation de la masse.

Afin de mieux contrôler le dépôt et d'ajuster la vitesse de réaction, il est nécessaire de bien comprendre le mécanisme de réaction. La vitesse globale de la réaction peut varier de manière complexe avec la pression partielle de silane ( $P_{\text{SiH}_4}$ ), la température ( $T$ ) ou d'autres paramètres.

### 2.3.1 Modélisation d'un dépôt CVD

On peut proposer une modélisation générique du dépôt de matériaux à partir de précurseurs gazeux. Cette approche utilise des réactions bilans intermédiaires et les phénomènes de transport pour décrire l'évolution des matériaux entre la phase gazeuse et la surface du substrat. Tous les phénomènes d'interaction ne sont pas décrits microscopiquement, en particulier les réactions chimiques sont souvent des réactions bilans<sup>7</sup>.

Cette approche permet cependant de modéliser l'action des paramètres expérimentaux macroscopiques, pression et température, de prévoir leurs effets et de choisir en connaissance de cause les meilleures conditions de dépôt.

La figure 2.11 présente les différentes étapes de cette modélisation.

#### *a. Réaction phase gaz*

Cette étape représente toutes les réactions qui peuvent se passer dans la phase gazeuse. C'est le seul milieu dans lequel les réactions chimiques ne sont pas catalysées.

7. On distingue une réaction bilan d'une réaction élémentaire par l'expression de la vitesse de réaction. L'ordre d'une réaction élémentaire est égal à sa molécularité,  $2A + B \rightarrow C$  implique  $v = k[A]^2[B]$ . Toute différence d'expression de la vitesse indique une réaction bilan, somme de plusieurs réactions élémentaires.

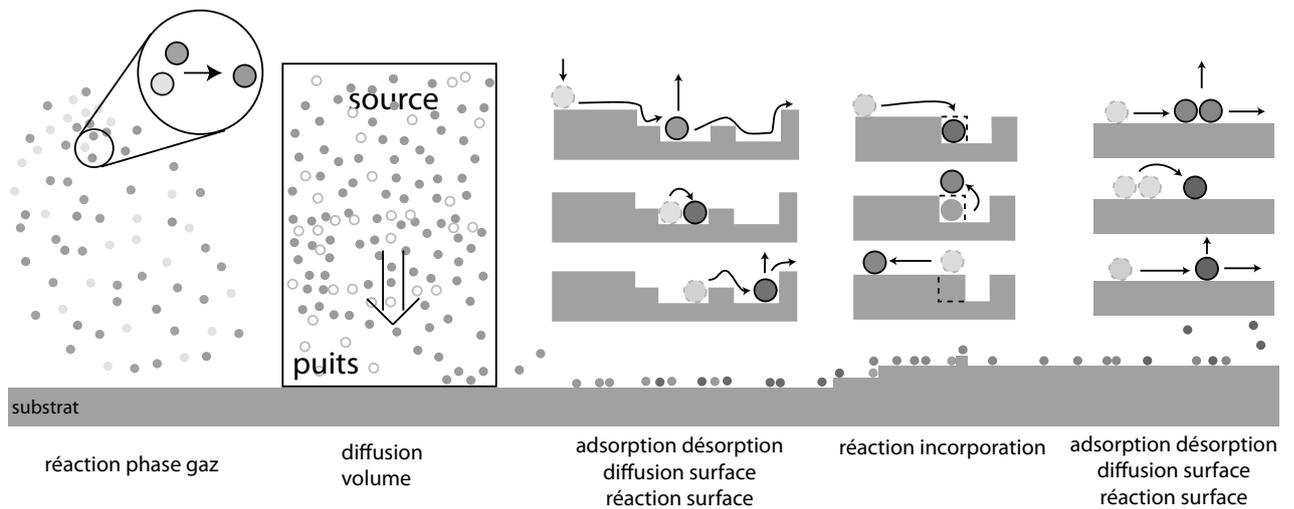


FIGURE 2.11 – Modélisation d'un dépôt de matériaux par CVD.

### b. Diffusion en volume

L'utilisation de certains réactifs à la surface du substrat entraîne la création d'un gradient de concentration entre la surface (puits de diffusion) et la phase gazeuse (source de la diffusion). Les temps et longueurs caractéristiques de diffusion dépendent de la température et de la pression.

### c. Phénomènes de surface (1/3)

Pour chaque élément (en vert) présent à la surface du substrat, 3 phénomènes peuvent se produire. En un intervalle de temps élémentaire, on a une probabilité de diffusion de surface, de désorption ou de réaction chimique. Ces trois évolutions possibles se retrouvent pour tous les éléments en surface, qu'ils proviennent directement de la phase gaz (en vert) ou qu'ils soient le produit de réactions de surface (en rouge). Les probabilités diffèrent suivant la nature des éléments et le type de liaison qu'ils présentent avec le substrat : simple "physisorption" (pas de liaison chimique, forces de Van der Waals) ou "chimisorption" (liaison chimique). Toutes les réactions chimiques de surface sont "catalysées". La présence du substrat impose au minimum une certaine orientation des molécules et dans la plupart des cas une interaction spécifique des nuages électroniques.

### d. Phénomènes de surface (2/3)

Pour tout dépôt de matière, on trouve une réaction chimique particulière qui transforme un des réactifs de surface en le matériau final (réaction d'incorporation, ici rouge→bleu). Pour les composés simples, comme le silicium, une seule réaction est suffisante. Pour les matériaux composites de type  $A_xB_y$ , plusieurs réactions peuvent être considérées : une pour l'apport de A, l'autre pour B ou l'incorporation directe d'un dimère AB.

*e. Phénomènes de surface (3/3)*

La réaction d'incorporation se réalise souvent sur un site spécifique. La probabilité de présence d'un tel site est contrôlée par les concentrations de toutes les espèces en surface, surtout celles qui peuvent se lier chimiquement au substrat. En particulier, la réaction d'incorporation peut produire de nouvelles espèces chimiques (en gris) qui se lient à la surface, diffusent et réagissent avec d'autres espèces. Il est important que ces éléments puissent alors facilement se désorber, ou se transformer en une autre espèce chimique qui se désorbe plus facilement (en violet). De cette manière, le substrat peut accueillir de nouveaux réactifs et créer de nouveaux sites actifs.

*f. Extension aux autres méthodes de dépôt*

Ce modèle générique peut décrire les procédés de croissance de type CVD mais aussi MBE ou ALD<sup>8</sup>.

En MBE, il n'y a de réaction ni en phase gaz, ni sur la surface. La diffusion de surface, les probabilités d'adsorption et de désorption, toutes contrôlées par la température, jouent un rôle primordial.

En ALD, on se place dans un régime thermique tel que les réactions de surface soient bloquées. La surface se couvre alors d'une monocouche du réactif. Lorsque la surface est saturée, on envoie une impulsion laser très courte sur la surface, ce qui active thermiquement les réactions chimiques et permet de transformer en une seule fois la monocouche de réactif en une monocouche de produit. Ce procédé de dépôt permet d'obtenir des films très minces, de manière parfaitement contrôlée.

### 2.3.2 Décomposition du silane

Plusieurs précurseurs sont disponibles pour réaliser la croissance de films minces de Si par CVD. Le détail du mécanisme de dépôt diffère suivant le type de précurseur. Comme la majorité des croissances ont été réalisées avec le (mono)silane ( $\text{SiH}_4$ ), le détail du mécanisme est étudié ici pour ce précurseur.

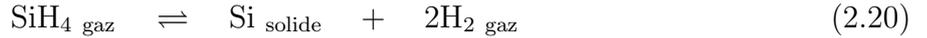
Le modèle générique présenté ci-dessus permet de mettre en lumière toutes les interactions possibles. Cependant selon le type de précurseur, les réactions en phase gaz ou sur la surface sont plus ou moins représentées.

Le silane est un gaz dont la décomposition est très exothermique. Il est réactif en milieu oxydant (oxygène, eau) mais stable en milieu neutre (argon, hélium) ou dans le (di)hydrogène. On peut donc le stocker en bouteille à l'état pur ou dilué avec de l'hydrogène à température ambiante.

L'enthalpie standard de formation du silane est fortement positive ( $\Delta_f H(298.15 \text{ K}) = 34.3 \text{ kJ/mol}$ )[48]. Sans barrière d'activation, la réaction (2.20) est donc complètement déplacée vers la création de Si solide.

---

8. Atomic Layer Deposition



Un calcul de minimisation d'énergie libre (cf. annexe B, section B.2) permet de calculer la distribution du silicium entre une phase gaz composée de SiH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub> avec une phase de Si solide à l'équilibre thermodynamique. Dans les conditions standards du dépôt (20 mbar, 650°C), la pression partielle de SiH<sub>4</sub> à l'équilibre thermodynamique est d'environ 2.10<sup>-9</sup> mbar, alors que la pression de SiH<sub>4</sub> à l'introduction dans le réacteur est de 0.2 mbar. On a donc un rapport de 10<sup>8</sup> : si la réaction était simplement contrôlée par la thermodynamique, l'intégralité du silicium serait donc contenu dans la phase solide.

Le silane ne doit donc sa stabilité dans le réacteur à basse température (ou dans la bouteille) qu'à la grande barrière d'activation nécessaire à sa décomposition.

Le calcul ci-dessus montre que les arguments thermodynamiques ne sont pas adaptés pour décrire la décomposition du silane dans notre réacteur, car la phase gaz évolue très loin de l'équilibre.

Dans la gamme de température utilisée dans nos expériences, la décomposition du silane ne peut donc être décrite que de manière cinétique. Dès qu'une molécule de SiH<sub>4</sub> réussit à passer la barrière d'activation elle se transforme directement en une autre molécule intermédiaire (de type SiH<sub>x</sub>), qui à son tour se transforme, jusqu'à l'obtention de Si solide. La probabilité de ces réactions détermine la vitesse totale de dépôt.

On mesure la probabilité de ces réactions à l'aide d'une énergie d'activation  $Ea$  que l'on compare à l'énergie thermique. La variation typique est une loi d'Arrhénius, décrite ci-dessous.

$$v \sim \exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \quad (2.21)$$

---

## 2.4. Application aux films de Si déposés à partir de SiH<sub>4</sub>

### 2.4.1 Réaction en phase gaz

La décomposition du silane peut se réaliser dans la phase gaz ou sur le substrat. La décomposition complète en phase gaz (non catalysée) est problématique car elle produit un aérosol de poussières de Si solide.

D'après Onischuk et al.[49], la réaction limitante en phase gaz est la suivante ( $Ea= 214-250$  kJ/mol) :



La suite est peu classique, car il s'avère que le SiH<sub>2</sub> produit est très réactif et forme très rapidement des poly-silanes, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> puis Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> au contact des autres molécules. A partir d'une certaine taille, ces poly-silanes polymérisent et produisent un aérosol de poussières[50, 49].

Toutes ces réactions en phase gaz se produisent lors de chocs entre plusieurs molécules de SiH<sub>x</sub>, au moins deux. On a alors une loi de vitesse en  $v \sim [\text{P}_{\text{SiH}_x}] \cdot [\text{P}_{\text{SiH}_y}]$ . On peut donc diminuer fortement la vitesse (probabilité) de ces réactions en se plaçant dans des régimes de croissance où la pression partielle de silane est basse. On évite ainsi la formation de poudre de silicium ([44] p342-343).

Il y a compétition entre les réactions de la phase gaz et de la surface (voir [44] p337). La surface propose des réactions potentiellement plus rapides (catalyse hétérogène) que les réactions homogènes de la phase gaz.

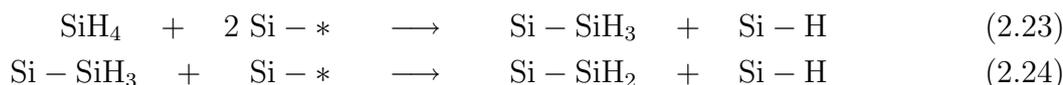
En raison des basses pressions partielles de silane utilisées, on considère dans la suite que toutes les réactions ont lieu à la surface.

### 2.4.2 Réactions de surface

La décomposition du silane en phase gaz (équation 2.22) présente une énergie d'activation importante ( $E_{a_{\text{gaz}}} \simeq 215$  kJ/mol [49]). Sur la surface, la présence de liaisons pendantes et d'autres espèces changent considérablement la situation.

Les travaux de Jasinski et al.[50] concluent que la transformation totale<sup>9</sup> de SiH<sub>4</sub> en Si sur une surface de Si est plus rapide que la simple adsorption de SiH<sub>4</sub> sur la surface (12 kJ/mol).

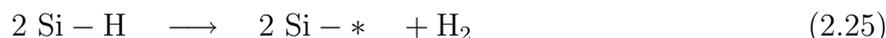
La décomposition de SiH<sub>4</sub> en SiH<sub>2</sub> reste cependant le point de départ du dépôt[50, 51, 43]. Cette réaction se fait maintenant en deux fois et utilise des sites libres de la surface [Si - \*].



Procédant de manière différente, Farnaam et al.[52] indique que ces réactions de surface (2.23)(2.24) sont plus rapides que la décomposition du [Si - SiH<sub>2</sub>] produit, qu'ils évaluent à 70 kJ/mol.

Dans tous les cas, l'effet catalytique de la surface est très prononcé. La réaction équivalente en phase gaz (équation 2.22) présente une énergie d'activation supérieure à 200 kJ/mol, alors qu'on peine à mesurer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de surface, inférieure à 70 kJ/mol ou 12 kJ/mol.

On observe cependant que l'incorporation du précurseur de silicium utilise deux sites actifs (Si - \*) sans les régénérer. On a donc une passivation de surface (Si-H) qu'il faut ensuite désorber sous la forme de H<sub>2</sub>.



Cette nouvelle réaction présente elle aussi une barrière d'activation, ( $E_{a_{\text{H}_2}} \simeq 200$  kJ/mol) d'après [50]. Son énergie d'activation est donc assez élevée et c'est cette nouvelle réaction (équation 2.25) qui limite la vitesse du dépôt [50, 51, 43].

La tableau 2.2 extrait de [53] résume les deux mécanismes de décomposition en phase gaz et sur la surface tels qu'ils sont communément admis (en 2001).

---

9. qui comprend la réaction  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2$  et toutes les suivantes.

Table 1

Gas phase and surface reaction mechanism for silicon deposition from silane. Units in terms of mol, cm, s, cal and K and rate constants expressed as  $k = AT^{\alpha}e^{-E/RT}$ . Surface reactions written as irreversible while rates are in mol/cm<sup>2</sup>s. Gas phase reaction rates are in mol/cm<sup>3</sup>s and subscripts f and b stand for forward and backward reaction, respectively. Otherwise backward reaction parameters estimated through equilibrium consistency.  $c$  = estimated through collisional theory [17,18]. \* = adsorbed species,  $\sigma$  = free surface site

Reaction		Log <sub>10</sub> A	$\alpha$	$E$	Ref.	
G-1	Gas reaction	SiH <sub>4</sub> ↔ SiH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	9.49	1.70	54710	[4]
G-2		Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ↔ SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub>	10.26	1.70	50200	[4]
G-3 <sub>f</sub>		HSiSiH <sub>3</sub> + SiH <sub>4</sub> ↔ Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + SiH <sub>2</sub>	14.24	0.40	8900	[4]
G-4		Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ↔ H <sub>2</sub> + HSiSiH <sub>3</sub>	9.96	1.80	54200	[4]
G-5		HSiSiH <sub>3</sub> ↔ H <sub>2</sub> SiSiH <sub>2</sub>	13.40	-0.20	5380	[4]
G-6 <sub>f</sub>		HSiSiH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> ↔ SiH <sub>2</sub> + SiH <sub>4</sub>	13.97	0.00	4092	[4]
A-1	Surface reaction	SiH <sub>4</sub> + 2 $\sigma$ → SiH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + H <sup>*</sup>	19.06	0.5	3000	[5-8]
A-2		SiH <sub>3</sub> + $\sigma$ → SiH <sub>2</sub> <sup>*</sup> + H <sup>*</sup>	17.64	—	27000	[5-8]
A-3		2SiH <sub>2</sub> <sup>*</sup> → 2SiH <sup>*</sup> + H <sub>2</sub>	24.38	—	45000	[5-8]
A-4		SiH <sub>2</sub> + $\sigma$ → SiH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	11.76	0.5	0	[17,18]
A-5		SiH <sup>*</sup> → Si(s) + 1/2 H <sub>2</sub> + $\sigma$	11.90	—	47000	[5-8]
A-6		2H <sup>*</sup> → H <sub>2</sub> + 2 $\sigma$	22.11	—	43000	[5-8]
A-7		H <sub>2</sub> + 2 $\sigma$ → 2H <sup>*</sup>	11.36	0.5	17250	[36]

**TABLE 2.2** – Analyse cinétique des réactions en phase gaz et sur la surface d'après [53].  
E<sub>a</sub> est en calorie (1 cal = 4.184 J).

On retrouve que les réactions en phase gaz présentent des barrières d'activation plus importantes que celle de surface. Cependant les réactions s'enchaînent et la plus lente détermine la vitesse du processus global. Aussi les équations G1 et G2 (décomposition de SiH<sub>4</sub>) sont limitantes en phase gaz mais les réaction A3, A5, A6 (désorption H<sub>2</sub>) sont limitantes sur la surface. En particulier A5 et A6 (régénération de site libre) présentent une énergie d'activation de E<sub>A5</sub> = 196 kJ/mol et E<sub>A6</sub> = 180 kJ/mol.

Lorsque la croissance est réalisée avec H<sub>2</sub> comme gaz porteur (>99% du mélange), la surface est directement passivée par H<sub>2</sub>. Elle présente dans ce cas une majorité de liaisons [Si – H], ce qui diminue le nombre de sites libres [Si – \*]. H<sub>2</sub> est donc chimiquement neutre en phase gaz mais passive efficacement les sites actifs de la surface, ce qui ralentit le dépôt.

### 2.4.3 Régime haute température (Diffusion phase gaz)

Lorsque les réactions de surface sont très rapides, la vitesse de dépôt est limitée par le simple apport de matière de la phase gaz jusqu'à la surface. Cette dernière présente alors un grand nombre de sites actifs que la diffusion n'arrive pas à combler. On peut vérifier que la surface présente un grand nombre de liaisons pendantes [Si – \*] avec le raisonnement suivant.

A haute température, les réactions de "passivation/dépassivation" de la surface (réaction 2.25 et son inverse) sont rapides et la surface est à l'équilibre thermodynamique. On peut alors calculer le taux de passivation à l'aide la réaction suivante :



La constante d'équilibre K(T) correspondante est :

$$K(T) = \frac{[\text{Si} - \text{H}]}{[\text{Si} - *][\text{H}_2]^{0.5}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G(T)}{RT}\right) \quad (2.27)$$

Avec la relation de Gibbs-Duhem, on obtient la variation en température :

$$\frac{\partial \ln(K(T))}{\partial T} \sim \frac{\Delta_r H(T)}{T^2} \quad (2.28)$$

Si on admet qu'il y a un intérêt énergétique à passiver la surface et à réduire le nombre de liaisons pendantes (réaction exothermique,  $\Delta_r H(T) < 0$ ), on a :

$$\frac{\partial \ln(K(T))}{\partial T} < 0 \quad (2.29)$$

$$T_1 < T_2 \iff K(T_1) > K(T_2) \quad (2.30)$$

A haute température l'équilibre se déplace vers la création de liaisons pendantes (sens endothermique), qui sont les sites actifs de l'incorporation de Si. On vérifie ici une application du principe de *Le Chatelier*.

Avec un grand nombre de sites actifs et des vitesses de réaction rapides (énergie thermique  $\gg$  barrière d'activation), la vitesse de croissance n'est plus limitée que par la diffusion de SiH<sub>4</sub>. Le flux de matière issu du processus de diffusion  $J_D$  s'écrit alors de la manière suivante (voir [44] p355-358) :

$$J_D \sim [\text{SiH}_4](\text{gaz}) \times D_{\text{SiH}_4/\text{H}_2} \quad (2.31)$$

$$[\text{SiH}_4](\text{gaz}) \sim \frac{P_{\text{SiH}_4}}{T} = \frac{x_{\text{SiH}_4} \cdot P}{T} \quad D_{\text{SiH}_4/\text{H}_2} \sim \frac{T^{7/4}}{P} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow J_D \sim x_{\text{SiH}_4} \times T^{3/4} \quad (2.33)$$

Dans la situation d'un dépôt limité par transport, la vitesse de croissance est indépendante de la pression totale du réacteur (P) mais déterminée par le rapport de dilution des flux ( $x_{\text{SiH}_4}$ ).

$$x_{\text{SiH}_4} = \frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\sum_i \Phi_i} \quad (2.34)$$

#### 2.4.4 Régime basse température (Influence de la surface)

A basse température, le système privilégie les configurations de basse énergie et la surface présente principalement des sites passivés. Le dépôt de Si présente alors deux étapes potentiellement limitantes : présenter un site actif et décomposer la molécule de silane.

L'énergie d'activation mesurée pour la vitesse de croissance totale est typiquement celle de la réaction de désorption de H<sub>2</sub>. Comfort et al.[54] mesurent environ 150 kJ/mol. Cette valeur est différente de la valeur retenue dans la théorie, proposée à 200 kJ/mol par Jasinski et al.[50] et évaluée à 180-196 kJ/mol par Valente et al.[53] (tableau 2.2). Cependant cette valeur est confirmée par Onischuk et al.[49] qui mesurent  $E_a=148$  kJ/mol, en faisant la synthèse de nombreuses références.

L'étude de Onischuk et al.[49] propose aussi une dépendance de la vitesse de croissance avec la pression partielle de SiH<sub>4</sub>.

$$\begin{aligned}
 (v) = W &= \epsilon_s \cdot Z \cdot m / \rho \\
 &\sim \exp(-Ea/kT) \cdot P_{\text{SiH}_4}^{-0.6} \times Z \text{ (Onischuk et al.[49])} \\
 Z = J_{\text{Knudsen}} &\sim P_{\text{SiH}_4} / \sqrt{MT} \text{ (voir [44] p21)} \\
 \Rightarrow v &\sim \exp(-Ea/kT) \times P_{\text{SiH}_4}^{+0.4}
 \end{aligned}$$

Dans cette étude[49], H<sub>2</sub> n'intervient pas, ce qui rend difficile la comparaison avec nos résultats. L'effet de H<sub>2</sub> peut être introduit avec le modèle de Weerts et al., [51, 43] qui prend en compte les sites [Si - \*] dans le calcul de la vitesse. Cependant la dépendance est complexe car [Si - \*] dépend en même temps de [SiH<sub>4</sub>], qui se décompose en passivant la surface, et de [H<sub>2</sub>] qui s'adsorbe directement sur la surface.

A partir de la réaction (2.23), on obtient une vitesse de croissance du type :

$$v = K \times [\text{SiH}_4] \times [\text{Si} - *]^2 \quad (2.35)$$

Dans notre cas, on peut faire l'hypothèse que la surface est majoritairement passivée par H<sub>2</sub> (99% du mélange gazeux). Cela revient à dire que [Si - \*] est contrôlée par l'équilibre passivation/dépassivation de l'équation 2.26.

Dans l'hypothèse d'une passivation par H<sub>2</sub> très efficace ([Si - \*] ≪ 1) et en introduisant ([Si - \*] + [Si - H] = 1), l'équation 2.27 donne :

$$[\text{Si} - *] \sim (P_{\text{H}_2})^{-0.5} \quad (2.36)$$

On peut alors écrire la vitesse de la manière suivante :

$$v \sim P_{\text{SiH}_4} \times (P_{\text{H}_2})^{-1} \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2.37)$$

Ce type de variation en P<sub>SiH<sub>4</sub></sub> et P<sub>H<sub>2</sub></sub> est observé par Bloem et al.[55], et Comfort et al.[54].

*Remarque : on peut faire le même raisonnement avec la réaction (2.24) et trouver une variation en (P<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sup>-0.5</sup>, ou avec la somme des réactions (2.23) et (2.24) obtenir une variation en (P<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sup>-1.5</sup>.*

## 2.4.5 Expression générique de la dépendance en vitesse

A partir des dépendances explicitées dans les paragraphes précédents, on postule donc l'expression générique suivante pour la vitesse de dépôt.

$$v = A \times (P_{\text{SiH}_4})^\alpha \times (P_{\text{H}_2})^\beta \times \exp\left(\frac{-Ea_m}{RT}\right) \quad (2.38)$$

Les valeurs attendues pour les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $Ea_m$  sont :

- $\alpha$  proche de 1
- $\beta$  proche de -1
- $Ea_m$  mesuré proche de 150 kJ/mol (ou de 200 kJ/mol)

La dépendance du paramètre A en température ou pression n'est pas déterminée, mais elle doit être négligeable<sup>10</sup> devant celle des fonctions apparaissant directement dans la formule.

La figure 2.12 (p.40) résume les points mis en évidence ci-dessus.

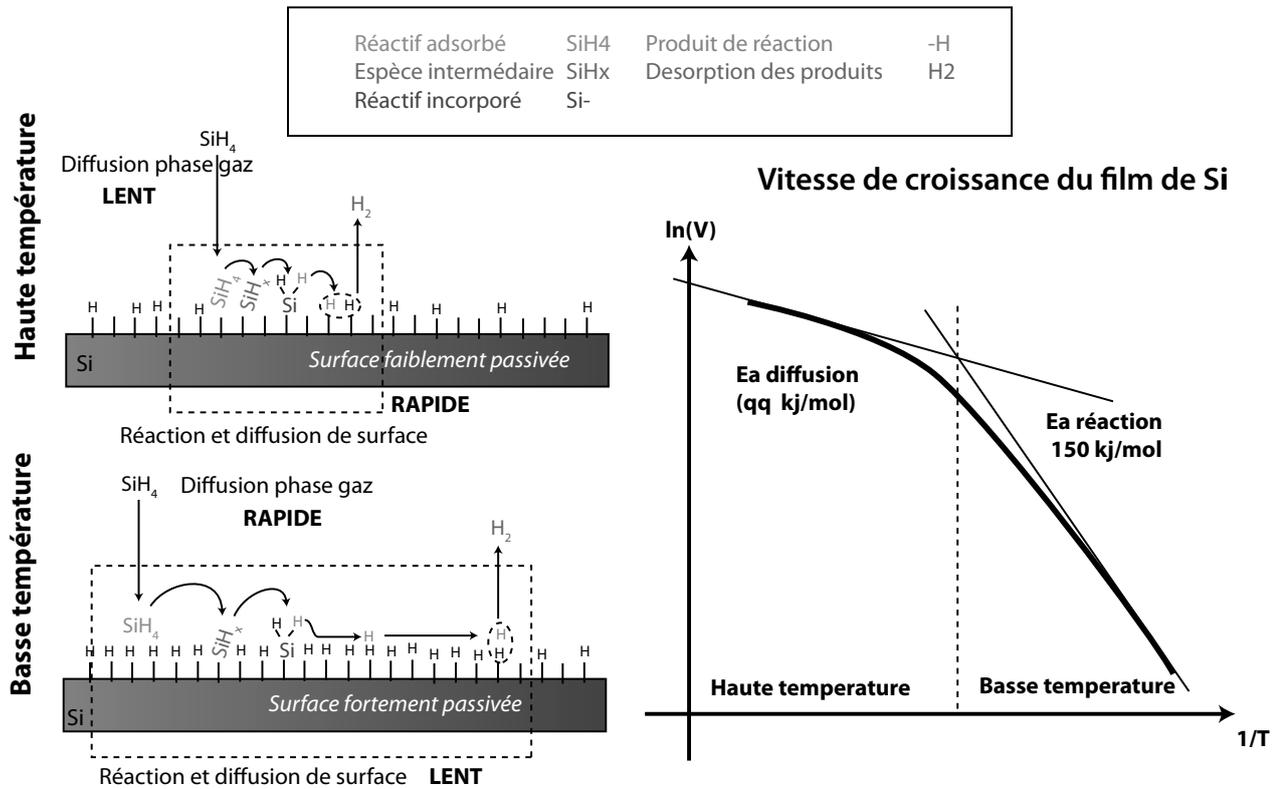


FIGURE 2.12 – Détail de la croissance de films minces de Si à partir de SiH<sub>4</sub>, mécanisme et variation avec la température du réacteur.

## 2.5. Résultats expérimentaux

### 2.5.1 Protocole expérimental et échantillon

#### a. Séquence de dépôt classique

La figure 2.13 présente une "recette" classique pour le dépôt d'un film mince de silicium sur un substrat.

Les caractéristiques principales sont les suivantes :

- Le réacteur est toujours balayé par un flux constant de H<sub>2</sub>. A puissance de pompe donnée, cela fixe la pression du réacteur pendant toute la durée du dépôt.
- Une étape de recuit prépare la surface avant le dépôt. La température de recuit peut être différente de celle de dépôt (souvent plus haute). Elle dure typiquement 15 minutes.
- L'étape de dépôt est réalisée à flux de SiH<sub>4</sub> constant, donc à pression partielle constante de SiH<sub>4</sub>. Elle dure classiquement 20 minutes.

10. au sens mathématique,  $f = o(g)$

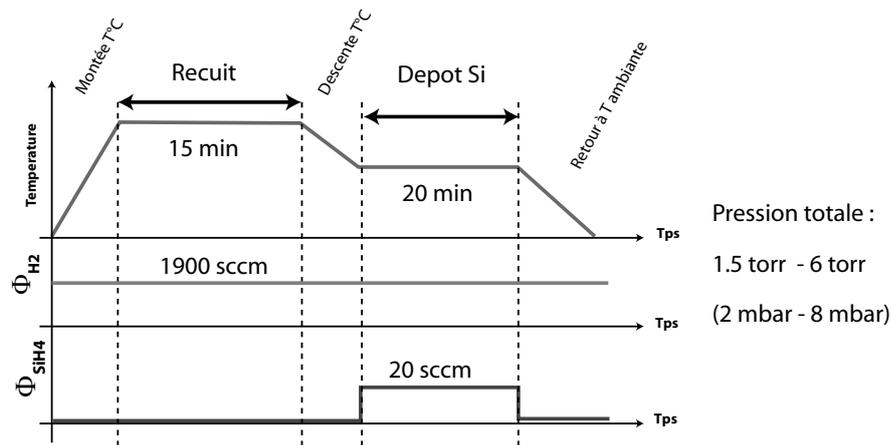


FIGURE 2.13 – Séquence typique de dépôt de films de Si à partir de SiH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>.

- Des étapes d'ajustement de température sont présentes au début et à la fin du dépôt afin de ramener le réacteur à la température ambiante (en pratique une température <200°C, afin de pouvoir décharger sans risque l'échantillon).

### b. Morphologies classiques

La croissance des films minces de Si est réalisée ici sur une couche d'oxyde (Si[100] + 2nm de SiO<sub>2</sub>). Le substrat étant amorphe, on obtient une couche de silicium polycristalline (poly-Si). La vitesse obtenue est donc une vitesse moyenne, indépendante de l'orientation cristalline.

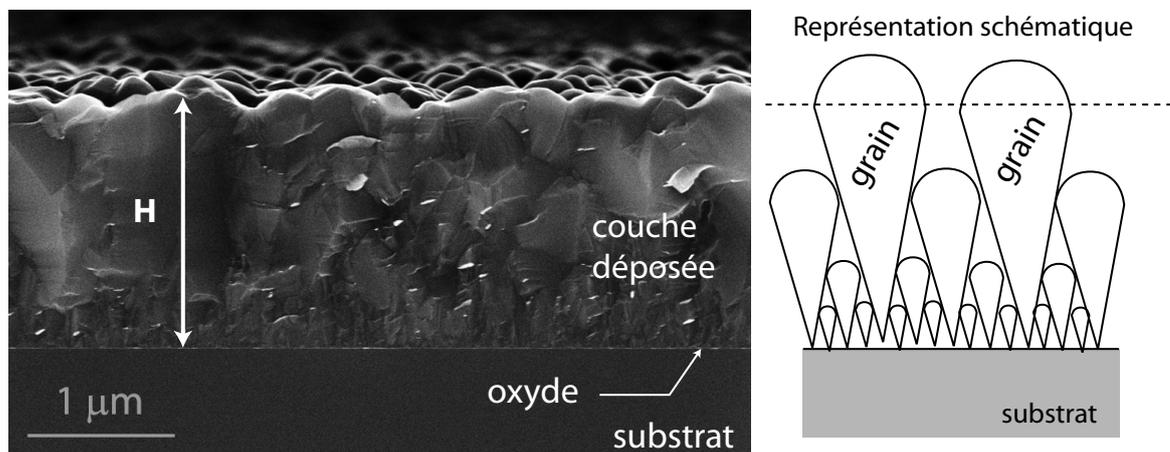


FIGURE 2.14 – Couche de poly-Si obtenue à 750°C à partir de SiH<sub>4</sub> sur (Si[100]+2nm SiO<sub>2</sub>).

La figure 2.14 montre un exemple typique de couche obtenue. On voit clairement la morphologie du silicium poly-cristallin, due à la croissance en "grain". Présents en grand nombre vers le substrat, certains grains poussent plus vite que d'autres et donnent naissance à des larges cristallites à la surface.

## c. Mesure de la vitesse

Dans un premier temps, on définit simplement la vitesse comme le rapport suivant.

$$v = \frac{H}{T_{\text{dépôt}}}$$

Cette définition est mathématiquement cohérente mais pose des problèmes de mesure. Pour plus d'information, se référer à la partie sur la vitesse de croissance des fils, 3.6.2.b (p.82).

Ici, comme le temps de dépôt est constant entre toutes les expériences on utilise directement la hauteur de la couche  $H$  comme mesure de la vitesse.

### 2.5.2 Influence de la température, mesure de $E_{a,m}$

D'après l'équation (2.38) on cherche d'abord une dépendance de type loi d'*Arrhénius* de la vitesse de dépôt (équivalente ici à la hauteur  $H$ ).

$$\ln(H) \sim \frac{-E_a}{RT} + cst$$

Des séries de mesures sont effectuées à température de dépôt variable, tous les autres paramètres restant fixes. Plusieurs pressions totales sont testées (6 torr, 3 torr, 1.5 torr) ainsi que des flux de silane différents.

La figure 2.15 (p.43) récapitule l'ensemble des points mesurés.

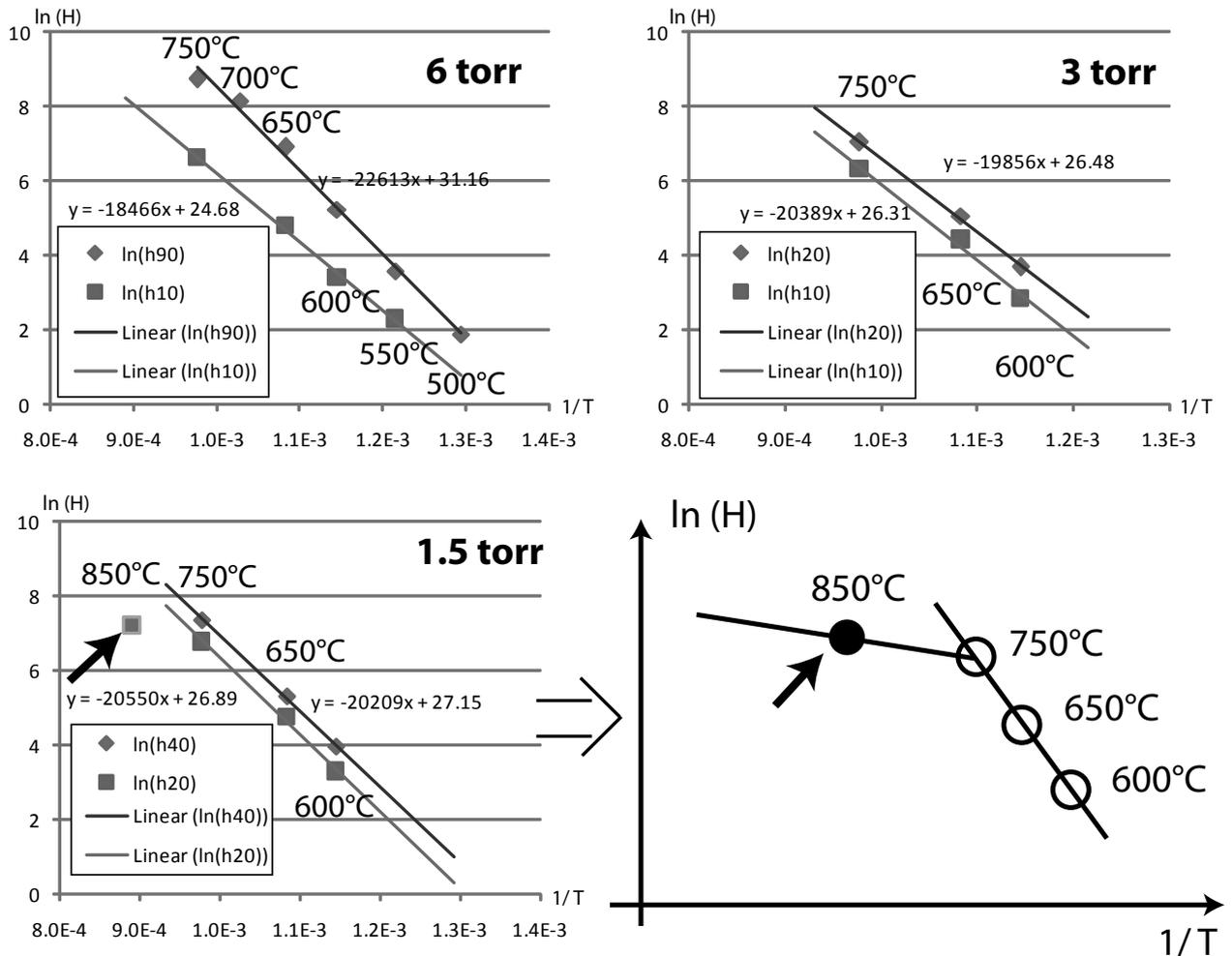
On observe une dépendance de  $\ln(H)$  compatible avec une loi d'*Arrhénius*. Sur une des séries d'expériences (1.5 torr), on observe le début d'un autre régime, dans lequel une autre réaction de surface ou le transport par diffusion limite la croissance.

D'après l'analyse de la partie 2.4, l'hypothèse de la limitation par transport de matière est la plus cohérente.

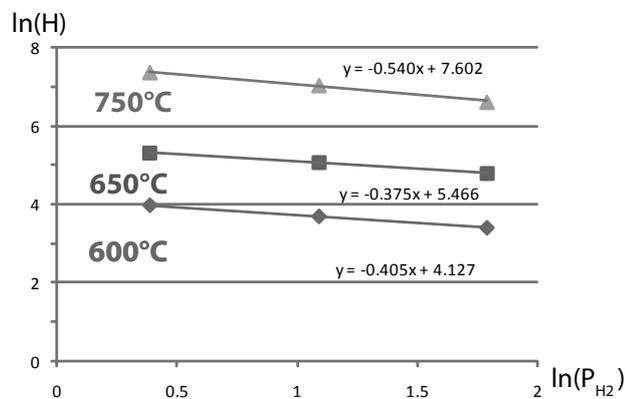
Pression	6 torr		3 torr		1.5 torr	
Flux $\text{SiH}_4$	90 sccm	10 sccm	20 sccm	10 sccm	40 sccm	20 sccm
$E_a$ (kJ/mol)	188	154	165	170	171	168

**TABLE 2.3** – Energies d'activation mesurées pour le domaine [750°C-500°C], les valeurs sont à  $\pm 2$  kJ/mol à cause de l'incertitude de mesure sur les hauteurs.

Le tableau 2.3 résume les énergies d'activation mesurées. L'énergie d'activation moyenne est de  $168.5 \pm 2$  kJ/mol. Cette valeur est intermédiaire entre la valeur expérimentale attendue 148 kJ/mol et la valeur théorique 196 kJ/mol (voir la partie 2.4.4 p.38).



**FIGURE 2.15** – Evaluation de l'énergie d'activation, type loi d'Arrhénius, pour la croissance de films minces de Si à partir de  $\text{SiH}_4$  dilué dans  $\text{H}_2$ . Réacteur Easywire (2010). La notation  $h(xx)$  indique un flux de  $xx$  sccm de  $\text{SiH}_4$ . Le flux de  $\text{H}_2$  est de 1900 sccm et le temps de dépôt est de 20 min.



**FIGURE 2.16** – Evaluation de la dépendance de  $\ln(H)$  avec  $\ln(P_{\text{H}_2})$  à  $P_{\text{SiH}_4}$  constante pour différentes températures (750°C, 650°C et 600°C).

### 2.5.3 Influence de la pression d'hydrogène, mesure de $\beta$

On peut maintenant évaluer l'influence de la pression partielle d'hydrogène ( $P_{H_2}$ ) à température fixée. Cependant cette variation doit être évaluée à pression partielle de silane constante.

Dans ces conditions on a :

$$\ln(H) \sim \beta \times \ln(P_{H_2}) + cste$$

On choisit donc les séries d'expériences suivantes.

Pression tot. (torr)	6	3	1.5
Flux $H_2$ (sccm)	1900	1900	1900
Flux $SiH_4$ (sccm)	10	20	40
$P_{SiH_4}$ (mtorr)	31.4	31.2	30.9
$P_{H_2}$ (torr)	5.96	2.97	1.47

TABLE 2.4 – Séries d'expériences à  $P_{SiH_4}$  constante et  $P_{H_2}$  variable

D'après les courbes présentées à la figure 2.16 (p.43), on mesure une valeur de  $\beta$  proche de (-0.5). Le tableau 2.5 récapitule l'ensemble des valeurs de  $\beta$  mesurées.

Température	750°C	650°C	600 °C	Moyenne
$\beta$	- 0.54	-0.38	-0.41	<b>-0.44</b>

TABLE 2.5 – Mesure de la dépendance de la vitesse,  $v \sim (P_{H_2})^\beta$ .

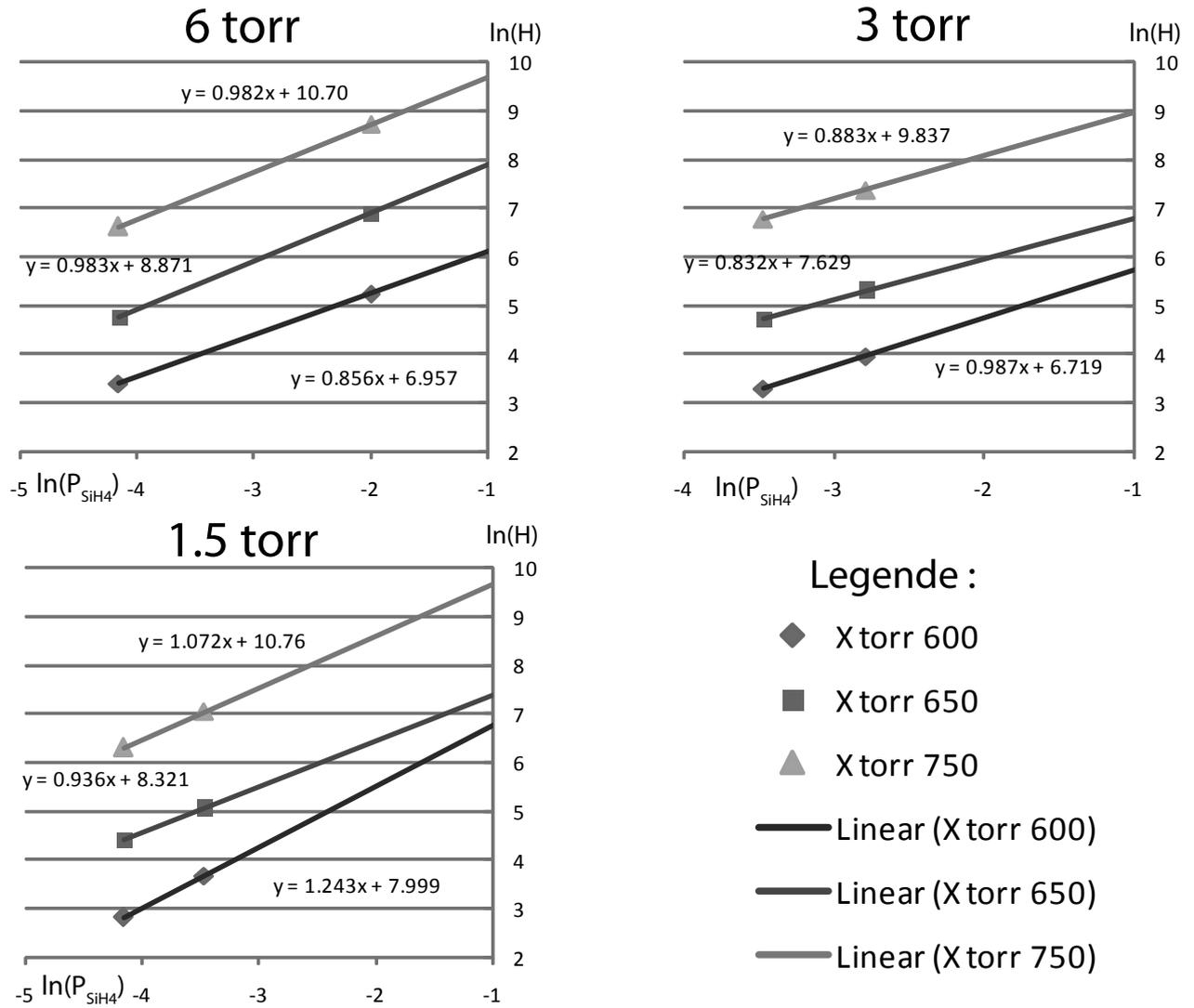
La valeur de  $\beta$  mesurée est environ la moitié de la valeur attendue d'après l'étude faite dans la section 2.4 ( $\beta = -1$ ). On peut donc considérer que la passivation de surface est un phénomène important dans la croissance des films de silicium. La présence de  $H_2$  diminue bien la vitesse de croissance, mais les approximations faites durant la description théorique ne sont pas appropriées.

### 2.5.4 Influence de la pression de silane, mesure de $\alpha$

On peut aussi mesurer la dépendance en ( $P_{SiH_4}$ ) à température et  $P_{H_2}$  fixées. Comme le flux de silane est fortement dilué dans le flux de  $H_2$ , la pression partielle de  $H_2$  ( $P_{H_2}$ ) est assimilée à la pression totale (cf. tableau 2.4).

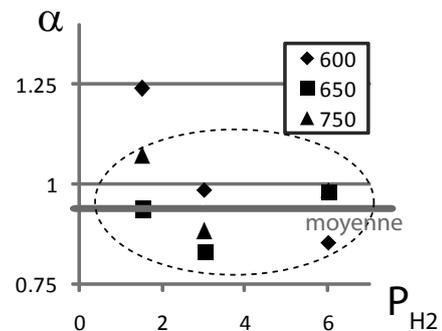
$$\ln(H) \sim \alpha \times \ln(P_{SiH_4}) + cste$$

La paramètre  $\alpha$  moyen,  $\alpha_m = 0.94$ , est calculé en enlevant la valeur la plus haute (hors statistique), cf. figure 2.18. La dépendance est donc presque linéaire ( $\alpha = 1$ ), comme attendu d'après l'étude théorique précédente (cf. 2.4, p. 35).



**FIGURE 2.17** – Evaluation de la dépendance de  $\ln(H)$  avec  $\ln(P_{SiH_4})$  à  $P_{H_2}$  constante pour différentes températures (750°C, 650°C et 600°C).

	1.5 torr	3 torr	6 torr
<b>600°C</b>	1.24	0.987	0.856
<b>650°C</b>	0.936	0.832	0.983
<b>750°C</b>	1.072	0.883	0.987
<b>Moyenne</b>		0.94	



**FIGURE 2.18** – Valeurs mesurées et dispersion du coefficients  $\alpha$ ,  $v \sim (P_{SiH_4})^\alpha$ .

Remarque : on aurait tendance à dire que le point  $P_{\text{SiH}_4}=0$  et  $H=0$  "fit" bien avec ce modèle presque linéaire, mais il fonctionne tout aussi bien avec toutes valeurs de  $\alpha > 0$ . Au delà ce critère, il ne peut pas être utilisé pour déterminer la valeur de  $\alpha$ .

### 2.5.5 Evaluation de la constante A

Maintenant que l'on a mesuré les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $E_{a_m}$ , on peut s'intéresser à la variation du paramètre A.

$$v = A \times (P_{\text{SiH}_4})^\alpha \times (P_{\text{H}_2})^\beta \times \exp\left(\frac{-E_{a_m}}{RT}\right)$$

Pour cela on étudie simplement la variation de

$$A(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{SiH}_4}) = \frac{H}{(P_{\text{SiH}_4})^{0.94} \times (P_{\text{H}_2})^{-0.44} \times \exp\left(\frac{-168.5 \times 10^3}{RT}\right)} \quad (2.39)$$

La figure 2.19 montre les variations de A suivant les variables  $(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{SiH}_4})$ .

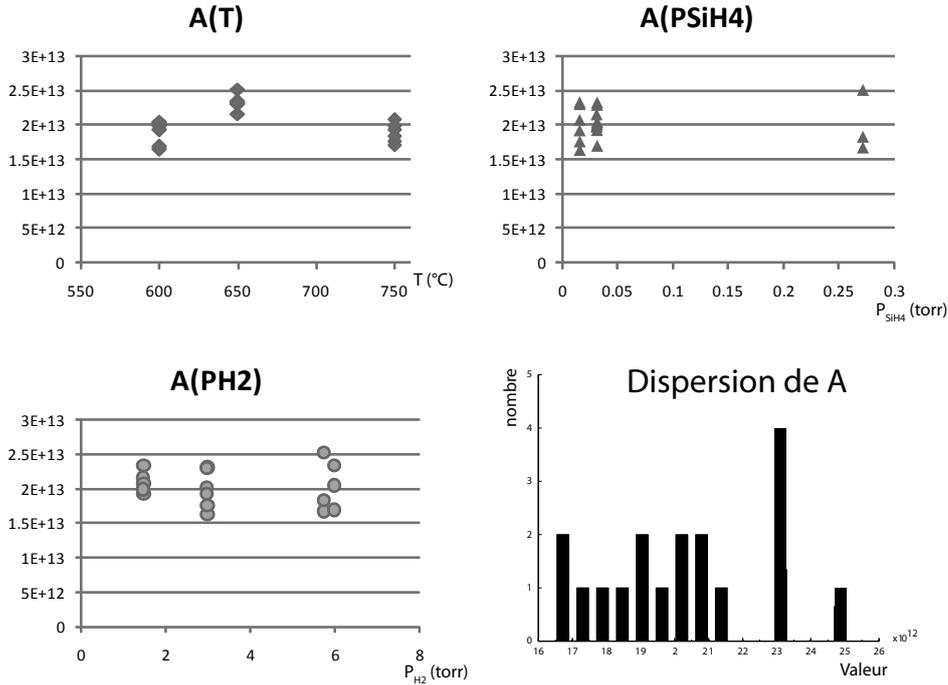


FIGURE 2.19 – Evaluation de la dépendance du paramètre A avec les variables  $(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{SiH}_4})$ . Toutes les échelles sont linéaires.

Le paramètre A ne montre pas de dépendance claire en  $P_{\text{H}_2}$  ou  $P_{\text{SiH}_4}$ , ce qui indique une bonne adéquation du modèle en loi de puissance.

Il est courant que A présente une dépendance en température, type loi de puissance en  $T^\delta$ , négligeable devant l'exponentielle  $\exp\left(\frac{-E_{a_m}}{RT}\right)$ , mais qui apparaît après correction sur l'échelle

linéaire. Cependant la variation observée ici n'est pas monotone et suggère plutôt une dispersion des résultats.

On peut donc considérer  $A$  comme un paramètre constant avec une valeur moyenne de  $A_{\text{mean}} = 2.0 \times 10^{13}$ .

### 2.5.6 Conclusion sur la vitesse de croissance

Les variations de la vitesse de dépôt suivant la température  $T$ , la pression partielle de silane  $P_{\text{SiH}_4}$  et la pression de partielle d'hydrogène  $P_{\text{H}_2}$  ont été mesurées. On obtient la forme suivante :

$$H(nm) = 2.0 \times 10^{13} \times (P_{\text{SiH}_4})^{0.94} \times (P_{\text{H}_2})^{-0.44} \times \exp\left(\frac{-168.5 \times 10^3}{RT}\right) \quad (2.40)$$

Les paramètres mesurés pour  $P_{\text{SiH}_4}$  et l'énergie d'activation sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues. La variation selon  $P_{\text{H}_2}$  est dans le bon sens (décroissante) mais pas à la bonne puissance. Le modèle développé en 2.4 (p. 35) donne des résultats encourageants mais les approximations du calcul ne reflètent pas la réalité.

Dans nos conditions expérimentales, pour un mélange de  $\text{SiH}_4$  et  $\text{H}_2$ , les points importants du dépôt de silicium sont donc :

- une dépendance presque linéaire avec l'apport de  $\text{SiH}_4$ .
- un effet important de la passivation Si-H  
(de l'ordre de 40% entre un dépôt à 1.5 torr et 6 torr).
- une énergie d'activation d'environ 170 kJ/mol, relative à la désorption de  $\text{H}_2$ .

---

## 2.6. Conclusion sur la croissance des films minces

La technique de dépôt par CVD est très versatile. Cette caractéristique est cependant la contrepartie d'une grande complexité des mécanismes réactionnels. Les paramètres expérimentaux sont nombreux et leurs dépendances ne sont pas triviales, même dans les modèles les plus simples.

Pour le dépôt de film de silicium à partir du silane ( $\text{SiH}_4$ ) utilisant l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) comme gaz porteur, nous avons mis en évidence une variation presque linéaire de la vitesse de dépôt avec le flux de silane, ainsi qu'un effet de passivation de la surface l'hydrogène.

Ces informations peuvent sembler très éloignées des préoccupations d'un expérimentateur voulant réaliser la croissance de nanofils de Si. Cependant elle décrivent les mécanismes de réaction de référence, ainsi que leur limitation dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour la croissance des nanofils.

Ce modèle de croissance de film mince de silicium, combiné à une étude sur la vitesse de croissance des fils permettra de lever le voile sur certaines spécificités de la croissance des nanofils.

# Chapitre 3

## Croissance de nanofils de silicium

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>49</b>
3.1.1	Méthodes de croissance de nanofils	49
3.1.2	Application au silicium	50
<b>3.2</b>	<b>Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide</b>	<b>50</b>
3.2.1	Idée principale	50
3.2.2	Modélisation	52
3.2.3	Différences entre les procédés MBE et CVD	53
<b>3.3</b>	<b>Thermodynamique de l'équilibre liquide-solide</b>	<b>56</b>
3.3.1	Equilibre et potentiel thermodynamique	56
3.3.2	Potentiel chimique du Silicium	57
3.3.3	Application à la croissance des fils	58
3.3.4	Influence de la taille du système	58
3.3.5	Conclusion sur la thermodynamique de l'équilibre liquide-solide	60
<b>3.4</b>	<b>Obtention de catalyseurs de petite taille</b>	<b>61</b>
3.4.1	Démouillage de film mince d'or	61
3.4.2	Lithographie	64
3.4.3	Dépôt de colloïdes	65
3.4.4	Dépôts simple et en puits	69
<b>3.5</b>	<b>Du catalyseur au fil</b>	<b>71</b>
3.5.1	Forme du catalyseur	71
3.5.2	Angle de mouillage	73
3.5.3	Approche expérimentale indirecte	75
3.5.4	Approche expérimentale directe	80
3.5.5	Conclusion sur l'angle de mouillage	81
<b>3.6</b>	<b>Système modèle : catalyseur Au</b>	<b>81</b>
3.6.1	Diagramme binaire	81
3.6.2	Résultats expérimentaux	82
3.6.3	Etude de la vitesse de croissance	83
3.6.4	Influence de la température	86
3.6.5	Influence de la pression	89
3.6.6	Dépendance en diamètre	92

<b>3.7</b>	<b>Croissance à partir de catalyseurs "alternatifs"</b>	<b>96</b>
3.7.1	Catalyseur Fer	96
3.7.2	Catalyseur Titane	98
3.7.3	Catalyseur Palladium	99
3.7.4	Catalyseur Platine	101
3.7.5	Catalyseur Cuivre	103
3.7.6	Conclusion sur les catalyseurs alternatifs	104
<b>3.8</b>	<b>Conclusion sur la croissance des fils de silicium</b>	<b>107</b>

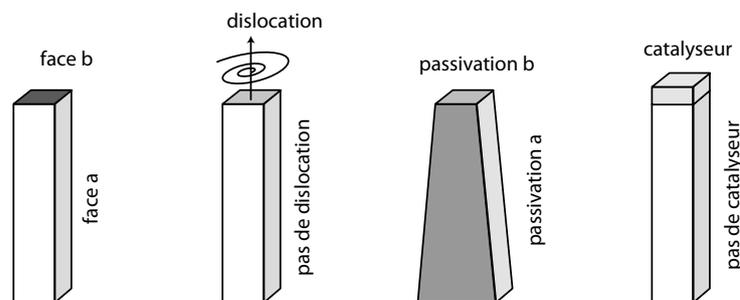
## 3.1. Introduction

La croissance de nanofils peut être réalisée de manières variées et très différentes. La revue de Schmidt et al.[30] présente un inventaire exhaustif des méthodes de croissance recensées à ce jour : CVD à haute température, CVD à basse température, CVD assistée par plasma, croissance en solution, en fluide supercritique, par Epitaxie par Jet Moléculaire, par Ablation Laser et croissance assistée par oxyde.

### 3.1.1 Méthodes de croissance de nanofils

Pour toutes ces méthodes, les nanofils sont obtenus par croissance, c'est-à-dire agrégation de matière. Ce processus de fabrication impose de privilégier l'incorporation des matériaux sur une ou les deux extrémités du fil. La différence de vitesse d'incorporation est directement à l'origine du fort rapport d'aspect  $R_a = L/d$  (dimension longitudinale / dimension latérale) qui caractérise la forme des fils. Selon les matériaux, plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine de cette sélectivité de la vitesse de croissance.

Tout d'abord la nature cristalline du matériau peut privilégier le développement d'une face par rapport aux autres, en particulier pour les matériaux polaires comme ZnO. Ensuite la présence de dislocations[56] ou la passivation de surface par un élément extérieur peut privilégier le développement d'une famille de facettes[57]. Enfin la présence d'un catalyseur sur une face particulière peut changer de manière significative la vitesse de croissance à cette interface, comme pour les nanofils de Si[10].



**FIGURE 3.1** – Exemples d'origine de croissance privilégiée dans une direction, donnant naissance à une morphologie de type fil.

### 3.1.2 Application au silicium

Le silicium est un matériau non polaire, avec une maille cubique de symétrie élevée ( $Fd\bar{3}m$ ). L'utilisation de catalyseur est donc une technique appropriée pour la croissance de nanofils de silicium par CVD. La littérature présente cependant quelques exemples de croissance non-catalysée[58], mais la grande majorité des articles fait référence à un mécanisme de croissance particulier, appelé croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS).

La suite de ce travail s'intéresse principalement à deux des techniques de croissance répertoriées par Schmidt et al.[30], à savoir la croissance par CVD à Haute et à Basse température.

---

## 3.2. Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est le mode de croissance le plus utilisé pour la croissance des nanofils de silicium par CVD.

### 3.2.1 Idée principale

#### *a. Rôles du catalyseur*

Le 'catalyseur' joue un double rôle dans la croissance de nanofils.

Tout d'abord, le catalyseur est un site privilégié d'apport de matière. Suivant le type de la méthode de dépôt, la nature de l'apport de matière est différent et le rôle du 'catalyseur' varie. Si le mécanisme de transport principal est de type 'diffusif', le 'catalyseur' fait office de 'puits de diffusion' vers lequel le flux de diffusion se dirige naturellement.

Si l'apport de matière résulte d'une 'réaction chimique', le 'catalyseur' est alors un 'catalyseur chimique', au sens classique du terme, sur lequel la réaction chimique d'apport de matière est plus rapide qu'ailleurs.

Ensuite, une fois le flux de matière bien dirigé, les matériaux se concentrent dans le catalyseur et à l'interface de croissance. La forme et la nature de cette interface sont contrôlées en même temps par le type de catalyseur et le matériau déposé. Pour les matériaux cristallins, il s'agit souvent d'une interface plane, orientée selon une direction cristallographique précise. De cette manière, la croissance ne se fait que dans une seule direction et le matériau déposé prend la forme d'une colonne solide, appelée "fil". Le deuxième rôle du catalyseur est donc la sélection d'une interface de croissance particulière.

Par exemple, le dépôt de silicium par CVD sur des (nano)catalyseurs d'or donne naissance à des (nano) fils de silicium, cristallins, orientés suivant les directions de type  $\langle 111 \rangle$ . Ce procédé de fabrication et la sélectivité de la croissance sur l'interface  $\langle 111 \rangle$  ont été montrés dès 1964 par Wagner et al.[10].

A la suite de leur travaux, ce procédé de croissance catalysée est nommé 'Vapeur-Liquide-Solide' (VLS).

*b. Description du mécanisme VLS et étymologie*

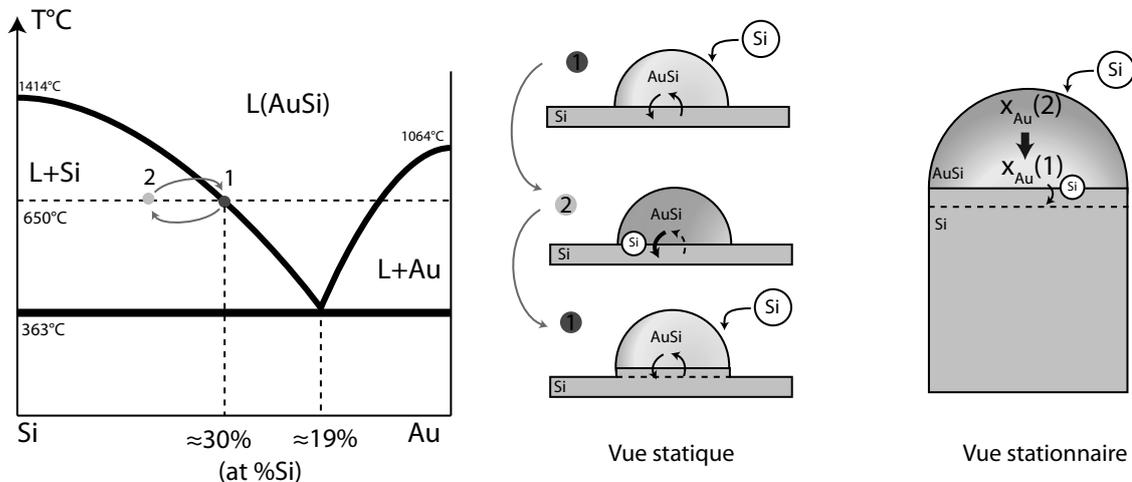
Dans cette étude, on utilise le mécanisme VLS pour la synthèse de nanofils de silicium à partir d'or.

La particularité du mécanisme VLS est la formation d'un alliage entre le silicium (le matériau déposé) et le catalyseur (ici l'or). Lors de la croissance des nanofils, un flux de silicium entre dans le catalyseur et maintient ce dernier dans un état de sursaturation permanente. La précipitation de silicium à l'interface de croissance est la conséquence de cette sursaturation. Pour le système or-silicium, la phase précipitée est une phase solide de silicium pur.

Dans une première approche, on peut considérer que la formation de l'alliage dans le catalyseur est bien décrite par le diagramme binaire or-silicium (AuSi), malgré la petite taille des objets considérés (cf. 3.3.4 p.58).

La figure 3.2 illustre le mécanisme de croissance VLS pour le système AuSi.

Le diagramme binaire AuSi présente un mélange eutectique liquide à 363°C. Au-dessus de cette température, il existe une phase liquide ( $L_{AuSi}$ ) dans laquelle l'or et le silicium sont miscibles. Lorsqu'une goutte de ce liquide est en contact avec une phase de silicium solide (ie. le 'fil'), sa composition à l'équilibre thermodynamique est déterminée par la courbe du "liquidus". A 650°C, la concentration à l'équilibre du catalyseur liquide AuSi est d'environ 30% en silicium (concentration atomique).



**FIGURE 3.2** – Diagramme binaire AuSi et illustration du mécanisme de croissance VLS, étape par étape et en régime stationnaire.

Lorsque l'on apporte du silicium au mélange liquide AuSi (le 'catalyseur'), sa composition s'écarte de la position d'équilibre (1 en bleu) vers une position hors équilibre (2 en jaune), sursaturée en silicium. Le système cherche alors à revenir vers la situation d'équilibre et précipite l'excès de silicium du mélange liquide vers la phase solide du silicium.

Dans les dépôts de type CVD ou MBE, le silicium est apporté depuis la phase gaz (Vapeur), puis il traverse le catalyseur (phase Liquide) avant de précipiter en une colonne de silicium (phase Solide). Ce trajet caractéristique entre les trois phases est à l'origine du nom du mécanisme de croissance : *Vapeur-Liquide-Solide* (VLS).

## c. VLS et VSS

Selon la nature chimique du catalyseur et la température du réacteur, le catalyseur peut se trouver dans l'état liquide, comme les mélanges AuSi, ou solide, comme les alliages cuivre-silicium[59] (cf. 3.7.5) ou palladium-silicium[60] (cf. 3.7.3). Selon l'état du catalyseur, 'Liquide' ou 'Solide', le mécanisme est dit *Vapeur-Liquide-Solide* (VLS) ou *Vapeur-Solide-Solide* (VSS).

En première approximation, la modélisation est identique. Cependant le contact entre deux solides de paramètre de maille différent entraîne l'apparition de contraintes supplémentaires à l'interface de croissance (solide/solide). Les processus de nucléation sont donc légèrement différents[59].

Le processus de diffusion, étape (ii) de la figure 3.2, est directement affecté par la nature du matériau traversé par le flux de silicium. Le mécanisme de diffusion est en effet plus rapide dans les liquides que dans les solides. Wen et al.[61] exploitent cet effet pour la réalisation de jonction abruptes de silicium-germanium. Un catalyseur solide ralentit la vitesse de croissance et limite la taille de la zone de mélange Si-Ge.

## d. Nanofils et dimensions du catalyseur

La précipitation peut théoriquement se réaliser n'importe où dans le mélange liquide. Cependant il est plus favorable de précipiter le silicium vers la phase solide existante plutôt que de créer une nouvelle interface liquide-solide<sup>1</sup>. L'interface liquide-solide est donc le site privilégié de la précipitation du silicium. Sa taille et sa forme déterminent celles du volume de silicium précipité.

Lorsque la croissance est stable, la forme de l'interface varie lentement entre les précipitations successives de silicium. On observe donc la formation d'une colonne de silicium sous le catalyseur. Le diamètre de cette colonne est égal à celui de l'interface solide-liquide. L'utilisation de catalyseur de taille nanométrique entraîne donc la formation de fils de silicium de diamètre du même ordre de grandeur, d'où l'appellation de "*nanofils*".

## 3.2.2 Modélisation

Le processus de croissance, décomposé figure 3.2 en cycles successifs de sursaturation et de précipitation, peut aussi être modélisé par un régime stationnaire. Dans ce cas, la diffusion de matière conduit le silicium de l'interface sursaturée en silicium ( $x_{Au}(2)$ ) vers l'interface en équilibre thermodynamique local avec le solide ( $x_{Au}(1)$ ).

En l'absence d'arguments supplémentaires, les deux modélisations sont acceptables. Aux temps longs les concentrations moyennes  $\bar{x}_{Au}(1)$  et  $\bar{x}_{Au}(2)$  doivent respecter  $\bar{x}_{Au}(2) > \bar{x}_{Au}(1)$  pour qu'il existe un gradient de concentration qui amène le silicium à l'interface solide-liquide.

Au temps courts, la situation est plus complexe. La solidification ne s'opère pas de manière continue mais progresse selon des événements discrets de nucléation. Il peut donc exister des fluctuations de concentration au niveau de l'interface liquide-solide.

---

1. le procédé de nucléation est très sensible à l'environnement

On découpe généralement le processus de croissance en trois étapes principales : (i) incorporation du silicium dans le catalyseur, (ii) transport par diffusion à l'intérieur du catalyseur, (iii) précipitation. A chaque étape, on peut associer un flux de matière  $J_i$ . En régime permanent, pour des échelles de temps grandes devant les processus de nucléation, on a  $J_{(i)} = J_{(ii)} = J_{(iii)}$ .

On est alors dans une situation classique de "contrôle cinétique". Le flux total traversant le système, ie. la vitesse de croissance, est limité par le processus le plus lent : l'incorporation(i), la diffusion(ii), ou la précipitation(iii). On parle alors d'étape cinétiquement déterminante ou 'rate determining step'.

Un schéma de principe plus complet est présenté figure 3.3, avec la prise en compte du transport de matière jusqu'au catalyseur (étape 0) et le détail de l'étape (i).

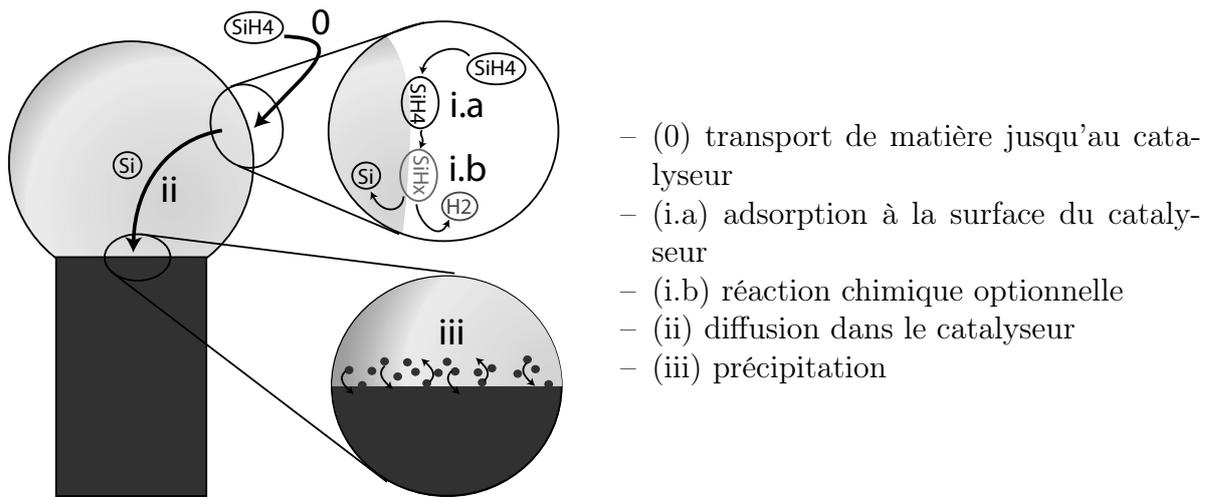


FIGURE 3.3 – Représentation schématique du mécanisme de croissance VLS.

Ces deux étapes supplémentaires permettent de faire la différence entre les deux variantes du mécanisme de croissance VLS présentées dans le prochain paragraphe.

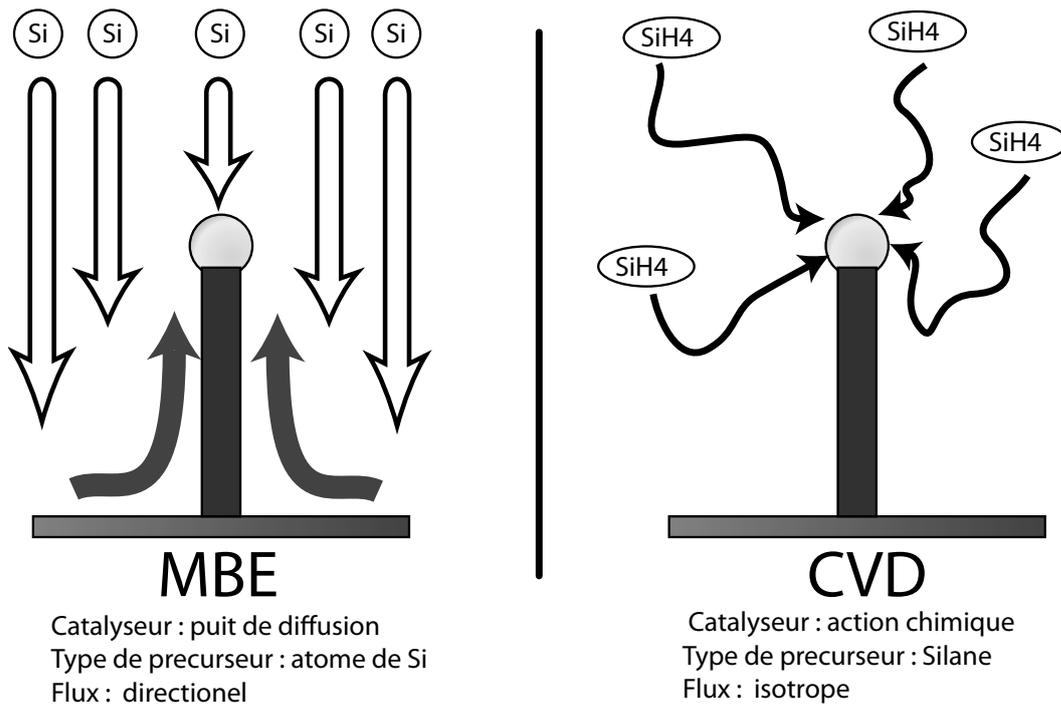
### 3.2.3 Différences entre les procédés MBE et CVD

La littérature emploie le terme de croissance VLS indifféremment de la méthode de croissance. On peut ainsi réaliser la croissance VLS de nanofils de silicium par 'Molecular Beam Epitaxy' (MBE) ou par 'Chemical Vapour Deposition' (CVD). La différence vient alors de la forme sous laquelle le silicium est fourni au système et de l'importance du flux de matière disponible pour la croissance.

#### a. Dépôt de matière par MBE

L'étape (0), l'apport de la matière jusqu'au catalyseur, est différente entre les dépôts CVD et MBE.

Dans le cas de la MBE, il s'agit d'atomes de silicium, évaporés sous ultra vide à partir d'une cellule d'évaporation. La grande majorité de ces atomes arrive sur la surface. Les atomes migrent ensuite de la surface de l'échantillon au catalyseur, qui agit alors comme un puits de diffusion.

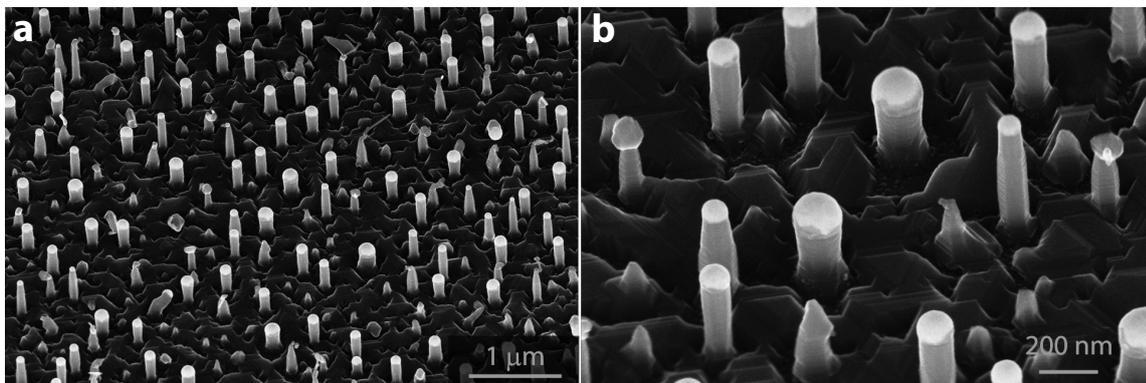


**FIGURE 3.4** – Différences entre la croissance de nanofils par Molecular Beam Epitaxy (MBE) et Chemical Vapour Deposition (CVD)

La modélisation du processus de croissance en MBE s'attachera donc à bien décrire l'étape (0), la diffusion de surface[62, 63]. L'étape de réaction chimique, (i.b), n'existe pas.

Les vitesses de croissances sont de l'ordre de 1 à 10 nm/min[64], ce qui est à mettre en relation avec les faibles pressions partielles,  $10^{-8}$  ou  $10^{-9}$  torr, utilisées dans la chambre lors des dépôts.

La figure 3.5 présente des nanofils de silicium entre 120 et 70 nm de diamètre, obtenus par MBE dans la chambre de préparation du STM du laboratoire. Le flux de silicium provient d'une cellule d'évaporation portée à 1073°C.



**FIGURE 3.5** – Croissance de nanofils par MBE réalisée sur Si[111] dans la chambre de préparation du STM ( $T_{substrat}=500^{\circ}\text{C}$ , 3h30). Le catalyseur initial est un film mince d'or de 2nm environ, qui démouille lors du recuit de préparation. Les échantillons sont imagés par SEM à un angle de  $45^{\circ}$ , la hauteur des fils est d'environ 400nm (soit  $v \simeq 1.9$  nm/min).

*b. Dépôt de matière par CVD*

Pour la CVD, le précurseur est un gaz réactif qui se transforme en silicium après une réaction chimique à l'interface. L'étape (0) est donc une diffusion en phase gaz, très rapide et isotrope. Le catalyseur joue ici un rôle de catalyseur chimique et accélère la transformation du gaz réactif en silicium (étape (i.b) figure 3.3).

L'étape (0) est supposée acquise dans le réacteur CVD car la diffusion des gaz est considérée rapide par rapport aux autres phénomènes. L'étape (i.b), la réaction chimique, occupe par contre une place prépondérante. La réaction chimique ou les processus associés se passent à la surface du catalyseur. La vitesse de la (des) réaction(s) détermine donc le flux maximum de matière pouvant entrer dans le catalyseur. Elle peut donc constituer l'étape cinétiquement déterminante[13, 65].

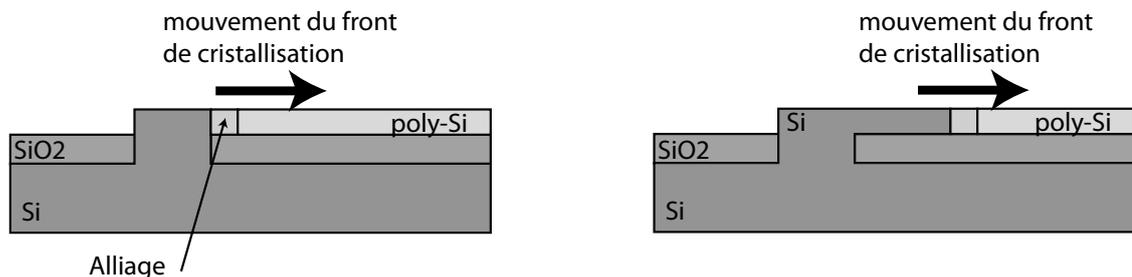
L'étude de cette chimie de surface est difficile ([43], chap. 5), et on occulte souvent la complexité du problème sous le terme de "réaction chimique" sans en préciser le mécanisme. En particulier le calcul de l'énergie d'activation (cf. 2.5.6 p.47) peut révéler quelques surprises.

Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 100 à 1000 nm/min (cf. 3.6.2.b p.84), soit 10 à 100 fois supérieures à celles obtenues classiquement en MBE. Ce chiffre est à mettre en perspective avec la pression partielle du précurseur du silicium dans notre réacteur<sup>2</sup> entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  torr, soit supérieure de 6 ou 7 ordres de grandeur aux valeurs classiques de MBE.

*c. Variante sans dépôt de matière*

Le mécanisme VLS est souvent présenté uniquement pour la croissance des nanofils. Des variations ont cependant été présentées dès 1967[66] pour la réalisation de silicium cristallin sous le terme de 'Thin Alloy Zone Crystallisation' (TAZC). On a donc des mécanismes SLS, LLS, VLS tous basés sur la cristallisation d'une phase solide à partir d'un mélange liquide, selon différentes forces motrices,  $\nabla T$ ,  $\nabla P$ ,  $\nabla \mu$ , ...

En 1984, Anthony [67] propose une application du mécanisme SLS pour la fabrication de silicium sur isolant (SOI) basé sur le principe suivant :



**FIGURE 3.6** – Application du mécanisme de croissance SLS à la fabrication de SOI suivant [67]

Il est clair que la couche de silicium recristallisé contient de nombreuses impuretés métalliques<sup>3</sup> nuisant à ses propriétés électroniques. Le SOI obtenu est donc difficilement utilisable

2. on rappelle que ici notre réacteur est de type Low-Pressure CVD, avec des pressions de travail sub-atmosphériques. Les réacteurs haute pression (HP-CVD) peuvent réaliser des croissances plus rapides.

3. diffusion du métal dans le solide à partir du catalyseur.

pour des applications micro-électroniques. Cependant cette technique est un bon exemple de l'utilisation des alliages métal-silicium pour la fabrication de silicium cristallin. Anthony propose aussi de nombreux brevets pour la fabrication de diode ou cellule solaire à partir du phénomène de "recristallisation".

### 3.3. Thermodynamique de l'équilibre liquide-solide

Aux premiers stades de la croissance, le mécanisme VLS met en contact deux phases condensées : le catalyseur et la colonne solide de silicium. L'échange de matière entre ces deux phases est à la base du phénomène de croissance. Il est donc important de pouvoir modéliser les phénomènes physiques mis en jeu.

La thermodynamique est alors un outil performant qui permet de mettre en évidence les points clef du mécanisme de croissance.

#### 3.3.1 Equilibre et potentiel thermodynamique

La thermodynamique est une branche de la physique qui cherche à déterminer l'évolution des systèmes à partir des paramètres macroscopiques qui les caractérisent, appelées variables d'état. A partir des variables d'état, on construit des potentiels thermodynamiques, homogènes à une énergie, tels que ces potentiels soient minimum à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique reprend tous les paramètres considérés par les variables d'états. Pour les systèmes usuels, on retrouve donc deux équilibres classiques, mécanique et thermique. Si l'on considère aussi la composition du système, l'équilibre chimique s'ajoute aux deux précédents.

On dit souvent qu'un système qui tend vers l'équilibre cherche à minimiser son énergie. C'est presque vrai dans la mesure où il faut bien définir "l'énergie", c'est-à-dire le potentiel thermodynamique à minimiser. Souvent, le potentiel n'est pas la simple énergie interne du système et d'autres termes sont introduits pour modéliser les échanges de chaleur et d'énergie mécanique avec l'extérieur.

Pour le cas d'un système caractérisé par la température (T) et la pression (P), on peut montrer que le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre<sup>4</sup> telle que :

$$G(T, P) = U + PV - TS$$

La différentielle de  $G$  s'exprime alors par :

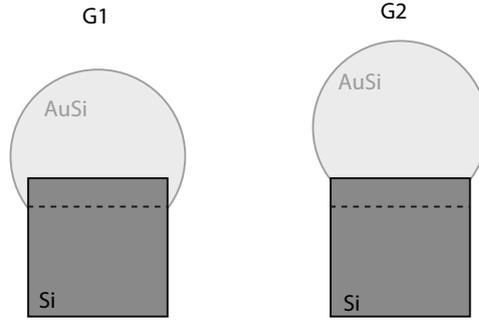
$$dG = V.dP - S.dT + \partial W_{\text{autre}} \quad \text{pour une transformation réversible}$$

$U$  est l'énergie interne du système,  $S$  l'entropie,  $PV$  le travail des forces de pression et  $W_{\text{autre}}$  le travail fourni par les forces autres que la pression.

Muni de ce potentiel thermodynamique il est maintenant possible de comparer les différents états d'un système pour trouver celui de plus bas potentiel, c'est-à-dire celui que l'on observe à l'équilibre thermodynamique.

Nebol'sin et al.[68] utilisent en partie cette approche pour déterminer les conditions nécessaires à l'évolution présentée à la figure 3.7.

4. "Gibbs free energy" en anglais, d'où sa forme abrégée  $G(T,P)$



**FIGURE 3.7** – Système physique considéré dans deux configurations différentes, de potentiel thermodynamique  $G1$  et  $G2$

Pour que la croissance du fil se réalise, il est nécessaire que le système évolue naturellement de  $1 \rightarrow 2$ . Il faut donc  $G1 > G2$  pour cette évolution. Ce critère permet à Nebol'sin et al.[69] d'exprimer une condition nécessaire à la croissance, nommée "*surface tension criterion*" par Schmidt et al.[30].

### 3.3.2 Potentiel chimique du Silicium

La croissance de fil de silicium selon le mécanisme VLS ou VSS nécessite le transfert "naturel" du silicium du catalyseur vers le fil. Thermodynamiquement, on considère que cette évolution du système est un échange de matière entre deux phases qui tend à minimiser le potentiel thermodynamique du système.

Pour modéliser les échanges de matière, on introduit la composition chimique  $(n_i, \dots, n_j)$  comme variable d'état supplémentaire, avec  $n_i$  la quantité de matière du composant  $i$  dans le système. La description macroscopique de chaque phase du système est donc réalisée à l'aide des variables  $(T, P, n_i, \dots, n_j)$ .

Il est alors pratique d'introduire le potentiel chimique  $\mu$  comme la variation de  $G$  suivant les variations de composition. Toute différence de potentiel chimique pour un constituant entraîne un gradient de diffusion de la phase de plus haut potentiel vers celle de plus bas potentiel, dans le but de minimiser le potentiel thermodynamique général du système.

Le potentiel chimique du silicium est donc la dérivée partielle de l'énergie libre  $G$  par rapport à la quantité de silicium,  $n_{Si}$ .

$$\mu_{Si}(T, P, \dots, n_j, \dots) = \frac{\partial G(T, P, \dots, n_j, \dots)}{\partial n_{Si}} \quad (3.1)$$

La composition est un paramètre "extensif" du système, c'est à dire que cette quantité augmente proportionnellement avec la taille du système. A l'inverse  $(T, P)$  sont des paramètres "intensifs" qui ne présentent pas cette caractéristique. Les relations entre  $G$  et  $\mu$  sont donc très différentes de celles entre  $G$  et  $T$  ou  $P$ . En particulier le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes d'ordre 1 permet de montrer (cf. annexe B.1.2.d) :

$$G(T, P, n_i, \dots, n_j) = \sum_i n_i \cdot \mu_i(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (3.2)$$

Pour un système constitué de plusieurs phases ( $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_i$ ), l'équilibre thermodynamique impose l'égalité des potentiels chimique (cf. annexe B.1.4).

$$\mu_{Si}(\Phi_1) = \mu_{Si}(\Phi_2) = \dots = \mu_{Si}(\Phi_i) \quad (3.3)$$

A l'équilibre thermodynamique, les transferts de matière sont globalement nuls entre chaque phase. Attention, l'équilibre thermodynamique n'impose pas que chacun des transferts soit individuellement nul mais simplement qu'à l'échelle du système les échanges de  $1 \rightarrow 2$  et de  $2 \rightarrow 1$  se compensent mutuellement.

### 3.3.3 Application à la croissance des fils

L'équilibre entre une phase liquide et une phase solide est bien décrit par la situation précédente. Le silicium peut précipiter de la goutte liquide vers le solide, ou se dissoudre du solide vers la goutte. A l'équilibre thermodynamique, on a donc l'égalité suivante :

$$\mu_{<Si>eq} = \mu_{(Si)eq} \quad (3.4)$$

avec  $<Si>$  la phase solide de silicium et  $(Si)$  le mélange liquide AuSi. Pour qu'il y ait précipitation de Si solide, ie. croissance du fil, on doit avoir :

$$\mu_{(Si)} > \mu_{<Si>eq} \quad \text{avec} \quad \mu_{<Si>eq} = \mu_{(Si)eq} \quad (3.5)$$

Si on assimile le mélange AuSi liquide à une solution idéale, le potentiel chimique s'écrit : (cf. annexe B.1.3)

$$\mu_{(Si)}(T, P, \dots, n_j) = \mu_{(Si)}^0(T, P) + RT \cdot \ln(x_{Si}) \quad \text{et} \quad x_{Si} = \frac{n_{Si}}{\sum_i n_i} \quad (3.6)$$

La condition de croissance (eq. 3.5) s'écrit alors :

$$\mu_{(Si)}^0(T, P) + RT \cdot \ln(x_{Si}) > \mu_{(Si)}^0(T, P) + RT \cdot \ln(x_{(Sieq)}) \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow x_{(Si)} > x_{(Sieq)} \quad (\ln \text{ est une fonction croissante}) \quad (3.8)$$

La thermodynamique apporte donc ici une modélisation simple du résultat intuitif qui veut que pour précipiter du Si solide à partir du mélange AuSi liquide, il faut que le mélange soit plus concentré en Si qu'à l'équilibre.

On définit la sursaturation  $\Delta x_{si} = x_{(Si)} - x_{(Sieq)}$  avec  $\Delta x_{si} > 0$  pour qu'il y ait croissance du fil.

### 3.3.4 Influence de la taille du système

Lorsque la taille du système devient petite, son énergie libre n'est plus correctement décrite par la seule énergie volumique et on introduit un terme supplémentaire qui modélise l'énergie de surface. On a donc :

$$G' = G_{vol} + E_{surf} \quad (3.9)$$

Cette nouvelle définition de l'enthalpie libre  $G'$  s'accompagne d'un nouveau potentiel chimique  $\mu'$  qui dépend donc de la surface du système. Pour les systèmes macroscopiques l'énergie de surface est négligeable et on a  $\mu' = \mu'(r = \infty) = \mu$ .

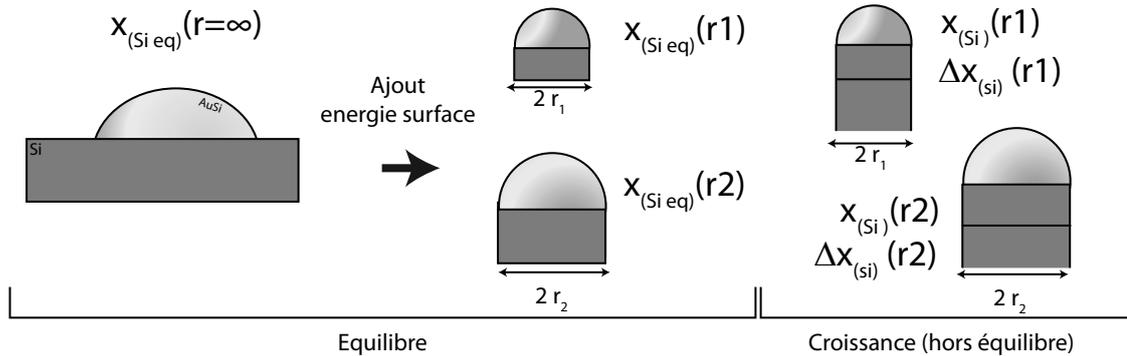
$$\mu' = \mu \quad \text{pour les composants des phases "macroscopiques"} \quad (3.10)$$

$$\mu' = \mu + f(r) \quad \text{pour les composants des phases "nanoscopiques"} \quad (3.11)$$

C'est donc maintenant avec ce nouveau potentiel chimique que l'on va chercher les conditions d'équilibre. On peut montrer que pour une goutte de liquide de forme sphérique le potentiel chimique s'exprime sous la forme suivante (cf. annexe B.3.1) :

$$\mu'(r, T, P, \dots, n_j, \dots) = \mu(T, P, \dots, n_j, \dots) + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.12)$$

La concentration d'équilibre,  $x_{(Si eq)}$  est donc a priori dépendante de la taille du système, ainsi que la sursaturation  $\Delta x_{Si}$ . De manière similaire, la composition et la température de l'eutectique vont aussi varier suivant la taille du système. Cette situation est illustrée figure 3.8 pour deux fils de rayons différents.



**FIGURE 3.8** – Dépendance de la concentration à l'équilibre et de la sursaturation suivant la taille du système

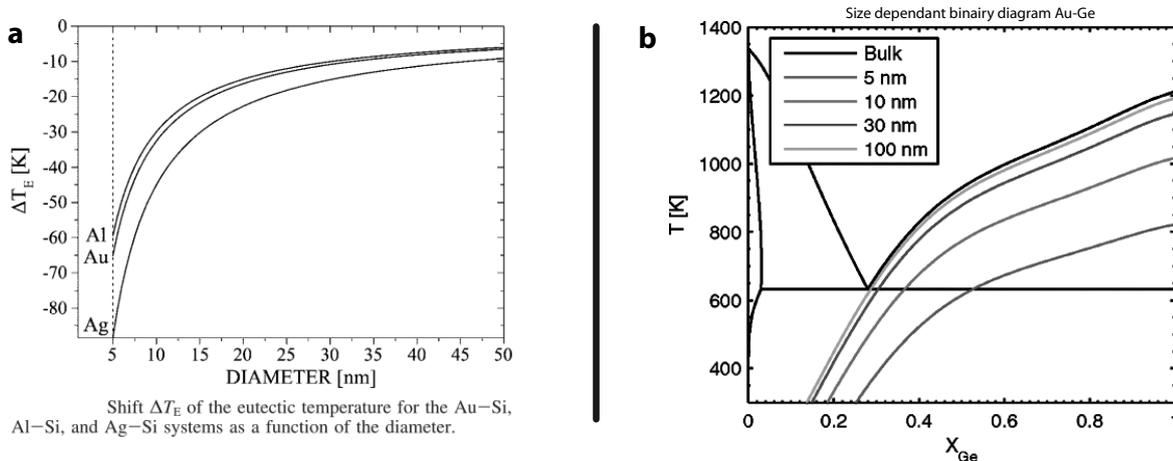
Un calcul simple de cette variation peut se faire en s'inspirant de Dhalluin et al.[70]. Un calcul plus complet est présenté par Schmidt et al.[30] pour les mélanges AuSi, Ag-Si et Al-Si, suivant l'approche de Tanaka et al[71]. L'hypothèse simplificatrice des solutions idéales, dont le potentiel chimique est présenté en (3.6), est alors remplacée par celle des solutions régulières, un peu plus complexe.

Les résultats de Schmidt et al.[30], bien que qualitatifs, sont en accord avec la littérature[72, 73] et montrent que l'effet de la taille du système intervient de manière significative pour des catalyseurs de diamètre inférieur à 20 nm. Le modèle de Yanfeng et al.[74] étudie directement ce problème pour la croissance des nanofils.

Un autre développement, du à Schwalbach et al.[75], montre la richesse du problème de la solidification dans les système fermés de taille réduite. Ce calcul met en avant l'importance des hypothèses, souvent implicites ou peu détaillées, qui font la différence dans le comportement

physique du système. En plus de la contribution des contraintes élastiques dans le potentiel chimique du solide, dénominateur commun de tous les papiers de Voorhees et al.[75, 76, 77], le calcul de Schwalbach et al.[75] prend en compte l'influence de la quantité de matière échangée lors de la formation du germe de nucléation dans l'expression des potentiels chimiques. Cette quantité, ordinairement négligée, s'ajoute à la simple prise en compte de l'énergie de surface et ajoute un autre effet de taille "finie" au problème. Encore une fois, les effets sont perceptibles pour des diamètres inférieurs à 20 nm.

Les effets de taille sont particulièrement importants lors de la croissance de fils de petit diamètre. Kodambaka et al.[78] illustrent cette dépendance pour des nanofils de germanium catalysés par l'or. La situation expérimentale est généralement plus complexe que les simples effets de taille proposés ici, car l'état du catalyseur dépend aussi de la "sursaturation" (liée à la pression partielle du précurseur de germanium) et possiblement de son "histoire" (état métastable).



**FIGURE 3.9** – Décalage de la température de "fusion", ie. formation de l'eutectique, suivant la taille du catalyseur. [a] Résultat extrait de Schmidt et al.[30]. [b] Résultat extrait de Schwalbach et al.[75].

Une erreur courante ici est une mauvaise définition de la "sursaturation" nécessaire à la croissance. Il est important de bien définir ce paramètre par rapport à la concentration d'équilibre dépendante du rayon,  $x_{(Si\ eq)}(r)$ , et non selon concentration de la phase "bulk"  $x_{(Si\ eq)}(r = \infty)$ .

Pour toute croissance de fil, le contact entre les phases du catalyseur et du fil implique d'abord un équilibre thermodynamique (mécanique, thermique et chimique) prenant en compte la taille du système. Cette équilibre, considéré comme atteint dans les conditions usuelles de croissance, est ensuite déplacé pour permettre la croissance du fil. Cette description première peut ensuite être étoffée par l'ajout d'états métastables.

### 3.3.5 Conclusion sur la thermodynamique de l'équilibre liquide-solide

La thermodynamique permet de décrire la croissance à partir des diagrammes binaires classiques, ou modifiés par les effets de taille dus aux petites dimensions des systèmes considérés. En toute logique, il ne faudrait utiliser que ces diagrammes modifiés.

Cependant les variations de température de fusion et de composition ne sont importantes que pour les fils de diamètre inférieur à 20 nm. Dans la pratique, on peut donc utiliser les diagrammes "macroscopiques", à la pression de référence  $P_0 = 1$  bar, pour modéliser la croissance d'une grande partie des nanofils (diamètre  $> 20$  nm).

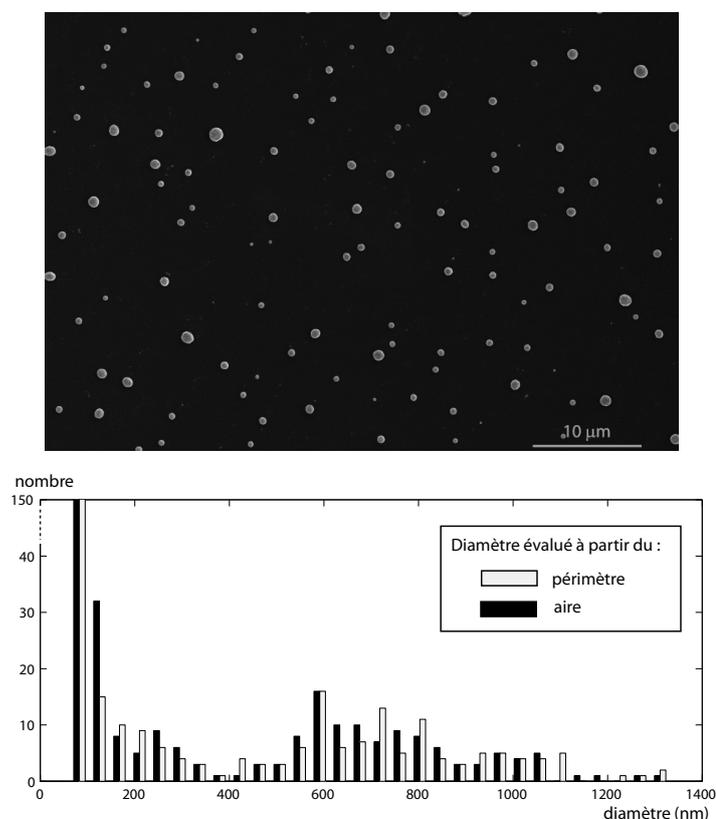
En règle générale, les diagrammes binaires standards fournissent donc une bonne représentation du processus de croissance.

## 3.4. Obtention de catalyseurs de petite taille

Comme indiqué au paragraphe 3.2.1.d (p.52), la dimension de l'interface entre le catalyseur et le fil conditionne le diamètre du fil. L'obtention de fils de petit diamètre ( $< 50$  nm) nécessite donc la synthèse de catalyseurs d'un diamètre similaire.

### 3.4.1 Démouillage de film mince d'or

Le démouillage d'un film mince d'or sur un substrat de silicium permet d'obtenir des gouttes liquides (Au,Si) de taille nanométrique. La distribution en diamètre de ces gouttes est assez large.

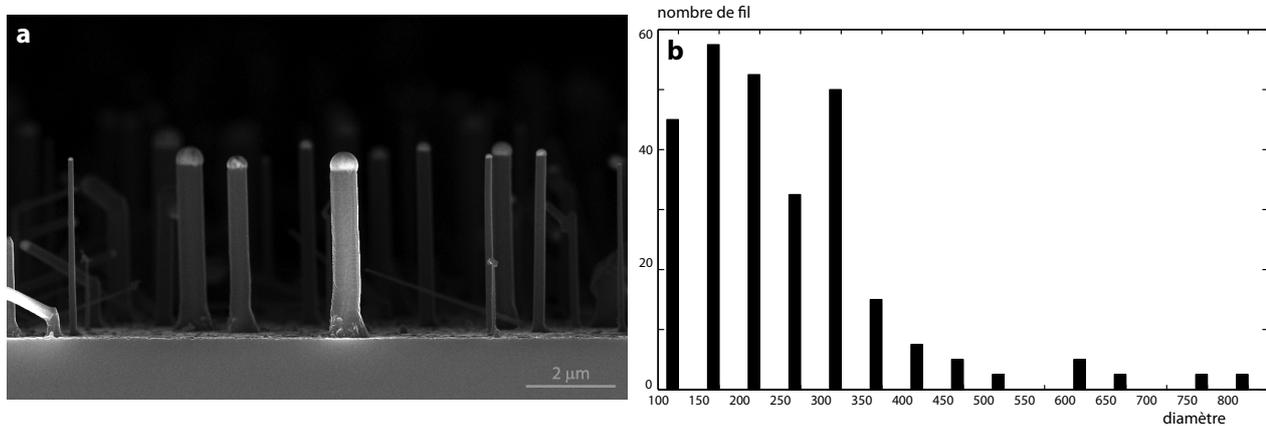


**FIGURE 3.10** – Image SEM et distribution d'une population de gouttes de (Au,Si) issue du démouillage d'une couche mince d'or de 3 nm sur Si[111]. Comptage et analyse de particule réalisés à l'aide d'*ImageJ*. Recuit sous UHV ( $10^{-6}$  torr), 850°C 10 min.

La figure 3.10 présente le résultat caractéristique du démouillage d'une couche d'or de 3 nm sur une surface de Si[111].

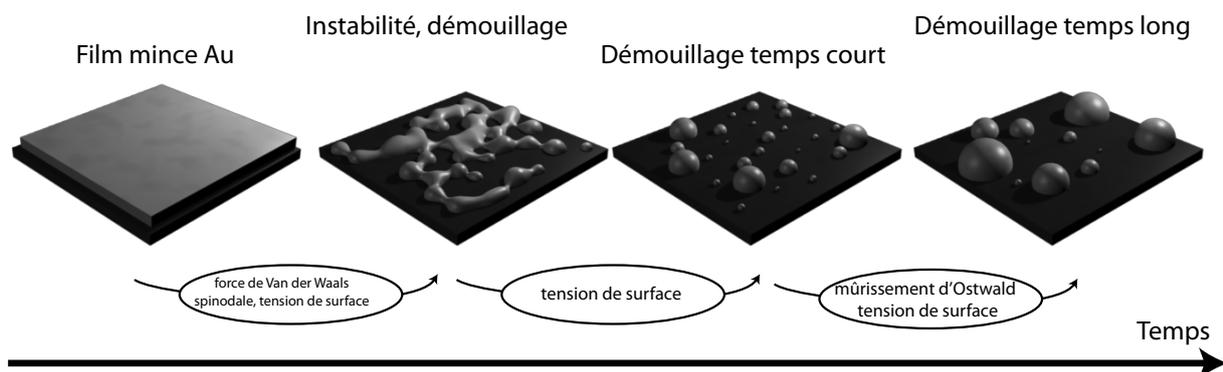
La dispersion en diamètre des catalyseurs se retrouve dans les dimensions latérales des nanofils après croissance. Ceci peut être exploité pour étudier facilement la dépendance en diamètre d'un paramètre particulier (comme la vitesse de croissance des fils).

La figure 3.11 présente un échantillon de nanofils obtenus à partir d'une couche d'or de 2nm démouillée et la distribution de diamètre associée<sup>5</sup>.



**FIGURE 3.11** – [a] Image SEM d'un échantillon de nanofils obtenu à partir du démouillage d'une couche d'or (2nm) sur Si[111]. [b] Histogramme de la distribution des fils selon leur diamètre. (Recuit-démouillage, 850°C, 10 min, 20 mbar H<sub>2</sub> ; croissance fils 650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 8 min).

Il est possible de réduire la dispersion en taille et de centrer la distribution sur une autre valeur moyenne en changeant l'épaisseur du film d'or ou la durée/température du recuit. Le processus d'évolution de la couche d'or est complexe et ne sera pas abordé en détail dans ce travail. La figure 3.12 présente les grandes étapes du processus.



**FIGURE 3.12** – Etapes principales du processus de démouillage

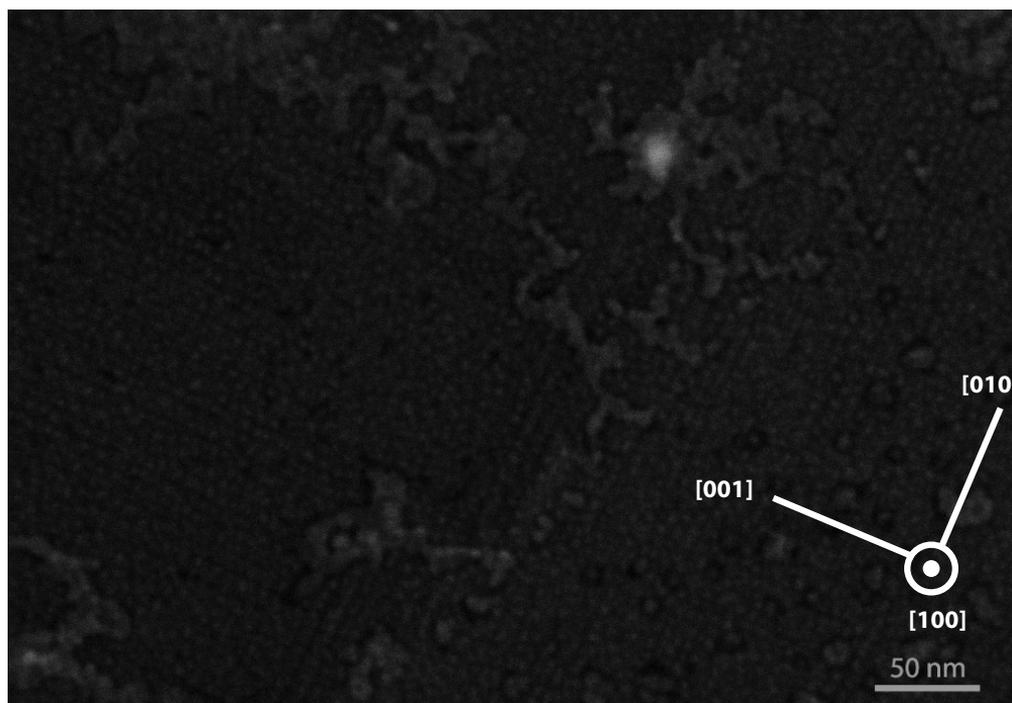
Le processus d'évolution est complètement dynamique. A chaque instant la taille d'une goutte dépend de la position et de la taille de ses voisins ainsi que des longueurs de diffusion.

5. Les nanofils de diamètre inférieur à 100 nm ne sont pas comptabilisés dans cet exemple car la plupart se terminent par un bulbe de Si et non par le catalyseur usuel, cf. figure 4.19 (p.130).

De manière empirique, un film d'or plus épais donne des gouttes plus larges. Une plus grande durée de recuit ou une température plus haute favorise la création de grosses gouttes[79].

Il est donc très difficile de découpler la densité et le diamètre des catalyseurs par cette méthode.

Un dernier problème apparaît lors de l'observation fine de la surface. Les images SEM à haute résolution, figure 3.13, indiquent que la surface du substrat n'est pas une surface de Si pure mais présente de nombreux clusters d'or, alignés suivant les directions cristallographiques, ici [010] et [001].



**FIGURE 3.13** – Détail de la surface d'un échantillon de Si[100] sur lequel un film mince d'or de 5nm a été démouillé (950°C, 15 min, 1.5 torr H<sub>2</sub>).

Le démouillage une couche d'or sur un substrat de Si est la technique la plus simple pour obtenir des catalyseurs liquides AuSi pour la croissances de nanofils. Cependant cette technique présente plusieurs désavantages :

- on obtient une population de catalyseur, avec une large dispersion en taille
- il est difficile de découpler diamètre et densité
- le contrôle du démouillage est complexe car le processus évolue avec le temps jusqu'au démarrage de la croissance
- la surface entre les catalyseurs est couverte de clusters d'or

Dans le but d'obtenir des nanofils de densité et de taille calibrée, on se tournera donc vers d'autres méthodes.

*Remarque : le processus de démouillage est sensible à beaucoup de paramètres, comme l'état de surface ou la pollution. Dans notre réacteur, il est difficile d'obtenir un échantillon tel que celui présenté figure 3.10. La sensibilité est telle que le démouillage d'une couche d'or sur un substrat de silicium peut servir à qualifier le réacteur vis à vis des problèmes d'oxydation et d'oxygène résiduel. Ce problème est exposé plus amplement dans l'annexe C (p.205).*

### 3.4.2 Lithographie

La lithographie est la technique la plus robuste pour obtenir des catalyseurs de la bonne taille placés à une certaine position. La littérature présente plusieurs exemples de croissance de nanofils localisés et calibrés en diamètre avec ce type de procédé : lithographie classique[28], E-beam[80] ou auto-organisée[81]. Ces procédés de fabrication sont illustrés figure 3.14.

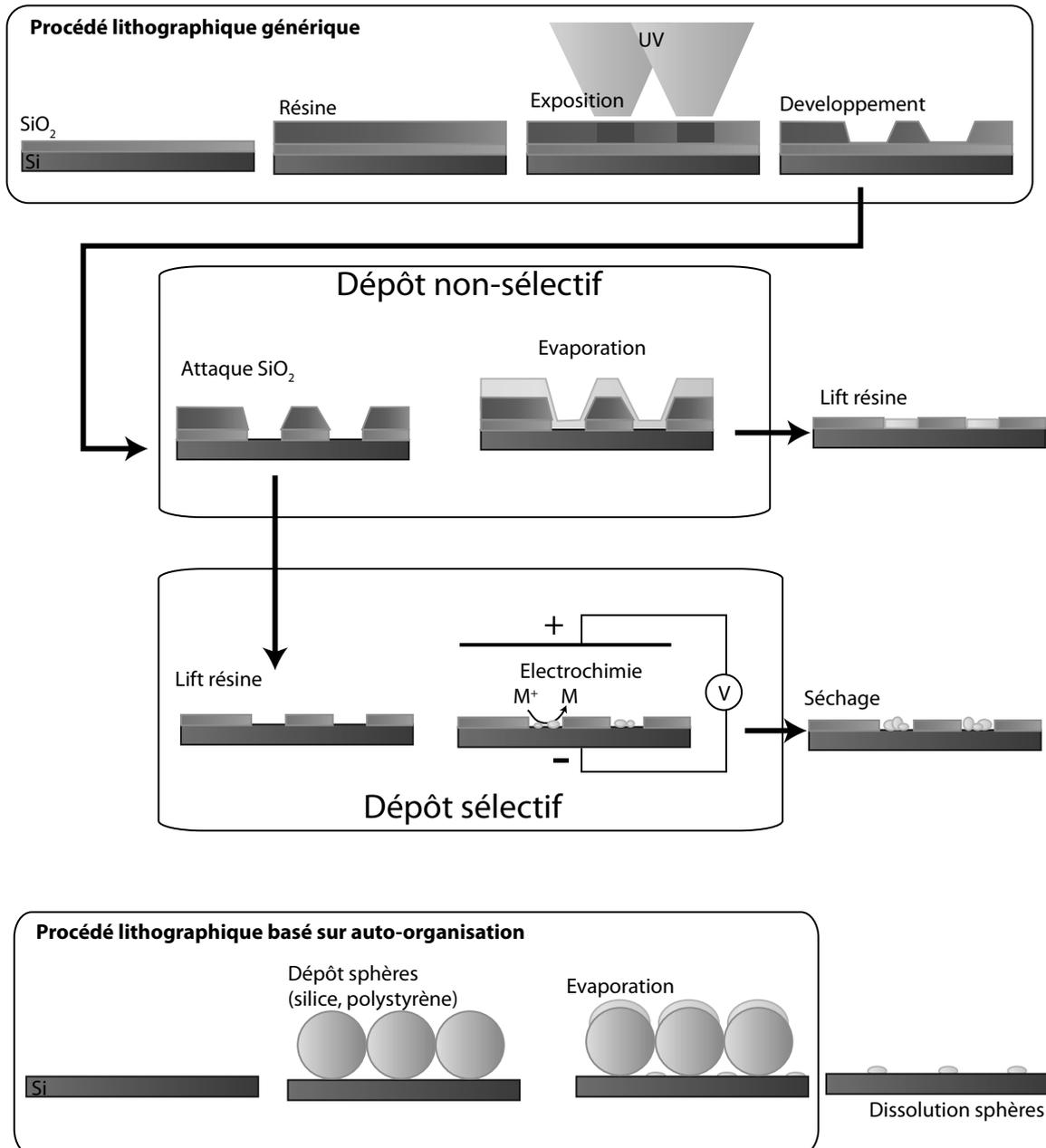


FIGURE 3.14 – Exemples de procédés de dépôt de métal localisé.

La croissance de nanofils nécessite de délimiter des zones de petites tailles entre quelques nanomètres et centaine de nanomètres de diamètre. Les procédés lithographiques "classiques" sont alors performants pour la délimitation des zones de grande taille mais peinent à déterminer des zones de petite taille ( $\sim 20$  nm). Des solutions techniques existent (UV lointain, travail des masques pour optique sub-longueur d'onde) mais les coûts des équipements sont prohibitifs.

On peut alors utiliser un canon à électron (E-beam) pour délimiter les zones individuellement. L'aspect parallèle du procédé est perdu, mais la résolution est excellente ( $\sim 4\text{-}5$  nm). Les équipements de type E-beam sont cependant assez rares et lourds d'utilisation pour une utilisation régulière des substrats en croissance.

Les procédés basés sur l'auto-organisation apparaissent alors comme une solution technique élégante et peu coûteuse. L'étape de masquage classique (ou électronique) est remplacée par l'organisation spontanée d'éléments à la surface du substrat (colloïdes, polymères). Ces techniques restent pour l'instant du domaine du laboratoire et ne sont pas encore assez robustes pour être utilisées dans l'industrie.

### 3.4.3 Dépôt de colloïdes

En l'absence de procédés lithographiques fonctionnels au début de ma thèse (classique, E-beam ou auto-organisé), j'ai développé un montage pour déposer des colloïdes d'or sur un substrat de silicium. Cette technique permet de disposer facilement de substrats propres sur lesquels sont disposés des catalyseurs de taille maîtrisée, avec un certain contrôle sur la densité.

On trouve dans le commerce des solutions aqueuses de colloïdes d'or (British BioCell) qui présentent directement une distribution en taille réduite. Ces produits sont assez bon marché car ils sont à la base de l'imagerie TEM des systèmes biologiques, avec l'utilisation de colloïdes enduits d'anticorps spécifiques. Pour notre application (croissance de fils), ces colloïdes d'or forment une population de catalyseur de taille contrôlée qu'il suffit de déposer sur le substrat.

On propose ici un montage de dépôt de colloïdes, spécifique des colloïdes d'or décorés par des citrates dans une solution aqueuse (la version la plus courante dans le commerce). Ces colloïdes sont stabilisés de manière électrostatique et présentent une charge effective négative, induite par les fonctions carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) des citrates liés<sup>6</sup>.

#### *a. Méthode expérimentale*

Le montage final de dépôt a été conçu pour répondre aux défauts constatés dans le montage précédent, figure 3.15.

Les colloïdes étant chargés négativement (citate,  $\text{COOO}^-$ ), l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  permet de les déplacer. Pour réaliser le dépôt, il faut donc que le substrat soit l'électrode positive. Les montages utilisant des électrodes planes, la situation est analogue à celle d'un condensateur plan. La valeur du champ électrique est donc définie par :

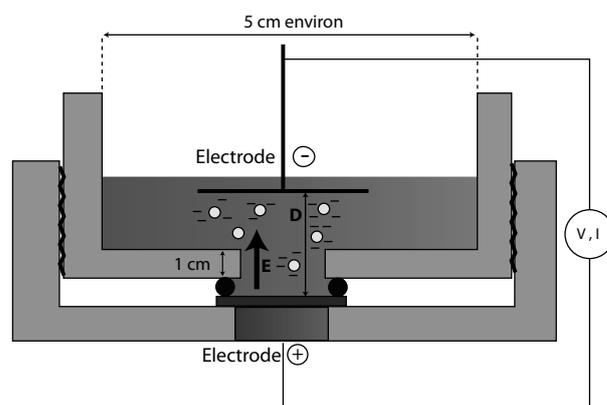
$$\vec{E} = -\vec{\text{grad}}(V) \quad ||E|| = \frac{V}{D} \quad (3.13)$$

avec V la valeur de la tension appliquée entre les deux électrodes et D la distance entre les plaques.

Dans le montage initial, la valeur du champ électrique est faible car les électrodes sont assez espacées ( $D \sim 1 - 2$  cm). Il faut donc appliquer une tension importante pour déposer les

---

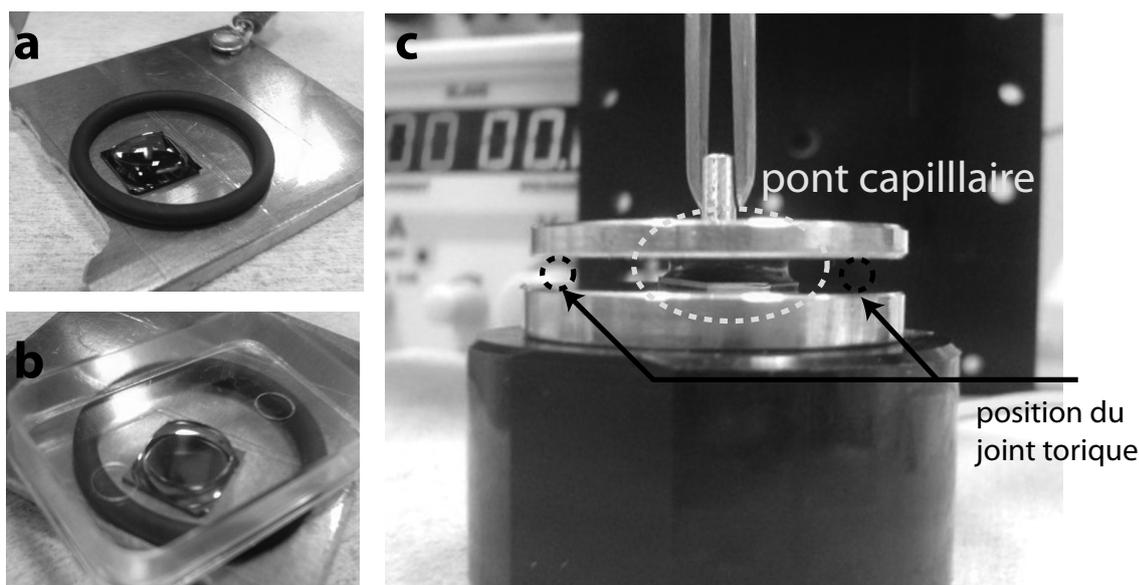
6. Le citrate est un tri-acide.  $\text{p}k_a = (3.13), (4.76), (6.4)$ . Au pH de la solution ( $\simeq 6 - 7$ ), au moins deux des fonctions acides sont sous la forme carboxylate ( $\text{COO}^-$ ).



**FIGURE 3.15** – Schéma du montage initial de dépôt de colloïdes.

colloïdes. De même, le volume de solution utilisé est conséquent car il faut remplir le récipient jusqu'à ce que l'électrode supérieure soit bien immergée ( $V \sim 10$  ml).

Le nouveau montage utilise le principe des ponts capillaires pour confiner le liquide entre les électrodes, sans autre contact physique. Le pont capillaire se forme d'autant mieux que la goutte de colloïdes en solution (aqueuse) démouille sur le silicium. La figure 3.16 présente la preuve de concept et une première réalisation du montage.



**FIGURE 3.16** – Principe du nouveau montage de dépôt de colloïde, à base de pont capillaire sur un échantillon de référence Si[111],  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ . Le joint torique sert à assurer le parallélisme entre les deux électrodes et calibrer leur écartement.

La figure 3.16.[a] montre une goutte d'eau démouillant sur un substrat de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  de Si[111]. Le pont capillaire se forme lorsqu'une surface est assez proche de la goutte, ici un couvercle plastique, figure 3.16.[b]. Le volume du pont capillaire est déterminé par la quantité de liquide présente initialement dans la goutte. Il peut être ajusté de manière à couvrir le maximum de la surface du substrat (typiquement le disque inscrit dans le carré de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ). L'ajustement de la hauteur est réalisé par la présence d'un joint torique d'une épaisseur appropriée. La figure 3.16.[c] présente une première réalisation du montage, avec une solution de colloïdes de

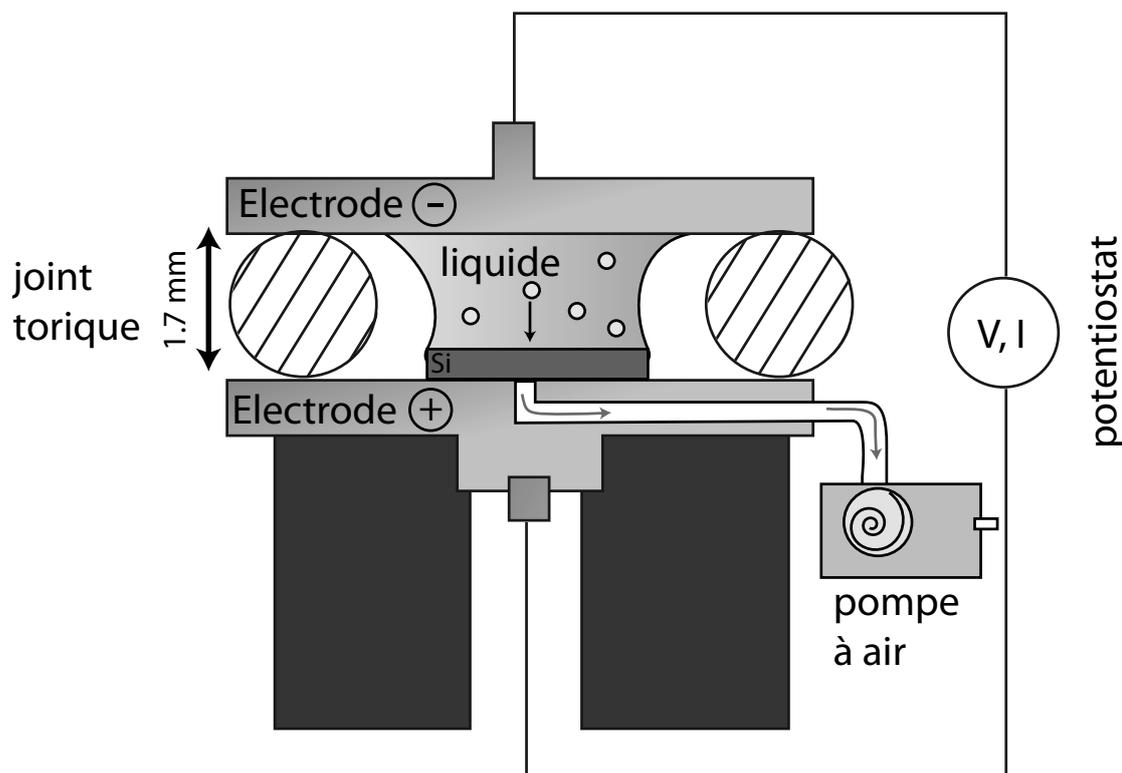
50 nm (de couleur rouge, due à l'interaction entre les plasmons à la surface des colloïdes et le rayonnement lumineux).

Le passage de la preuve de concept au montage final a été réalisé en plusieurs fois, avec des montages intermédiaires non présentés ici.

Dans la version finale de ce montage, figure 3.17, on ajoute une technique de maintien de l'échantillon. La présence du pont capillaire induit une force tire l'échantillon vers le haut (réduction de la surface), ce qui provoque rapidement un court-circuit si le substrat touche en même temps l'électrode du haut et du bas. Il faut donc maintenir l'échantillon plaqué contre l'électrode inférieure. La technique de maintien adoptée ici est pneumatique et utilise une petite pompe d'aquarium<sup>7</sup>.

Ce nouveau montage offre plusieurs avantages par rapport au précédent :

- le dépôt des colloïdes et les procédures associées sont plus rapides (montage/démontage)
- le volume de solution utilisé est divisé par 100 (100  $\mu\text{L}$  pour 10 ml au départ)
- le champ électrique est environ 10 fois supérieur (écartement 1.2 mm substrat-électrode+ par rapport  $\simeq$  1 cm)



**FIGURE 3.17** – Principe du nouveau montage de dépôt de colloïde, à base de pont capillaire. Les électrodes sont séparées de 1.7 mm (épaisseur du joint torique). La pompe sert à maintenir l'échantillon contre l'électrode inférieure.

*Remarque : une technique similaire de dépôt de colloïde a été mise en place et publiée indépendamment en 2010 par Manandhar et al.[82].*

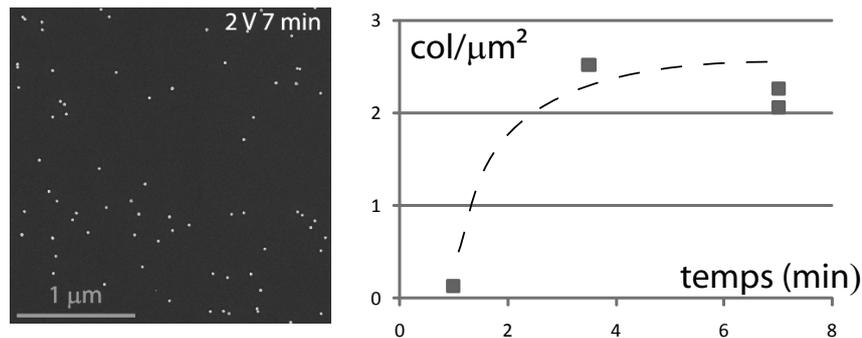
7. 'all credits are due to Mr. Eric Delamadeleine'

## b. Dépôt de colloïdes

Le dépôt de colloïde peut être réalisé à tension constante,  $U$ , pour des temps différents. La figure 3.18 présente le nombre de colloïde par  $\mu\text{m}^2$  pour trois temps différents.

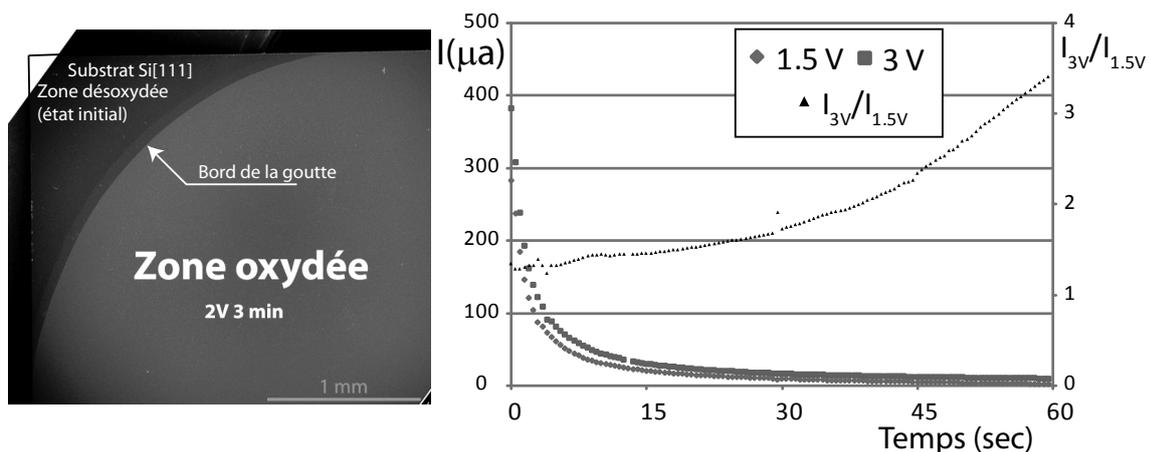
La densité de colloïdes augmente rapidement aux temps courts et finit par se stabiliser, ici vers  $2.5 \text{ col}/\mu\text{m}^2$  pour une tension de 2 V et un joint de 1.7 mm sur un substrat Si[111]p+.

Cette variation atypique est à relier avec la dépendance en temps du courant ( $I$ ) à tension constante ( $U$ ) qui traverse les électrodes.



**FIGURE 3.18** – Mesure de la densité de colloïdes (50 nm) déposés sur Si[111]p+ à 1 min, 3 min 30 et 7 min pour une tension de 2 V (joint 1.7 mm). La courbe en pointillé indique une tendance globale.

L'observation SEM de la surface, figure 3.19, montre que la surface de silicium sous la goutte est oxydée. Cette observation peut être simplement vérifiée en observant le comportement de la goutte liquide, qui mouille la zone de dépôt des colloïdes et évite les bords du substrat encore désoxydés.



**FIGURE 3.19** – Image SEM de la zone de dépôt (gauche). Dépendance en temps du courant traversant les électrodes (droite).

Ce phénomène est en accord avec le comportement du silicium et les bases de l'électrochimie. L'électrode positive, ici un substrat Si[111]p+, est le siège de la réaction l'oxydation. Pour les tensions utilisées, on observe donc l'oxydation du silicium (Si) en silice ( $\text{SiO}_2$ ) lors du dépôt des colloïdes.

Le tracé de  $I(t)$ , figure 3.18, montre une décroissance du courant très rapide en fonction du temps pour  $U=1.5$  V (en bleu) ou  $U=3$  V (en rouge). On peut interpréter cette décroissance avec l'oxydation de la surface de l'électrode positive ( $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ ), ce qui augmente rapidement la résistance du montage. La tension  $U$  étant imposée, le courant diminue rapidement ( $U = R \times I$ ).

Le rapport  $I_{3\text{ V}}/I_{1.5\text{ V}}$ , figure 3.18 (échelle de droite), semble augmenter avec le temps et ne se stabilise pas pendant les premières 60 secondes. Il existe donc un courant faible, mais non nul, qui traverse la couche de silice.

Par rapport aux temps de dépôt présentés figure 3.18, la mesure de  $I(t)$  de la figure 3.19 se place dans les temps courts. On peut donc conclure que le dépôt de la majorité des colloïdes s'effectue lorsque la surface du substrat est déjà oxydée et la densité de courant faible.

### *c. Conclusion sur le dépôt de colloïdes*

On peut déposer des colloïdes de plusieurs manières différentes. La méthode proposée par le fabricant (British BioCell) consiste en un dépôt de lysine (un polymère chargé positivement) sur le substrat qui attire les colloïdes (chargés négativement). La technique de dépôt proposée ici permet de déposer les catalyseurs sans apporter trop d'éléments extérieurs (carbone).

Afin d'obtenir des fils en épitaxie sur le substrat, la surface des échantillons préparés par ce montage doit être désoxydée. Il est nécessaire d'effectuer cette désoxydation en phase vapeur<sup>8</sup> (HF 50%,  $\sim 1$  min), afin de maintenir les colloïdes sur la surface du substrat. La même étape de désoxydation en phase liquide (HF 10%  $\sim 1$ min) enlève tous les colloïdes de la surface, de manière analogue à une étape de "lift-off".

Si la technique de dépôt est simple, la compréhension des phénomènes physico-chimiques à l'interface du substrat (électrode positive) est complexe. De manière empirique, on peut contrôler la densité des colloïdes en jouant sur :

- la concentration initiale de colloïdes dans la solution aqueuse
- la durée du dépôt (temps long, densités plus élevées)
- la tension appliquée (tension importante, densités élevées)

Les dépôts de catalyseur préparés selon ce mode de fabrication rapide ne permettent pas de localiser spécifiquement l'emplacement de chaque catalyseur. Ces substrats peuvent néanmoins servir à étudier en amont le comportement de dépôts localisés, réalisés par E-beam ou lithographie. On peut alors identifier les problèmes de croissance spécifiques à ce type de substrat et proposer des procédés de CVD adaptés.

### **3.4.4 Dépôts simple et en puits**

Le résultat de tout procédé de dépôt de métal localisé rentre dans l'une des catégories suivantes :

- dépôt simple, dans laquelle le métal est simplement déposé sur le silicium
- dépôt en puits où le métal est localisé dans des trous débouchant sur le silicium

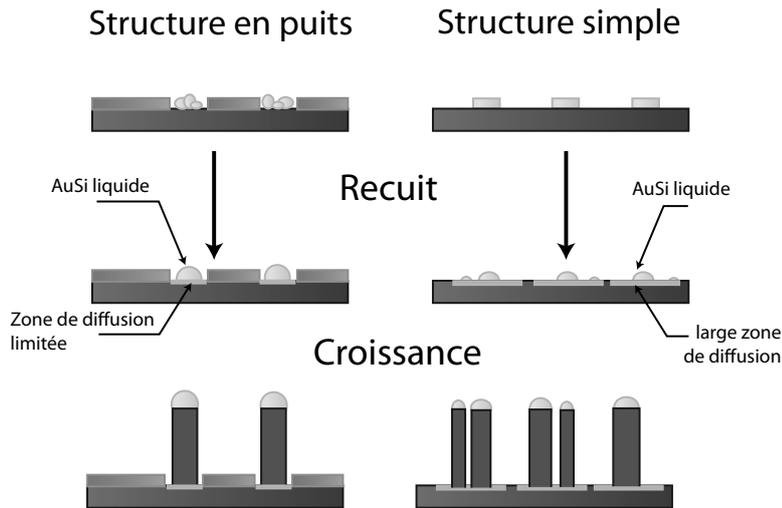
---

8. Cette étape a été grandement simplifiée par le développement d'un montage dédié pour les désoxydations en phase vapeur.

La principale différence entre ces deux structures est leur comportement lors des étapes de croissance ou de recuit à haute ou moyenne température[28], figure 3.20.

Pour la structure simple, la diffusion du métal est libre sur la surface. La zone auparavant bien délimitée s'élargit et se transforme durant le processus de croissance (recuit+dépôt). Au terme de l'étape de croissance, on peut alors obtenir plusieurs nanofils par zone de dépôt initial.

Dans le cas de la structure en puits, on choisit le matériau de la couche supérieure (souvent  $\text{SiO}_2$ ) tel que la diffusion du métal soit lente sur les parois du puits. Lors de l'étape de recuit, le dépôt reste alors localisé spatialement. Cela maximise les chances d'obtenir un nanofil pour une zone dépôt lors de l'étape de croissance.



**FIGURE 3.20** – Evolution des dépôts simple et en puits lors des étapes de croissance et de recuit.

La forme et la cristallinité du dépôt initial importent peu lorsque le mécanisme est de type VLS. Lors de la formation de l'alliage liquide, toutes les interfaces internes disparaissent et seule l'interface  $\text{AuSi}_{\text{liquide}}/\text{Si}_{\text{solide}}$  subsiste. La situation est différente lorsque la croissance est réalisée suivant le mécanisme VSS, mais ce problème n'a pas été étudié plus en profondeur ici, l'or (type VLS) étant le principal catalyseur utilisé.

La diffusion du métal sur le substrat se révèle être un problème important durant l'étape de recuit mais aussi durant l'étape de croissance des fils. Cette interaction particulière entre la diffusion de surface et la croissance des fils sera particulièrement étudiée au chapitre 4, paragraphe 4.2 (p.117).

Le passage d'une particule métallique pure à l'alliage de la croissance est détaillé pour des colloïdes d'or au début de la partie suivante.

## 3.5. Du catalyseur au fil

La relation entre le dépôt de métal initial et le catalyseur de croissance des fils n'est pas directe. Les paragraphes suivants visent à expliciter les phénomènes mis en jeu entre le catalyseur et la colonne de silicium, au début, pendant et à la fin de la croissance.

En particulier, on choisit ici de mettre en avant la mesure de l'angle de mouillage formé par le catalyseur liquide et le fil.

L'étude de cet angle est importante pour deux raisons.

Premièrement sa valeur ajuste le volume du catalyseur liquide et le diamètre de la colonne de silicium, ce qui permet de calculer la taille de catalyseur nécessaire pour la croissance de fils d'un diamètre particulier.

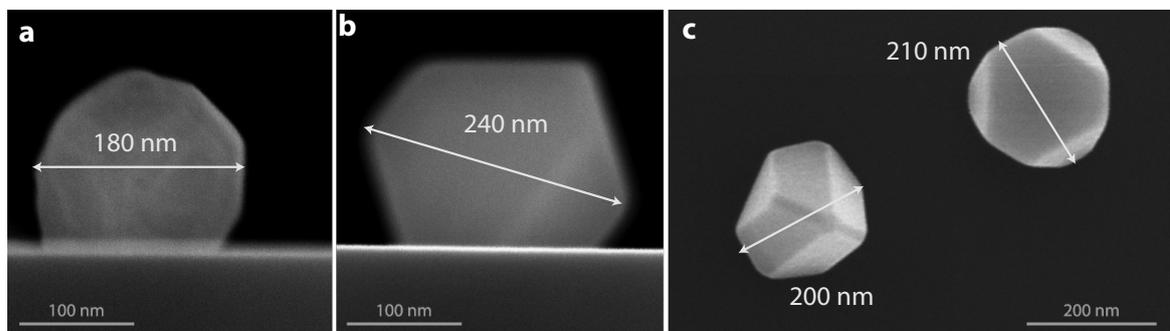
Deuxièmement, le calcul théorique de cet angle de mouillage permet de vérifier l'adéquation entre les paramètres utilisés pour la modélisation thermodynamique de la croissance et les résultats expérimentaux.

### 3.5.1 Forme du catalyseur

#### *a. Exemple de forme initiale d'un catalyseur*

La croissance à partir des colloïdes d'or commence à partir d'une particule d'or solide. Les particules solides présentent généralement des formes géométriques complexes, ce qui rend l'évaluation de la quantité d'or hasardeuse, si on ne prend en compte qu'une dimension latérale moyenne.

La figure 3.21, présente des colloïdes d'or issu d'une solution commerciale (British Biocell), calibrée pour un diamètre de 200nm. Les formes et les facettes observées varient beaucoup d'un colloïde à l'autre.



**FIGURE 3.21** – Images SEM de colloïdes d'or d'environ 200 nm de diamètre déposés sur un substrat de Si. [a] et [b] Vues latérales. [c] Vue verticale.

*b. Variation de volume*

L'or solide se présente usuellement dans une structure Cubique Face Centrée (CFC) très compacte ( $c=0.74$ ). La variation de volume lors de la transition solide→liquide est de  $+5.5\%$ <sup>9</sup> pour l'or pur. Le silicium<sup>10</sup> est un cas particulier avec un volume massique plus grand en phase solide qu'en phase liquide,  $-10\%$  solide→liquide d'après Glazov et al.[83].

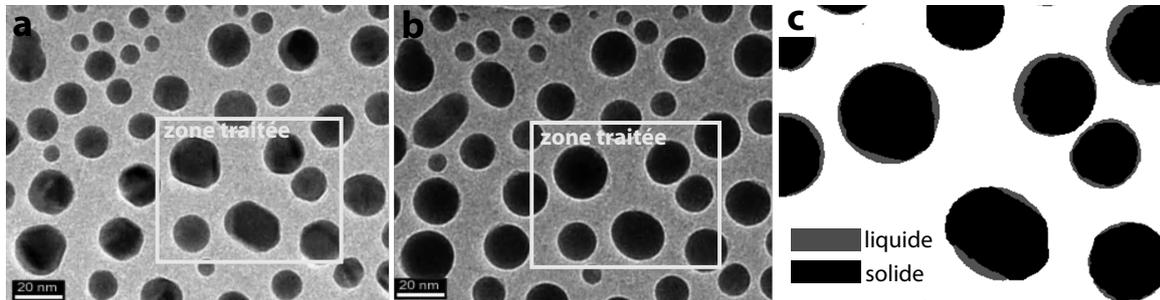
L'introduction d'atomes de silicium à hauteur de 19%, bien que plus petits ( $Z_{Si}=14$ ,  $Z_{Au}=79$ ), tend à faire augmenter le volume de la particule lors de la formation de l'alliage.

Cependant le diagramme binaire Au-Si présente un point eutectique très bas ( $363^\circ\text{C}$ ) par rapport aux deux températures de fusions des corps purs ( $T_f(Au) = 1064^\circ\text{C}$ ,  $T_f(Si) = 1414^\circ\text{C}$ ), ce qui témoigne d'une interaction particulière entre l'or et le silicium.

Une étude par diffraction des rayons X du mélange liquide AuSi montre que la distance inter-atomique moyenne est légèrement plus petite dans le mélange AuSi que dans un liquide d'or pur[84].

On peut donc considérer que l'interaction particulière entre Au et Si dans ce système ne change pas la tendance globale d'une augmentation du volume avec l'introduction de silicium. Le calcul exact de cette dilatation est difficile mais on peut estimer une limite haute de 20% si tout le tout le silicium ajouté participe à l'augmentation.

Hofmann et al.[60] apportent une réponse partielle au problème avec l'observation in-situ de la formation de l'alliage liquide AuSi à partir de particules Au solides.



**FIGURE 3.22** – Suivi de la formation de l'alliage AuSi par TEM in-situ sous flux de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (extrait d'une séquence vidéo de [60]). [a] Etat solide initial des particules d'or. [b] Etat liquide juste avant la nucléation des fils. [c] Superposition des zones correspondantes en [a] et [b] après seuillage et colorisation.

L'observation conforte l'augmentation de volume lors de la formation de l'alliage mais la variation de la surface projetée est très faible. Encore une fois le calcul et les observations sont sujets à caution car les les particules ne sont pas libres mais supportées par une membrane de  $\text{SiO}_x$ . Leur forme s'adapte pour minimiser l'énergie d'interface.

9. 'Manufacturing engineering and technology', Kalpakjian, Schmid, Édition : 5 - 2006, "10.6 Defects p 275"

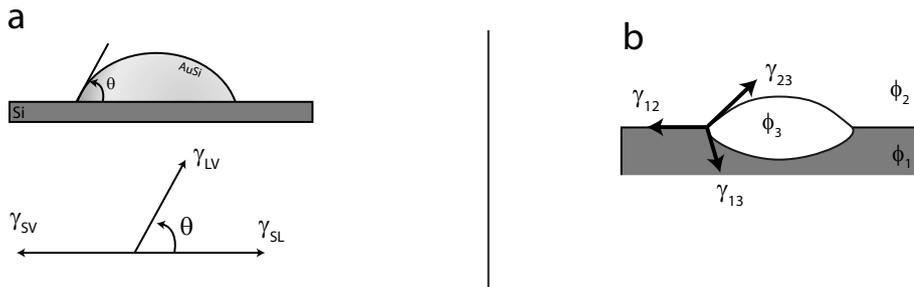
10. Le germanium suit la même évolution que le silicium, environ  $-5\%$

### 3.5.2 Angle de mouillage

#### a. Angle de mouillage sur une surface

Lorsque une goutte de liquide est mise en contact avec un solide, le système tend vers la minimisation de l'énergie de surface. Dans le cas du système AuSi<sub>liquide</sub> sur Si<sub>solide</sub>, les valeurs des énergies de surface sont telles que la goutte de liquide à la composition du liquidus "démouille" sur la surface de Si[85] (ie. situation de mouillage partiel).

Le système prend alors la forme suivante :



**FIGURE 3.23** – [a] Mouillage partiel d'une goutte liquide sur une surface solide. Le fluide est dit "mouillant" quand  $\theta = 0$ , "partiellement mouillant" quand  $\theta \in ]0, \pi[$ , et en "démouillage parfait" quand  $\theta = \pi$ . [b] Minimisation de l'énergie de surface en présence de trois phases déformables, *triangle de Neumann*.

Sur une surface plane, figure 3.23[a], on peut montrer la relation suivante, "*loi de Young*", entre les différentes énergies de surfaces, notées  $\gamma$ , indicées par les différentes phases, Liquide(L), Solide(S), Vapeur(V), figure 3.23.a.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (3.14)$$

La physique de ce système est illustrée dans [86]. La démonstration de cette loi à partir de la minimisation de l'énergie libre du système est traitée dans [87] et utilise le fait que la goutte peut "glisser" sur l'interface plane solide-liquide lors de petites variations de volume.

Lorsque cette interface particulière ( $z=0$ ) est remplacée par une interface de liquide déformable on obtient la relation dite du "*triangle de Neumann*". Cette fois il n'y pas de direction particulière et tous les angles sont mis en jeu. On a alors un relation "vectorielle" entre  $\gamma_{\vec{SV}}$ ,  $\gamma_{\vec{LV}}$ ,  $\gamma_{\vec{SL}}$ , figure 3.23.b.

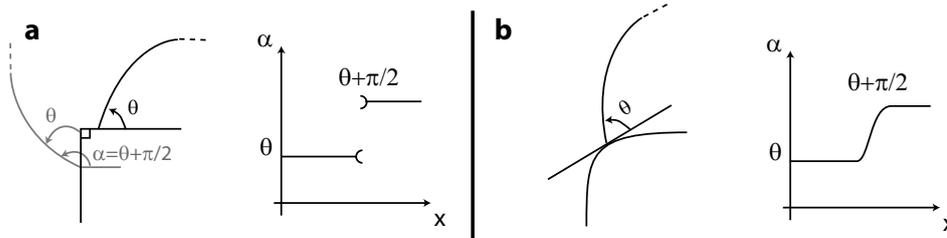
$$\gamma_{\vec{SV}} + \gamma_{\vec{LV}} + \gamma_{\vec{SL}} = \vec{0} \quad (3.15)$$

Cette généralisation de la *loi de Young* ainsi que ses variantes (ajout de la tension de ligne) utilisent toujours la même approche variationnelle, cad. la minimisation de l'énergie totale du système[88, 89]. Les surfaces sont supposées pouvoir minimiser leur interface en se déformant et se courbant (d'où l'utilisation des courbures locales moyenne et gaussienne). Cette hypothèse est tout à fait pertinente pour la modélisation d'un liquide<sup>11</sup> mais les solides peuvent accommoder les contraintes différemment.

11. même si la limite entre solide et liquide devient assez floue pour la surface de AuSi liquide[90]

*b. Angle de mouillage sur un fil*

A la figure 3.24.a, l'approche locale de minimisation de l'énergie[91] donne un angle de mouillage  $\theta$  invariant avant et après l'interface. L'angle de mouillage par rapport à l'horizontale,  $\alpha$ , présente donc une discontinuité lors du passage du raccordement en ( $X=0$ ), avec  $X$  l'abscisse curviligne suivant la surface du fil. Cette approche masque donc la physique à l'interface et elle ne permet pas de conclure sur la forme prise par la goutte de liquide au sommet du fil.



**FIGURE 3.24** – Problème à l'interface. [a] Discontinuité à l'interface. [b] Situation régularisée.

A la figure 3.24.b, une régularisation est proposée par Schwarz et Tersoff [92], qui considèrent une interface localement courbe. Dans ce cas, on définit l'équilibre des forces par rapport à la tangente locale à la surface, ce qui permet de retourner à la situation de loi d'Young, (eq. 3.14), avec la tangente comme direction particulière.

La rupture de l'interface est donc difficile à modéliser et mis à part Schwarz et Tersoff [92], le problème est souvent éludé ou ramené une loi d'Young modifiée.

*c. Tensions de ligne et tensions de surface*

Certaines modélisations ajoutent aux tensions de surface,  $\gamma_{ij}$ , la tension de ligne,  $\tau/r$ . Ce dernier terme est directement à prendre au sens de Gibbs, c'est-à-dire l'excès ou le défaut d'énergie dû à la présence de l'interface[89]. L'importance de ce terme, supposée grande aux petites dimensions[93, 94], est très faible numériquement pour le système AuSi dans les configurations adaptées à la croissance des nanofils de silicium[95, 96].

*d. Conclusion et perspectives sur l'angle de mouillage*

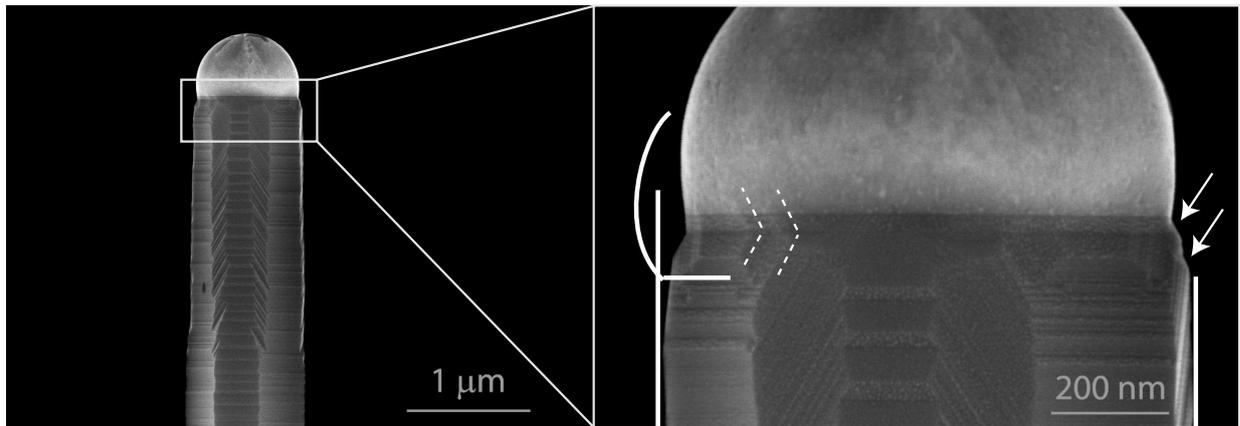
A titre d'exemple, une application du *triangle de Neumann* à la croissance des nanofils est proposée à l'annexe A.1 p.181. Ce développement se base sur l'idée que les interfaces solides peuvent être considérées déformables dans le cadre de la croissance.

Le calcul complet de l'angle de mouillage à partir des données thermodynamiques est donc complexe. Les hypothèses mêmes de ce calcul sont difficiles à vérifier. Dans ces conditions, les observations expérimentales peuvent aiguiller le calcul et le choix de certaines hypothèses.

### 3.5.3 Approche expérimentale indirecte

En l'absence de résultats théoriques clairs, les résultats expérimentaux peuvent fournir une réponse au problème du mouillage de la goutte sur le fil. Ce développement, présenté ci-dessous, étudie d'abord les structures observées avant d'en modéliser les variations de volumes et de passer aux applications numériques.

La figure 3.25 présente deux images SEM d'un catalyseur d'or. L'angle de mouillage est clairement visible entre la facette de silicium et le catalyseur d'or. Cependant l'observation est réalisée après croissance, à température ambiante, lorsque le mélange AuSi est solide et que le fil ne croît plus.



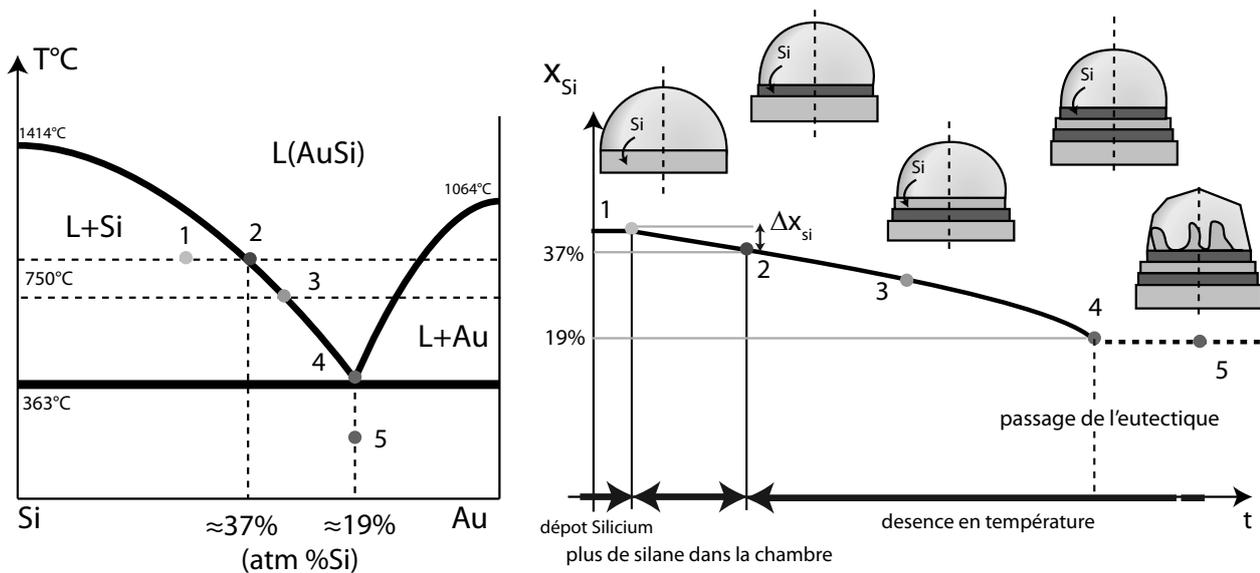
**FIGURE 3.25** – Approche expérimentale de la détermination de la forme du catalyseur d'or. Images SEM obtenues après croissance (750°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 20 min). Les traits pleins indiquent une position hypothétique du catalyseur pendant la croissance. Les traits pointillés montrent la continuité des facettes lors de la fin de la croissance, dans la zone de réduction de diamètre et à la naissance du catalyseur. Les deux flèches indiquent les réductions de diamètre successives du fil.

Un détail est particulièrement intéressant sur la vue détaillée (à droite). Bien que la facette latérale soit relativement verticale sur une grande longueur, le raccord avec l'interface du catalyseur se fait selon deux coudes assez marqués (repérés par les deux flèches, figure 3.25). L'interface finale avec le catalyseur est donc plus petite que le diamètre du fil, ce qui ne correspond pas à un mode classique de croissance VLS/VSS. A titre d'exemple, une position hypothétique de l'interface pendant la croissance est proposée en trait continu.

#### *a. Modélisation*

Pendant la descente en température et la fin de la croissance (chute de la pression partielle de SiH<sub>4</sub>), la concentration en silicium du catalyseur liquide diminue et l'excès de silicium précipite en phase solide.

Intuitivement on peut donc associer la variation de volume du catalyseur avec la perte du silicium (à quantité d'or constante), ce que l'on va modéliser et calculer dans les paragraphes ci-dessous.

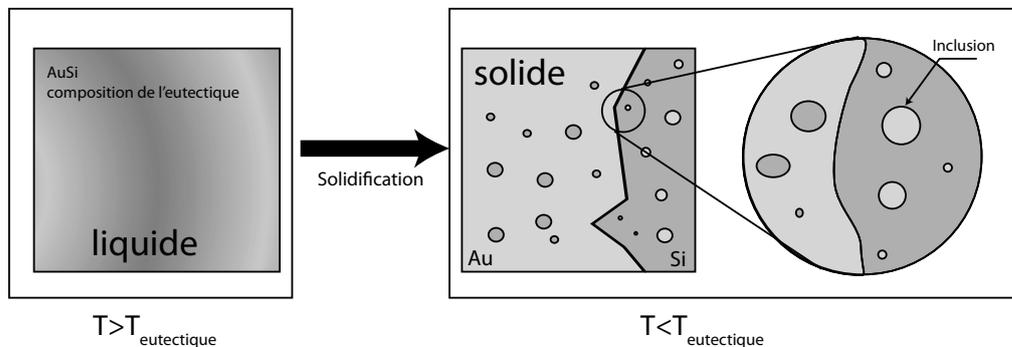


**FIGURE 3.26** – Evolution de la concentration en silicium pendant la descente en température.

Entre les étapes (1→2) le système passe du régime de croissance à l'équilibre et le silicium en sursaturation ( $\Delta x_{si}$ ) précipite (cf. 3.3.3 p.58).

Entre (2→4) l'évolution se fait à l'équilibre sur la courbe du "liquidus".

A la température de l'eutectique, le catalyseur se solidifie en une microphase complexe contenant les deux phases solides Au et Si non-miscibles (4→5) sous la forme de phases pures et d'inclusions.



**FIGURE 3.27** – Illustration de la microphase solide AuSi en dessous de l'eutectique. La présence d'inclusions est due au manque de mobilité à l'état solide (diffusion) lors de la transition. Le système est alors figé dans une forme complexe avec deux phases solides macroscopiques (Si et Au) qui présentent chacune des inclusions microscopiques de l'autre phase (Si dans Au, Au dans Si).

Cette microphase est illustrée par la figure 3.28 (p.78) qui présente un catalyseur d'or après attaque chimique sélective de l'or ('eau régale', mélange HCl : HNO<sub>3</sub> à 3 : 1). la structure se caractérise par la croissance de dendrites de silicium à partir du haut du fil (phase solide de silicium). Cette forme particulière se compare assez bien aux résultats de Ressel et al.[85] pour la forme et Bokhonov et al.[97] pour la structure dendritique. La croissance en épitaxie des dendrites à partir de la phase solide se retrouve dans la continuité des facettes à la naissance du catalyseur (figure 3.25).

On peut donc considérer que le volume de catalyseur solide est à la composition de l'eutectique lors de l'observation SEM. Cette hypothèse est à la base du calcul du paragraphe suivant et permet de calculer les différences de volume du catalyseur, pendant et après la croissance.

*b. Calcul du volume d'or à l'état solide et implication*

Comme indiqué sur la figure 3.29 (p.78), la forme du catalyseur est très bien approximée par une sphère tronquée. Le volume du catalyseur se calcule donc de la manière suivante :

$$V = \frac{2\pi}{3}.R^3 + \frac{\pi}{3}.(3.h.R^2 - h^3) = 1.92 \times 10^8 \text{ nm}^3 \quad \text{avec } h = 86 \text{ nm et } R = 413 \text{ nm} \quad (3.16)$$

Les phases solides étant non-miscibles (on néglige ici les inclusions), on peut écrire :

$$V = Vm_{Si}.n_{Si} + Vm_{Au}.n_{Au}$$

Avec  $Vm_{Si} = 12.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$  et  $Vm_{Au} = 10.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} n_{Si} &= \frac{19}{100 - 19}.n_{Au} = 0.234 n_{Au} \quad \text{avec la composition de l'eutectique} \\ \Rightarrow n_{Si} &= 3.46 \times 10^{-15} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \boxed{n_{Au} = 1.48 \times 10^{-14} \text{ mol}} \end{aligned}$$

A la composition du "liquidus" à 750°C, on a  $x'_{Si} \simeq 37\%$ . Comme la quantité d'or  $n_{Au}$  est constante, on a :

$$\boxed{n'_{Si} = 8.67 \times 10^{-15} \text{ mol}} \quad (3.17)$$

On a  $\delta n_{Si} = n'_{Si} - n_{Si} = 5.21 \times 10^{-15} \text{ mol}$  soit  $\delta V_{Si} = 6.3 \times 10^7 \text{ nm}^3$ .

Une approximation de ce volume par un cône tronqué limité par les rayons  $r_{(top)}$  et  $r_{(bottom)}$  permet de calculer la hauteur de silicium précipité lors du refroidissement,  $h_{Si}$ .

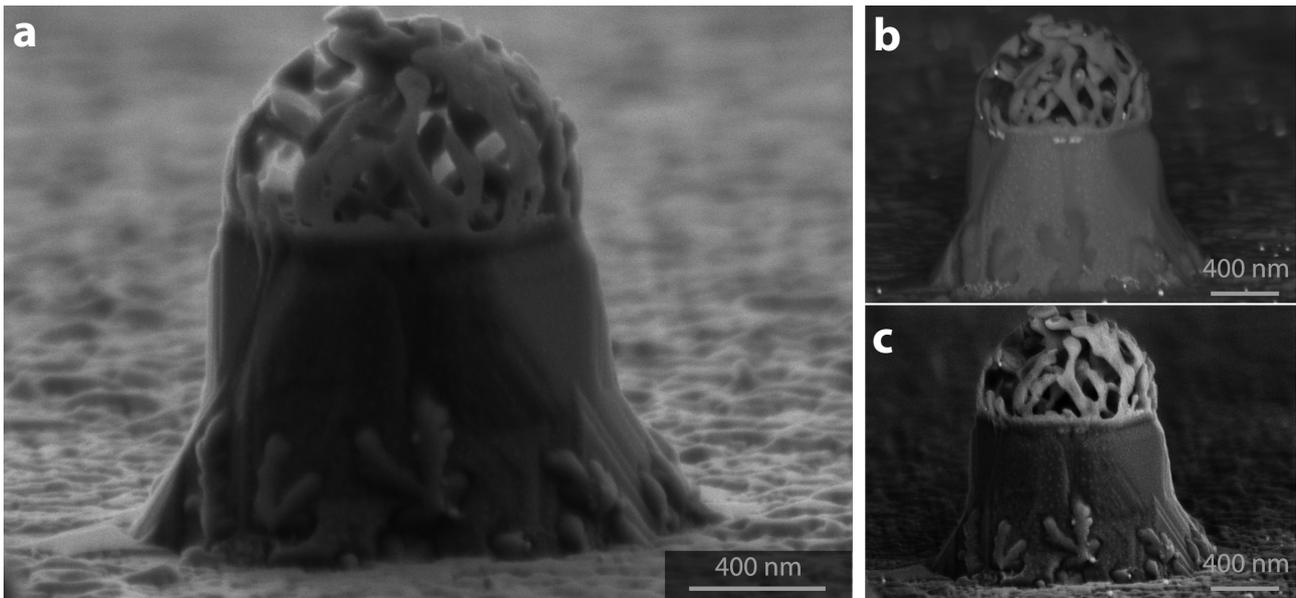
$$\delta V_{Si} = \frac{\pi r_{(bottom)}^2 . h_{Si}}{3} . \left( 1 + \frac{r_{(top)}}{r_{(bottom)}} + \frac{r_{(top)}^2}{r_{(bottom)}^2} \right) \quad (3.18)$$

Soit  $\boxed{h_{Si} = 115 \text{ nm}}$  ce qui correspond très bien à la rupture de pente observée sur la facette verticale (figure 3.29 en bleu, figure 3.25 flèches). Cette observation valide donc le mode de calcul et permet de calculer le volume du catalyseur pendant la croissance, avec  $x_{Si} = 37\%$ .

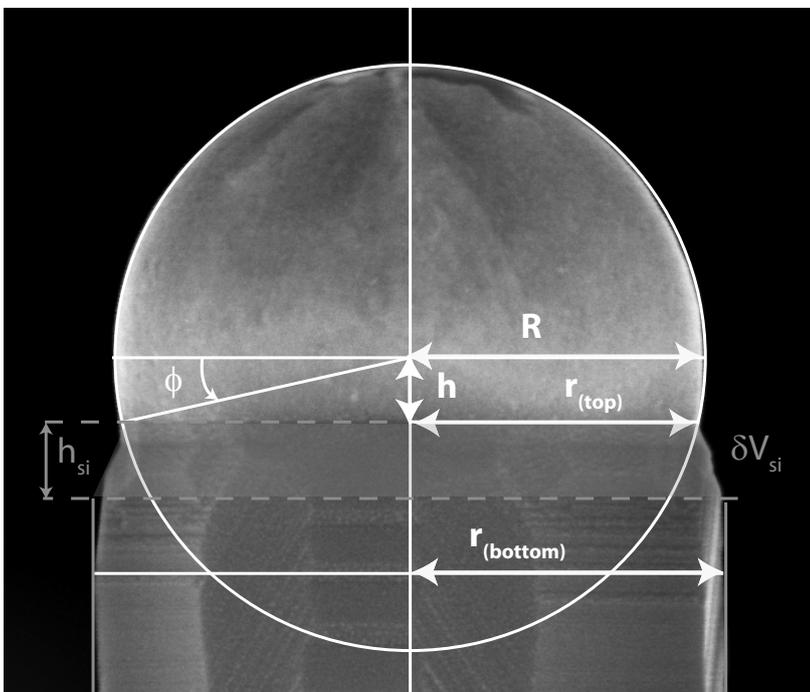
*c. Calcul du volume d'or pendant la croissance, état liquide*

Les volumes du silicium et de l'or variant en sens inverse lors de la solidification (+5.5% Au, -9.6% Si), la variation de volume lors de la fonte du mélange n'est que de quelques pour-cents (1-2% selon [84]). On peut donc approximer le volume total de catalyseur liquide en l'assimilant au volume de solide équivalent.

$$V' = Vm_{Si}.n'_{Si} + Vm_{Au}.n_{Au} = 2.55 \times 10^8 \text{ nm}^3 \quad (3.19)$$



**FIGURE 3.28** – Détermination expérimentale de la structure de la microphase solide de AuSi en dessous de l'eutectique. Image SEM de catalyseur de SiNWs à base d'or après une attaque chimique sélective de l'or. [a] Image en électrons secondaires (SE2) qui dévoile l'entrelacement des dendrites de Si dans le catalyseur solide. [b] Images en électrons retrodiffusés (EBSD 2 kV), l'absence de contraste confirme que les dendrites sont constituées majoritairement de Si. [c] Image en électrons secondaires (In-lens). Le contraste entre les deux phases de silicium provient de la présence d'inclusion de nanoparticules d'or dans la phase de Si solide et de la différence d'état de surface.



$$\begin{aligned}
 R &= 413 \text{ nm} \\
 h &= 86 \text{ nm} \\
 r_{(top)} &= 404 \text{ nm} \\
 r_{(bottom)} &= 430 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h &= R \sin \phi \\
 r_{(top)} &= R \cos \phi \\
 \phi &= 12^\circ \\
 h_{si} &= 115 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

**FIGURE 3.29** – Mesure du volume du catalyseur et de la taille du fil

Ce volume est supérieur au volume de l'hémisphère<sup>12</sup> portée par  $r_{(bottom)}$ , on est donc dans la même configuration que la figure 3.29, cad.  $\phi > 0$ .

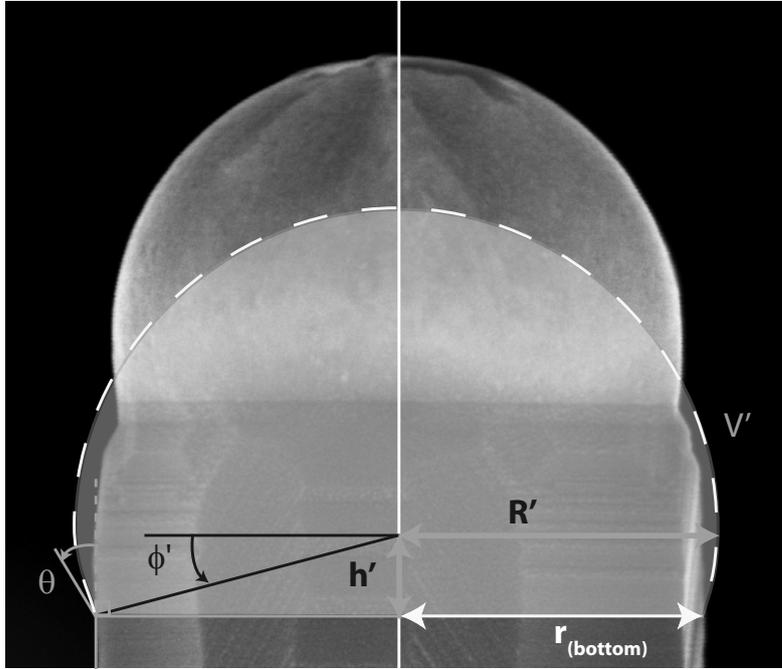
On peut calculer l'angle  $\phi'$  pour ce nouveau volume  $V'$  en se servant de l'équation 3.16. La forme prise par le catalyseur liquide est alors assimilée à une sphère tronquée.

$$V' = \frac{2\pi}{3} \frac{r_{(bottom)}^3}{(\cos\phi')^3} + \frac{\pi r_{(bottom)}^3}{3} \left( \frac{3\tan\phi'}{(\cos\phi')^2} - (\tan\phi')^3 \right) \quad (3.20)$$

Soit avec  $r_{(bottom)} = 430$  nm et  $V' = 2.55 \times 10^8$  nm<sup>3</sup>

$$3.06 = \frac{2}{(\cos\phi')^3} + \frac{3\tan\phi'}{(\cos\phi')^2} - (\tan\phi')^3 \quad (3.21)$$

La résolution numérique pour  $\phi' \in [0, \pi/2]$  par Matlab (cf. annexe A.2) donne  $\Phi' = 15^\circ$ .



$$r_{(bottom)} = 430 \text{ nm}$$

$$R' = r_{(bottom)} / \cos\phi' \\ R' = 445 \text{ nm}$$

$$h' = r_{(bottom)} \tan\phi' \\ h' = 115 \text{ nm}$$

$$\phi' = 15^\circ$$

$$\theta = \phi' = 15^\circ$$

FIGURE 3.30 – Représentation du catalyseur lors de la croissance

Grâce ce développement, on obtient une valeur d'angle de mouillage pour un "gros" fil, de diamètre presque micrométrique. Ce calcul met en évidence l'importance de la concentration en silicium dans la goutte. A quantité d'or fixée, c'est le silicium qui fait varier le volume de la goutte, ici  $\delta V/V > 30\%$ . Si le rayon du fil est libre, la dépendance en  $r^3$  du volume permet d'absorber facilement cette variation et  $\delta r/r \simeq 7\%$ .

Les expériences montrent que pendant la croissance, le rayon du fil est constant, malgré les variations de pression partielle de  $\text{SiH}_4$ . Les variations de volume doivent donc être intégralement absorbées par la variation de l'angle  $\theta$ . A titre d'exemple, pour le fil considéré ci-dessus, une variation de  $37 \rightarrow 38\%$  en silicium entraîne une variation de  $\theta$  de  $15 \rightarrow 20^\circ$ . La vitesse de

12.  $V_{hemisphere} = \frac{2\pi}{3} \times 430^3 = 1.67 \times 10^8$  nm<sup>3</sup>

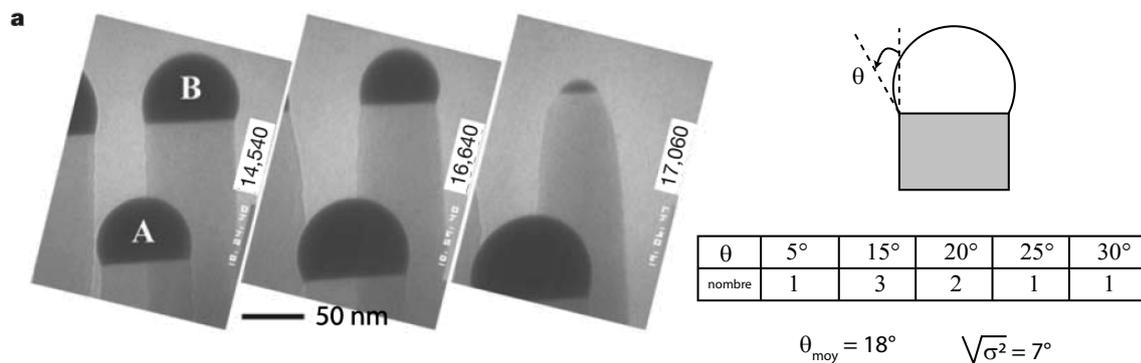
croissance est directement reliée à la sursaturation et varie linéairement avec  $P_{SiH_4}$  (cf. 3.6.2 p.82). On peut donc conclure que soit la croissance des fils est très tolérante par rapport aux variations de  $\theta$  soit la sursaturation est faible.

### 3.5.4 Approche expérimentale directe

Le paragraphe précédent met en valeur l'importance de la visualisation in-situ de la croissance dans le réacteur. En effet une simple série d'images réalisée pendant la croissance dans le réacteur permettrait de déterminer sans ambiguïté l'angle de mouillage de la goutte et ses variations pour différents diamètres de fils ou températures.

Les équipements tel que les Microscopes Electronique à Transmission (TEM) travaillent usuellement sous vide ou UHV. Certains peuvent cependant travailler à très basse pression et accueillir des injecteurs de gaz dans la zone d'observation. Il est alors possible d'observer la croissance des fils, en direct, dans le microscope (in-situ TEM ou in-situ SEM).

Les équipes qui ont accès à de tels équipement, telles que IBM (F. Ross[78, 98, 61]) ou Cambridge (S. Hofmann[60]) montrent des résultats inaccessibles par d'autres moyens, souvent synonymes de publication majeure.



**FIGURE 3.31** – In-situ TEM, extrait de [98]. L'angle  $\theta$  varie entre 5° et 30°, centré sur 18° avec un large écart type. Le temps de croissance est indiqué en secondes.

Sur la figure 3.31, l'angle  $\theta$  prend des valeurs variées, différentes de chaque côté du catalyseur et variables suivant le temps de croissance (voir aussi la vidéo de [60]). Cette dernière observation met en avant les fluctuations temporelles du système, que l'on a négligées dans le calcul précédent. Il est donc important d'étudier la stabilité des conditions d'équilibre et de mesurer l'importance de ces fluctuations.

De plus, Hannon et al.[98] mettent en évidence des changements de volume du catalyseur par échange d'or entre les catalyseurs. Cette dernière observation montre encore une limite de la modélisation précédente, qui considère une quantité d'or constante.

### 3.5.5 Conclusion sur l'angle de mouillage

Le mécanisme de croissance catalysé, très simple dans sa formulation (cf. 3.2) recèle une grande richesse physique. La simple question de la forme et de la position du catalyseur sur le fil aura été prétexte à des considérations sur le mouillage des liquides, puis sur les transitions de phase des mélanges partiellement miscibles et aura finalement permis de mieux cerner les phénomènes intervenant pendant et à la fin de la croissance des fils.

En particulier, on remarque que le calcul proposé dans les paragraphes précédents considère un angle de mouillage constant lors de la croissance du fil. L'observation in-situ montre une situation différente et met en évidence des fluctuations temporelles de l'angle de mouillage. L'étude expérimentale et la modélisation de la croissance à partir du système Au-Si est donc toujours d'actualité.

## 3.6. Système modèle : catalyseur Au

Le catalyseur d'or constitue une sorte de référence pour la croissance des nanofils de silicium. En plus d'être stable chimiquement et d'être disponible dans les laboratoires à des grandes puretés, l'or catalyse la croissance des nanofils de silicium dans une vaste plage de température et de pression. Cette robustesse de la croissance permet d'étudier la réponse du système dans des environnements variés et de disposer ainsi d'une large gamme d'expériences pour la modélisation des phénomènes physiques.

### 3.6.1 Diagramme binaire

#### *a. Diagramme AuSi*

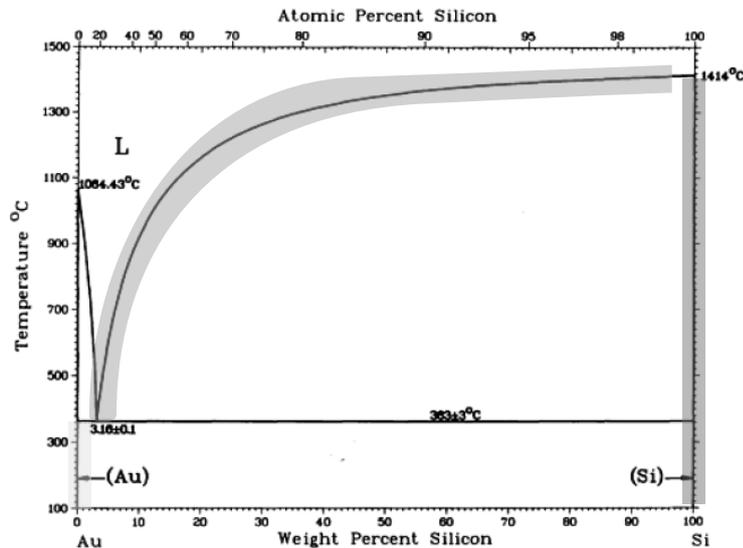
Le diagramme binaire or-silicium, figure 3.32, montre que les phases Au (en jaune) et Si (en bleu) ne sont pas miscibles à l'état solide. Il existe un eutectique très bas ( $363^\circ\text{C}$ ) par rapport aux températures de fusion des corps purs ( $T_f(\text{Si}) = 1064^\circ\text{C}$ ,  $T_f(\text{Au}) = 1414^\circ\text{C}$ ) pour une composition à 19% en or (composition atomique).

Pour les températures usuelles de croissance ( $>363^\circ\text{C}$ ), le mécanisme de croissance est de type VLS. La composition du catalyseur à l'équilibre est alors définie par la courbe du liquidus (en vert) et varie avec la température.

#### *b. Solubilité de l'or dans le silicium*

La littérature, rapporte une limite de solubilité de l'or dans le silicium vers  $10^{16} - 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>[6]. La densité du silicium<sup>13</sup> étant de  $5 \times 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>, il existe donc une phase stable en volume entre l'or et le silicium pour une composition d'environ  $2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$  % en or. A l'échelle des décompositions ( $\sim 1\%$ ) du diagramme de phase, cette composition est insignifiante

13. Maille cubique de paramètre 5.423 Å, 8 atomes par maille,  $5 \times 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>



**FIGURE 3.32** – Diagramme Binaire Or-Silicium. Extrait de [99]. La température de l'eutectique est 363°C pour une composition de 19% en silicium environ. La courbe du "liquidus" est surlignée en vert, les phases solides de Si et Au respectivement en bleu et jaune.

et la phase est considérée comme du silicium pur.

Cette différence entre les diagrammes binaires et les solubilités dans le silicium trouve son origine dans la finalité des mesures. Les diagrammes binaires ont été construits par les métallurgistes pour la recherche d'alliages présentant des propriétés mécaniques ou chimiques différentes des matériaux de départ. Les mélanges sont donc relativement équilibrés et les concentrations minimales de l'ordre du pourcent.

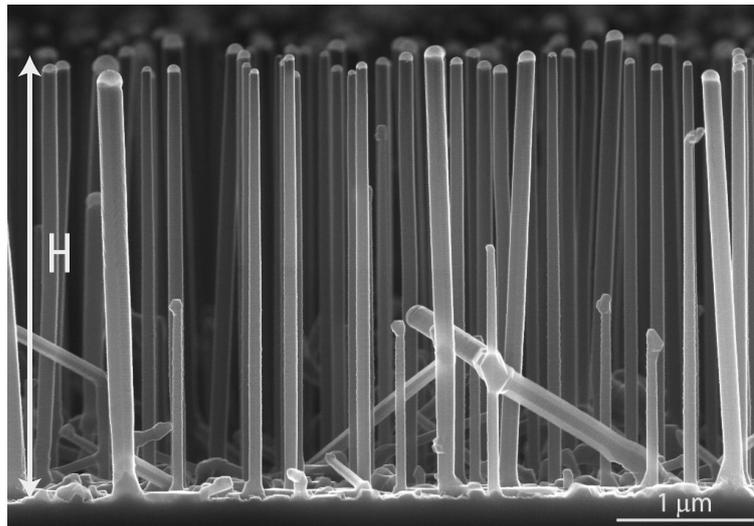
A l'inverse les limites de solubilité ont été étudiées pour mieux comprendre les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Il s'agit ici d'étudier la diffusion d'impuretés en site interstitiel ou substitutionnel dans un cristal, sans que cela n'affecte la maille cristalline globale. L'ordre de grandeur maximum est typiquement d'une impureté pour 1000 atomes. Par exemple, les dopages les plus importants au bore (type P) ou au phosphore (type N) sont de l'ordre de  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> (0.05%). Au-dessus de quelques  $10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>, la présence d'impuretés altère notablement les propriétés électroniques intrinsèques du silicium.

### 3.6.2 Résultats expérimentaux

La figure 3.33 ci-dessous présente un résultat classique de croissance de fils sur Si[111]. L'orientation verticale des fils avec ce type de substrat indique une direction de croissance privilégiée orientée selon [111] et confirme la relation d'épitaxie entre les fils et le substrat.

Le catalyseur initial est constitué d'une couche d'or de 2 nm, déposée sous UHV par évaporation. Dans notre bâti de dépôt d'or (Rieber), les creusets sont chauffés par effet Joule à partir d'un générateur de courant. L'épaisseur de dépôt est contrôlée par une balance à quartz et la température du substrat est à l'ambiante (non-contrôlée).

Lors de la croissance, cette couche d'or démouille en une population de gouttes d'or de taille



**FIGURE 3.33** – Image SEM (vue en coupe), de nanofils de Si obtenus par croissance CVD à partir de  $\text{SiH}_4$  sur un substrat de  $\text{Si}[111]+2\text{nm Au}$ . Réacteur EasyWire.

variable. A la différence des croissances à base de colloïdes d’or dont la taille est calibrée, les croissances à partir de film minces d’or produisent une population de nanofils de diamètres différents. On peut donc plus facilement étudier la dépendance des paramètres de croissance selon le diamètre des fils avec ce type de catalyseur.

### 3.6.3 Etude de la vitesse de croissance

En l’absence de mesure in-situ, on cherche des outils permettant de comprendre ce qui se passe à l’intérieur du réacteur lors de la croissance. La vitesse de croissance est alors une donnée de première importance. Cependant l’évaluation précise de ce paramètre nécessite une attention particulière.

#### *a. Modélisation*

La vitesse de croissance,  $v$ , est déterminée de manière unique par le ratio suivant (3.22) :

$$v = \frac{H}{T_{growth}} \quad H : \text{hauteur du fil}, T_{growth} : \text{durée de la croissance} \quad (3.22)$$

Si la hauteur des fils est bien déterminée, au moins de manière statistique, la durée de la croissance est difficile à déterminer. On assimile alors souvent la durée réelle de la croissance  $T_{growth}$  avec celle programmée expérimentalement  $T_{deposit}$ .

$$T_{growth} = T_{deposit} \quad (3.23)$$

Cette dernière hypothèse pose problème en CVD et est illustrée à la figure 3.34.

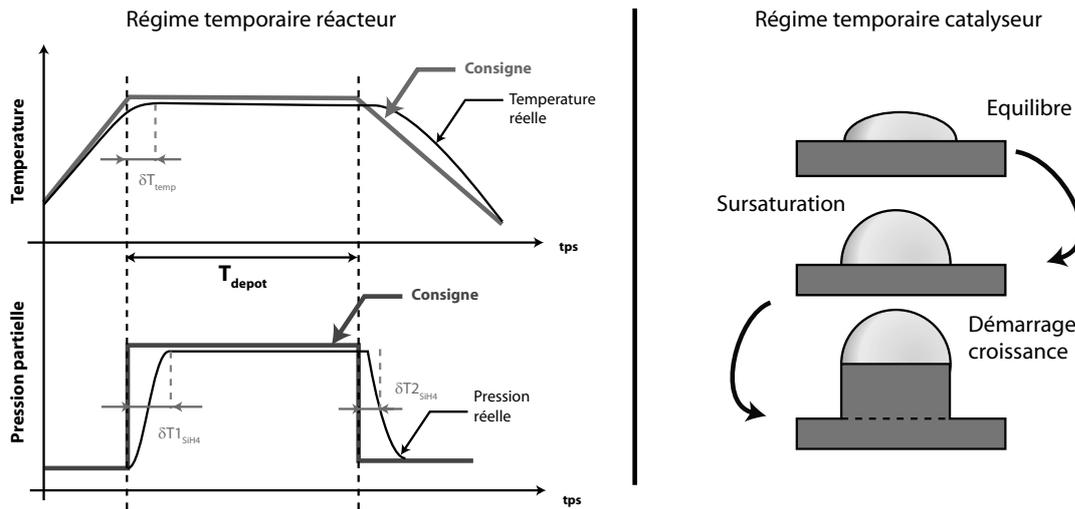


FIGURE 3.34 – Origine des régimes transitoires dus au réacteur CVD et au catalyseur.

L'introduction du précurseur de silicium ( $\text{SiH}_4$ ), dans sa variante la plus rapide, est réalisée par le basculement de vanne qui dirige le flux de silane de la 'vent line' (directement à la pompe) vers l' 'inject line' (qui débouche dans le réacteur, cf. figure 2.9 p.24). Le silane arrive alors dans le réacteur et la pression partielle augmente jusqu'à la pression de consigne. Ce décalage entre la consigne et la valeur lue se retrouve aussi à la fin du dépôt.

De la même manière, la consigne et la valeur réelle de la température peuvent être décalées. Comme la vitesse de croissance dépend fortement de ce paramètre, un régime transitoire d'origine thermique est aussi à considérer.

Un dernier régime transitoire est dû au mécanisme de croissance lui-même. Même dans l'hypothèse où les pressions partielles et la température varient infiniment vite, la réponse du catalyseur n'est pas immédiate. On observe tout d'abord l'augmentation de la concentration en silicium jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle le fil se met à pousser. Ce délai constitue un régime transitoire additionnel qui se superpose à ceux du réacteur.

Selon la durée totale de tous ces régimes transitoires, la durée réelle de la croissance et la durée théorique du dépôt, telle qu'elle est spécifiée dans le protocole expérimental, peuvent être très différentes. L'effet est d'autant plus marqué que la durée de l'expérience est courte.

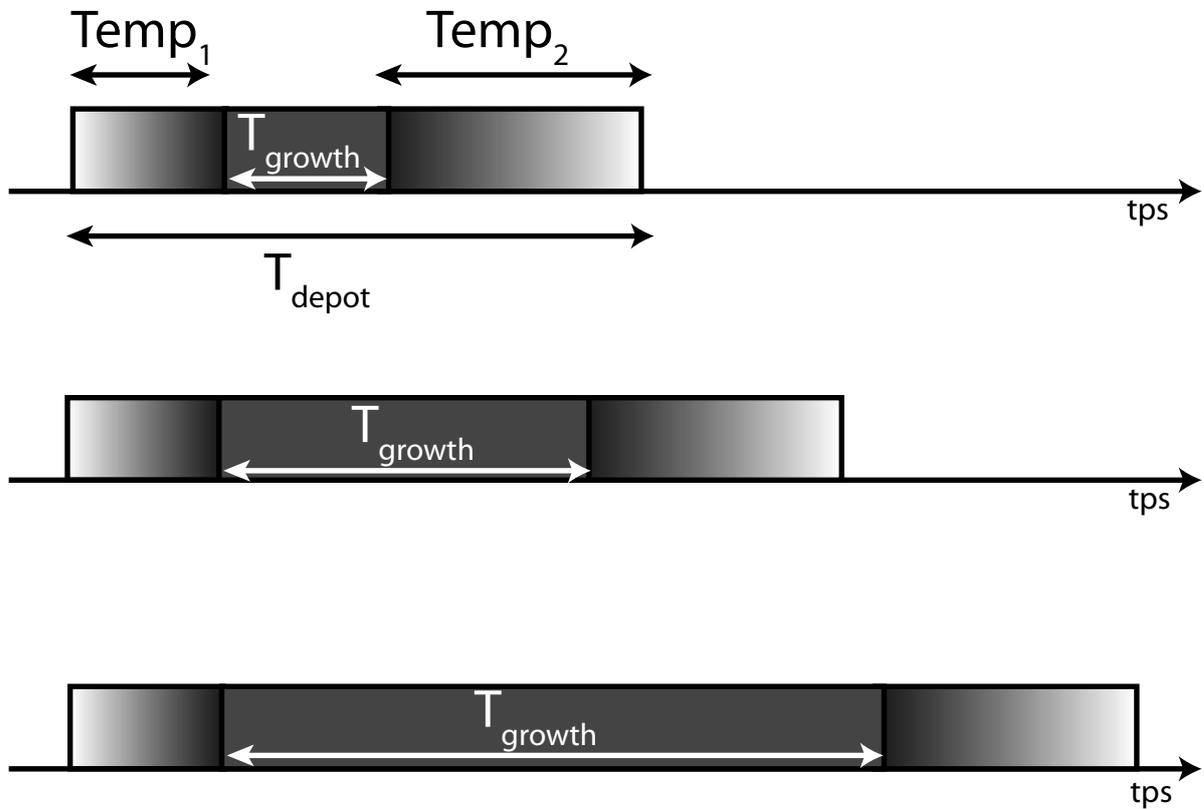
### b. Méthode de mesure

Comme vu au paragraphe précédent, il n'est pas possible d'évaluer correctement la vitesse de croissance à partir d'une seule expérience (sans autres données préalables). Il est par contre possible de réaliser plusieurs expériences de durées différentes en essayant de garder les mêmes régimes transitoires.

Cette dernière condition implique un protocole expérimental rigoureux, fiable et reproductible<sup>14</sup>. Ce dernier point constitue souvent un problème car les chambres de dépôt, le réacteur et les conditions de travail évoluent lentement avec le temps, d'où une certaine variabilité des résultats suivant les semaines d'expériences. Ici le problème a été résolu partiellement en réalisant les expériences de manière rapprochées dans la même journée.

14. souvent le fruit d'un long développement, 6 mois pour le réacteur EasyWire

Dans le cas où le protocole expérimental assure que les régimes transitoires sont les mêmes, on se trouve dans la situation suivante.



**FIGURE 3.35** – Principe de la mesure de la vitesse de croissance à base de plusieurs expériences.

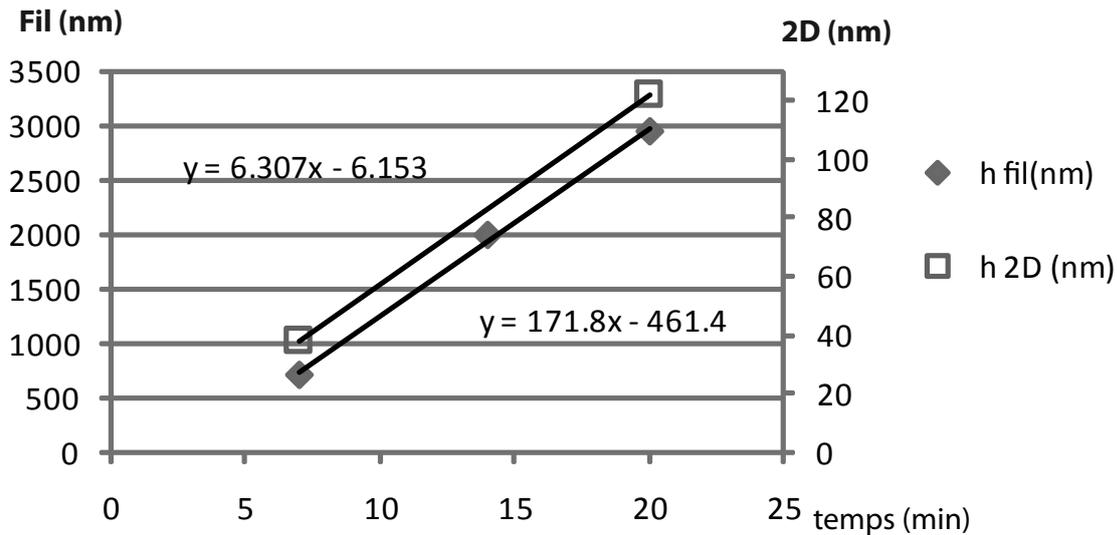
Comme les durées des régimes temporaires  $T_{temp1}$  et  $T_{temp2}$  ne changent pas suivant les expériences on peut définir la vitesse comme la variation linéaire de  $H$  avec la durée de dépôt.

$$H = v \times (t - t_0) \quad (3.24)$$

$$t_0 = \sum_i T_{temp\ i} \quad (3.25)$$

### c. Résultats

Dans le cas où le temps de dépôt est grand devant la somme des régimes temporaire on peut donc estimer de manière univoque la vitesse de croissance. On obtient alors la courbe suivante, figure 3.36.



**FIGURE 3.36** – Hauteur moyenne des fils et d’une couche 2D de silicium à 7, 14 et 20 minutes de dépôt ( $650^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{tot} = 1.5$  torr,  $\text{H}_2$  1900 sccm,  $\text{SiH}_4$  20 sccm). Fils obtenus sur Si[111] par démouillage d’un film de 2 nm Au. Couche 2D obtenues sur Si[100]+2 nm  $\text{SiO}_2$ . L’échelle de droite a été ajustée de telle manière que les pentes apparentes des hauteurs des fils et de la couche 2D soient identiques. La différence en  $t_0$  est alors bien visible.

On a donc un très bon accord avec l’approximation linéaire et les points expérimentaux, malgré la rareté de ces derniers. On mesure  $v_{fil} = 171$  nm/min pour les fils et  $t_0 \simeq 2$  min  $30 \pm 10$  sec.

A titre d’exemple, le calcul simple (cf. 3.6.3) à 7 min et 20 min donne 114 nm/min et 150 nm/min soit respectivement plus de 30% et 10% d’erreur.

Il est possible de pousser plus loin ce développement en comparant la vitesse de croissance de couches 2D de silicium polycristallin<sup>15</sup> obtenues durant les même expériences. La vitesse de croissance  $v_{2D}$  est bien sur différente de  $v_{fil}$  mais on peut ajuster l’échelle verticale de manière à faire apparaître clairement la différence en  $t_0$  ( $H = b(t - t_0)$ , figure 3.36, échelle de droite). On mesure  $v_{2D} \simeq 6.3$ nm/min avec  $t_0 \simeq 1$  min  $\pm 10$  sec.

Les régimes transitoires de croissance dus à la chimie de surface de la couche 2D et des catalyseurs des fils sont a priori différents. La différence de 1 min 30 entre ces deux régimes, sur une durée totale de 2 min 30, indique qu’au maximum 1 min du retard environ peut être imputée à la méthode d’introduction des gaz.

L’origine mixte de  $t_0$  entre la chimie de surface et l’introduction des gaz souligne encore une fois l’importance du protocole expérimental dans de telles expériences, mise en avant dans les hypothèses initiales du calcul.

### 3.6.4 Influence de la température

La vitesse de réaction est aussi directement liée à la température. De la même manière que pour la croissance des films minces de silicium (cf. 2.3 p.32), il est possible d’exprimer la vitesse

15. ce type de croissance sur oxyde permet de moyennner les variations de la vitesse de croissance avec les directions cristallographiques

de croissance par une loi d'*Arrhenius*, sur un intervalle de température approprié.

$$V = A.exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{et } Ea \text{ en J.mol} \quad (3.26)$$

souvent représenté graphiquement par la dépendance linéaire de  $\ln(V)$  par rapport à  $(1/T)$

$$\ln(V) = \frac{-Ea}{R} \times (1/T) + \ln(A) \quad (3.27)$$

On mesure ici la vitesse du processus global de croissance. Selon la température, l'étape cinétiquement déterminante peut varier. Il est donc difficile de relier explicitement le résultat issu de la mesure de la vitesse à la barrière d'activation d'une véritable réaction chimique.

#### *a. Type du précurseur*

Selon le précurseur de silicium utilisé, la température de croissance varie. On relève dans la littérature les températures de croissance suivantes :

- supérieures à 800°C pour  $\text{SiCl}_4$  [100, 12, 14]
- entre 400°C et 800°C pour  $\text{SiH}_4$  [13]
- entre 300°C et 600°C pour  $\text{Si}_2\text{H}_6$  [98, 101]

Cette liste, loin d'être exhaustive, montre que les domaines de croissance des fils de silicium sont grossièrement les mêmes que ceux des films minces de silicium. Généralement, la température de croissance des fils est un peu plus basse afin d'accentuer la différence de vitesse entre la croissance des fils et celle de la surface.

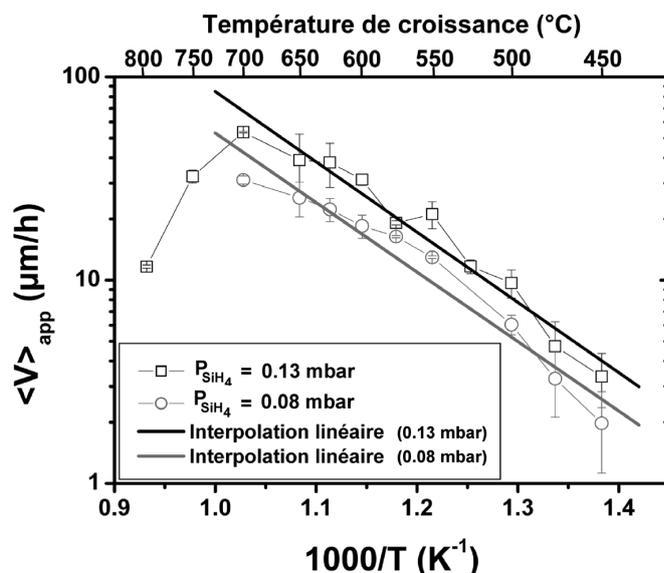
Durant ma thèse, l'intégralité des résultats a été obtenue en utilisant le silane,  $\text{SiH}_4$ . Les paragraphes suivants se focalisent donc sur ce précurseur particulier.

#### *b. Mesures et résultats*

Afin de calibrer de manière optimale le réacteur EasyWire (et dans les plus brefs délais), je me suis largement appuyé sur l'étude existante de la cinétique de croissance des fils réalisée par Florian Dhalluin, lors de sa thèse[102] sur le réacteur CVD Epigress. En particulier, les résultats qu'il présente n'utilisent que les mesures de hauteurs obtenues sur des fils de diamètre supérieur à 200nm. Ce choix sera discuté plus tard dans ce chapitre au paragraphe 3.6.6.b (p. 92).

La figure ci-dessous est donc directement extraite des résultats de Florian Dhalluin[102] et présente l'évolution de la vitesse selon la température, dans le formalisme défini par l'équation (3.27).

On voit donc que la plage de température exploitable pour l'analyse en loi d'*Arrhenius* est située dans l'intervalle [700°C, 400°C]. On mesure des énergies d'activation similaires suivant la pression partielle de silane,  $66 \pm 5$  kJ/mol ( $P_{\text{SiH}_4} = 0.13$  mbar) et  $65 \pm 5$  kJ/mol ( $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar).



**FIGURE 3.37** – Variation de la vitesse suivant la température pour deux pressions partielles de silane différentes ( $\text{SiH}_4$  25 sccm et  $\text{SiH}_4$  15 sccm dans  $\text{H}_2$  3700 sccm à 20 mbar), extrait de la thèse de Florian Dhalluin[102].

Cette valeur s'accorde assez bien avec une partie des résultats (assez disparates) de la littérature, tableau 3.1, pour la croissance de fils à partir de  $\text{SiH}_4$ . On peut remarquer que le résultat surprenant de Kikkawa et al. est obtenu à pression atmosphérique, ( $P_{\text{SiH}_4} \simeq 10 \text{ mbar}$ ). Dans ces conditions, il est possible que les réactions en phase gaz prennent le pas sur les réactions de surface (cf. 2.4.1 p.35) et que la croissance des fils ne soit plus réalisée principalement à partir de  $\text{SiH}_4$  mais à partir de  $\text{SiH}_2$  ( $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2$ ,  $E_a \simeq 215 \text{ kJ/mol}$ ).

Origine	Valeur	Plage de mesure
Thèse Florian Dhalluin [102]	66 kJ/mol	700°C-450°C
Bootsma et Gassen [13]	50 kJ/mol	900°C-550°C
Lew et Redwing [103]	92 kJ/mol	600°C - 400°C
Latu-Romain et al.[104]	74 kJ/mol	800°C-500°C
Schmid et al. [80]	80 kJ/mol	600°C-450°C
Kikkawa et al. [105]	230 kJ/mol	365°C-440°C

**TABLE 3.1** – Energies d'activation pour la croissance des fils à partir de  $\text{SiH}_4$ .

Une vérification rapide de ces résultats a été réalisée sur le nouveau réacteur CVD. Deux températures ont été sélectionnées : 600°C et 650°C. Ces données, bien que minimalistes, sont cependant suffisantes pour calculer une énergie d'activation.

Le tableau suivant, table 3.2, rapporte la hauteur des fils obtenus après 20 minutes de dépôt. Les temps de dépôt étant les mêmes, on a donc :

$$\ln(V) = \ln\left(\frac{H}{T_{\text{dépôt}}}\right) = \ln(H) - C_1^{\text{ste}} = \frac{-E_a}{RT} + C_2^{\text{ste}}$$

On peut donc utiliser directement la hauteur pour le calcul de l'énergie d'activation dans ce cas.

Compte tenu du calcul fait en 3.6.4.b, cette méthode implique une sous-évaluation d'environ 10% de la vitesse.

$$\ln(V') = \ln(0.9 \times V) = \ln(V) + C_1^{ste} = \frac{-Ea}{RT} + C_2^{ste}$$

En supposant que les régimes temporaires soient similaires à 600°C et 650°C (ie. indépendants de la température), cette méthode de calcul permet de calculer l'énergie d'activation (ie. la dépendance en température) sans ambiguïté. La présence du logarithme permet de s'affranchir d'une correction linéaire entre la vitesse mesurée (évaluée de manière simpliste à partir de hauteur du fil) et la vitesse réelle.

	$P_{tot} = 3 \text{ torr ( 4 mbar )}$		$P_{tot} = 1.5 \text{ torr ( 2 mbar )}$		
	SiH <sub>4</sub> = 20 sccm (0.042 mbar)	SiH <sub>4</sub> = 10 sccm (0.021 mbar)	SiH <sub>4</sub> = 40 sccm (0.042 mbar)	SiH <sub>4</sub> = 20 sccm (0.021 mbar)	
600°C	4150	1900	600°C	4100	1900
650°C	6250	2900	650°C	6500	3000
<b>Ea</b>	57.5 ±3 kJ/mol	56.6±3 kJ/mol	61.8 ±3 kJ/mol	61.2 ±3 kJ/mol	

**TABLE 3.2** – Evaluation de l'énergie d'activation pour le réacteur EasyWire. L'incertitude vient des mesures de hauteur, estimées à ±50 nm. Le flux de H<sub>2</sub> est de 1900 sccm, constant pour toutes les expériences.

De façon surprenante, on observe un bon accord entre les résultats obtenus par Florian Dhalluin sur le réacteur Epigress et les points mesurés sur le réacteur EasyWire.

La variabilité des résultats de la littérature (cf. table 3.1) indique une forte dépendance des conditions expérimentales sur la mesure. Compte tenu du changement de réacteur<sup>16</sup>, de la différence de pression partielle de SiH<sub>4</sub>, il est donc surprenant de trouver des valeurs proches des résultats de Florian Dhalluin.

Cette corrélation peut être fortuite ou trouver son origine dans l'utilisation de conditions de croissance similaires (basse pression totale, basse pression partielle de SiH<sub>4</sub>, méthodes de préparation d'échantillons comparables). Vu le faible support expérimental de ces résultats, on évitera cependant de tirer des conclusions hâtives.

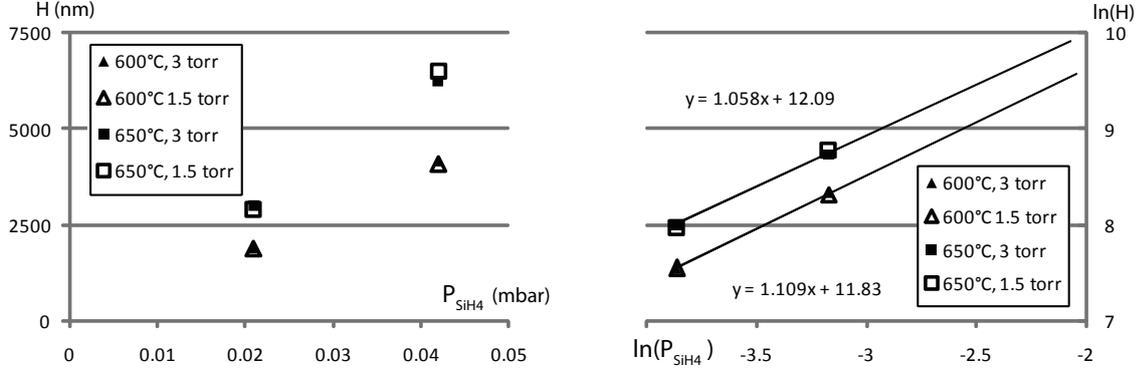
### 3.6.5 Influence de la pression

De la même manière que la vitesse de croissance des couches 2D, la vitesse de croissance des fils varie avec la composition du mélange gazeux.

16. Epigress : cold wall RF-heating, EasyWire : hot wall resistive heating

a. Variation selon  $P_{\text{SiH}_4}$ 

La figure suivante montre la variation de  $H$  selon  $P_{\text{SiH}_4}$  en échelle linéaire et logarithmique pour quatre séries de données, deux en température et deux en pression totale de réacteur. Les données sont issues du tableau 3.2.



**FIGURE 3.38** – Dépendance de la hauteur des fils ( $H$ ) à temps de dépôt constant, équivalente à la vitesse de croissance, pour plusieurs séries de données. Deux séries en température (600°C, 650°C) et deux séries en pression totale de réacteur (1.5 torr, 3 torr).

On observe une variation presque linéaire de la vitesse de croissance  $V$  avec  $P_{\text{SiH}_4}$ .

$$V_{\text{fil}} \sim (P_{\text{SiH}_4})^\alpha \quad \text{et} \quad \alpha = \{1.06 ; 1.10\} \quad (3.28)$$

b. Variation selon  $P_{\text{H}_2}$ 

En observant les séries en pression de la figure 3.38, ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) et ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) à  $P_{\text{SiH}_4}$  constant, on voit que la vitesse de croissance est indépendante de la pression totale du réacteur. Comme le mélange est majoritairement constitué de  $\text{H}_2$  (99%), on peut donc conclure que la vitesse de croissance est indépendante de  $P_{\text{H}_2}$ .

$$V_{\text{fil}} \sim (P_{\text{H}_2})^\beta \quad \text{et} \quad \beta = 0 \quad (3.29)$$

## c. Conclusion sur les dépendances en pression

On peut maintenant comparer les dépendances en pression et température des fils, observées ci-dessus, et des films minces de silicium ( $\text{Si}_{2\text{D}}$ ), étudiées au paragraphe 2.5.6 (p.47).

$$H_{2\text{D}}(\text{nm}) = 2.0 \times 10^{13} \times (P_{\text{SiH}_4})^{0.94} \times (P_{\text{H}_2})^{-0.44} \times \exp\left(\frac{-168.5 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3.30)$$

$$H_{\text{fil}}(\text{nm}) = A \times (P_{\text{SiH}_4})^1 \times (P_{\text{H}_2})^0 \times \exp\left(\frac{-60 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3.31)$$

Comme indiqué lors de l'étude de la croissance des films minces, on mesure " l'énergie d'activation " du processus global. Lorsqu'une étape est clairement limitante, l'énergie d'activation

mesurée peut être alors identifiée à celle de l'étape cinétiquement déterminante.

La conclusion usuelle de la comparaison entre  $E_{a_{2D}} \simeq 160$  kJ/mol et  $E_{a_{fil}} \simeq 60$  kJ/mol est "*l'or agit comme un catalyseur pour la décomposition du silane*". On peut cependant aller plus loin dans l'interprétation de ces données.

On a vu dans les parties 2.4 (p.35) et 2.5 (p.40) que la "décomposition du silane" sur une surface de Si est en fait limitée par la désorption de  $H_2$  plutôt que par la décomposition de la molécule de  $SiH_4$  elle-même. Cette limitation apparaît clairement dans la dépendance en  $P_{H_2}$  de  $H_{2D}$  et correspond à la passivation directe de la surface par  $H_2$ .

L'absence de dépendance en  $H_2$  lors de la croissance des fils montre que la dépassivation de  $[Si - H]$  n'est plus l'étape limitante du dépôt. On peut alors se demander si le dépôt est limité par la réactivité de surface ou par la diffusion.

Comme indiqué en 2.4.3 (p.37), la limitation par transport est caractérisée par une absence de dépendance en pression et une variation suivant le rapport de dilution. Les données du tableau 3.2 montrent alors clairement que la vitesse de croissance dépend de  $P_{SiH_4}$  et pas de  $x_{SiH_4} = \Phi_{SiH_4}/\Phi_t$ . Dans nos conditions expérimentales, la croissance des fils est donc limitée par les réactions de surface.

Par rapport au mécanisme réactionnel présenté dans le tableau 2.2 (p.37), l'absence de dépendance en  $P_{H_2}$  indique que les réactions A3, A5, A6 (désorption de  $H_2$ ) ne sont plus limitantes. On peut alors faire l'hypothèse que le dépôt est limité par les réactions A1, A2 (décomposition de la molécule de  $SiH_4$ ).

Le tableau 2.2 donne  $E_{a_{A1}} \simeq 12$  kJ/mol et  $E_{a_{A2}} \simeq 110$  kJ/mol. L'énergie d'activation mesurée pour les fils est de 70 kJ/mol. On peut conclure que l'or a une action catalytique sur la désorption de  $H_2$ , (A3, A5, A6) rapides non-limitantes, et sur la décomposition de la molécule de  $SiH_4$ , (A1,A2) plus rapides sur ( $AuSi_{liquide}$ ) que sur une surface de Si.

Les mesures de vitesse nous permettent donc d'affirmer que les fils poussent dans un régime limité par les réactions de surface et que la réaction limitante est différente de celle de la croissance de film minces. On observe le rôle catalytique de l'or dans toutes les étapes de la croissance : la décomposition de  $SiH_4$  et la désorption de  $H_2$ .

*Remarque (1) : d'un point de vue sémantique, il n'est pas correct de conclure que l'or est un catalyseur car "les fils poussent plus vite qu'un film mince de Si". La surface de Si est déjà un catalyseur efficace de la décomposition du silane (cf. 2.4.2 p.36). L'or est donc simplement un autre catalyseur, plus efficace qu'une surface de Si. La vitesse de référence reste la décomposition homogène de  $SiH_4$  dans la phase gaz.*

*Remarque (2) : l'étape limitante dans la croissance des nanofils peut être aussi la diffusion dans la goutte liquide ou l'incorporation à l'interface ( $AuSi_{liquide}$ )/( $Si_{solide}$ ). Cela ne change en rien le raisonnement proposé et les conclusions de cette partie demeurent inchangées.*

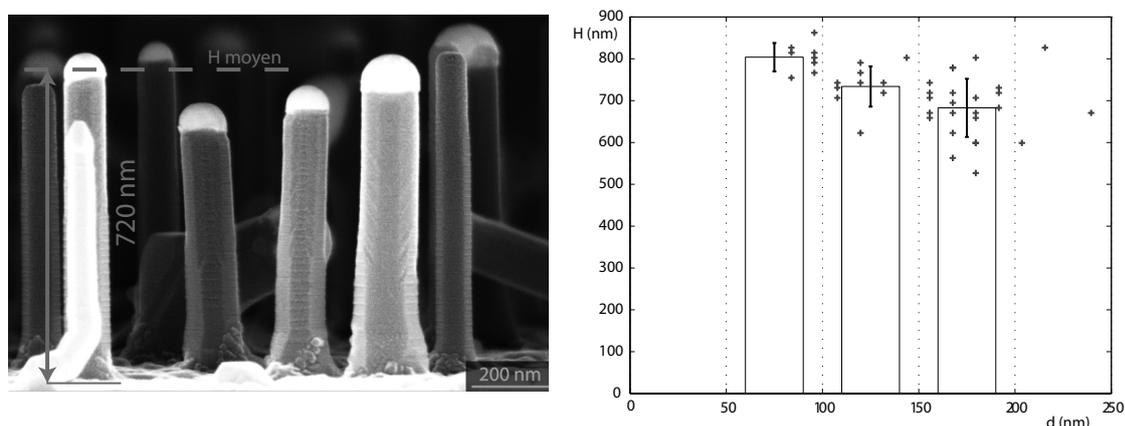
*Remarque (3) : si l'étape limitante est effectivement une réaction de surface sur la goutte liquide  $AuSi$ , une correction géométrique d'un facteur 2 s'impose avant de comparer les vitesses de croissance catalysées par  $AuSi_{liquide}$  et par  $Si_{solide}$ . En effet, la taille typique de l'interface  $AuSi$  est  $2\pi.r^2$  (aire de la demi-sphère), alors que l'aire de la surface Si est seulement de  $\pi.r^2$  (aire du disque). Cette correction rentre dans la valeur de la constante A et n'intervient pas dans le calcul des variations en température (énergie d'activation) ou en pression partielle.*

### 3.6.6 Dépendance en diamètre

Les conclusions de la partie précédente ont été obtenues à partir de valeurs moyennes de la vitesse de croissance. Elles constituent un point de départ de l'analyse du mécanisme de croissance que l'on peut affiner en étudiant les variations de paramètres selon le diamètre des fils.

#### a. Temps court (7 min)

La figure 3.39 présente des nanofils de Si obtenus après 7 min de dépôt (selon le protocole), ce qui correspond à environ 4 min 30 de croissance réelle dans le réacteur (cf. figure 3.36 p.86).

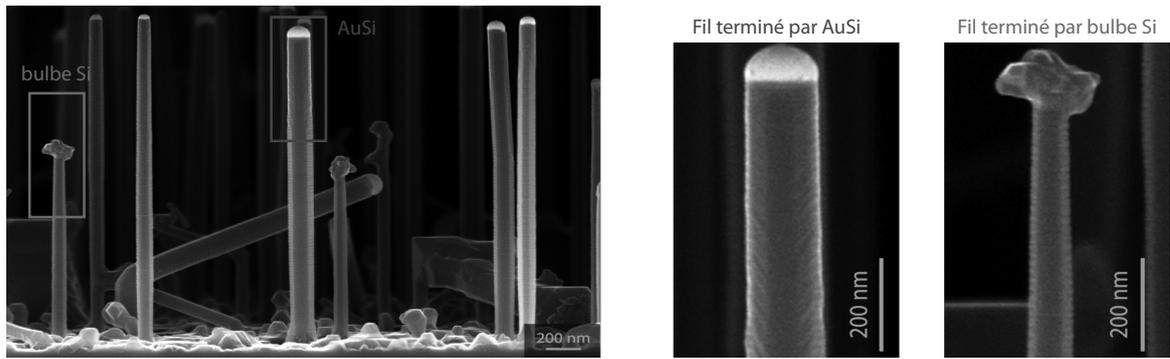


**FIGURE 3.39** – Image SEM : nanofils de Si obtenus pour 7 min de dépôt (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 1900 sccm H<sub>2</sub>, 1.5 torr). Analyse graphique de la hauteur des fils en fonction de leur diamètre.

On a tracé ici la hauteur de fils en fonction de leur diamètre, d'abord fil par fil (44 fils au total), puis en moyenne pour les intervalles [50-100 nm], [100-150 nm], [150-200 nm]. Les barres d'erreur représentent l'écart type de la distribution pour chaque intervalle.

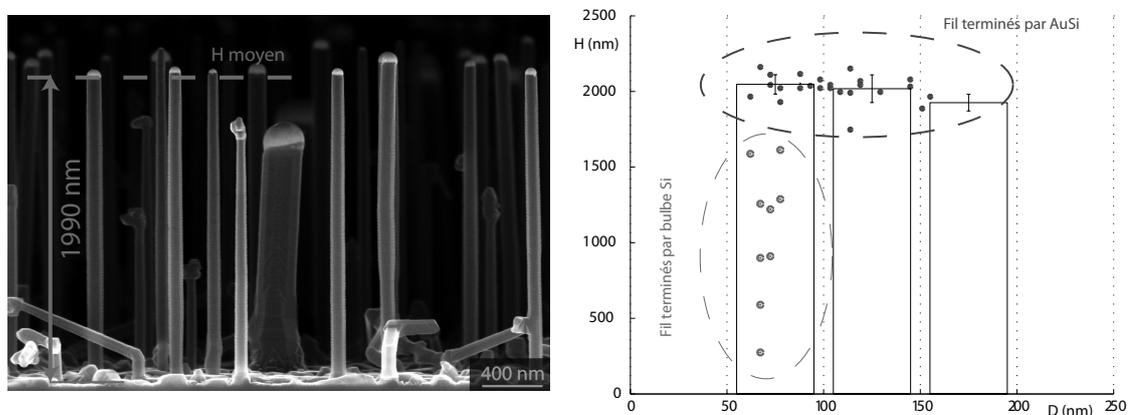
#### b. Temps intermédiaire (14 min)

Pour cette durée de dépôt, on distingue cette fois deux types de fil : les fils terminés par un catalyseur AuSi (en bleu) et les fils terminés par un bulbe de Si (en rouge).



**FIGURE 3.40** – Fils terminés par un catalyseur AuSi ou par un bulbe de Si.

La figure 3.41 présente la même traitement que la figure 3.39 pour ce nouvel échantillon (14 min de dépôt). Seuls les fils terminés par un catalyseur (en bleu) sont utilisés pour la détermination de la vitesse de croissance.



**FIGURE 3.41** – Image SEM : nanofils de Si obtenus pour 14 min de dépôt (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 1900 sccm H<sub>2</sub>, 1.5 torr).

On effectue le même traitement qu'à la figure 3.39, en mesurant la vitesse moyenne de croissance dans les intervalles [50-100 nm], [100-150 nm], [150-200 nm].

On remarque que les fils terminés par un bulbe de Si ont toujours une hauteur plus courte que les fils terminés par un catalyseur. La formation et l'origine de la terminaison en "bulbe" sont étudiées au chapitre 4 au paragraphe 4.3.1 (p.108).

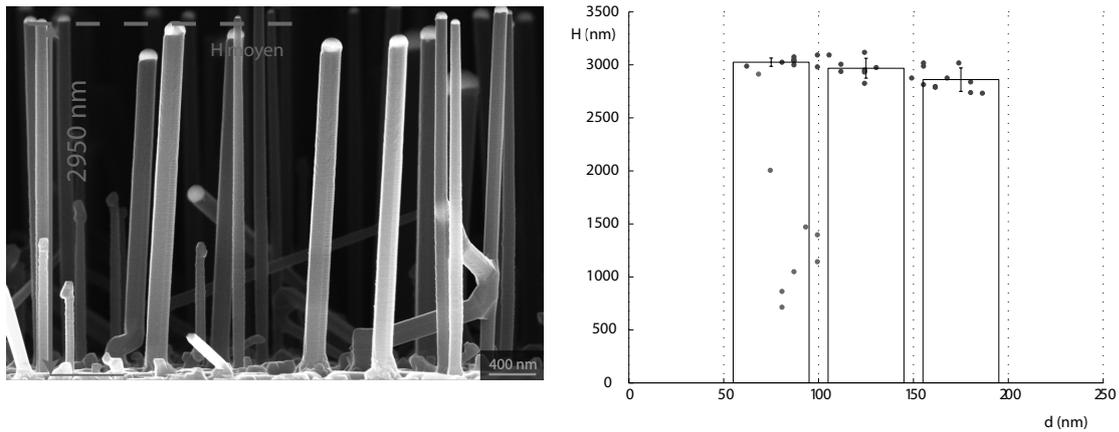
En l'absence de relation claire entre la hauteur et le diamètre pour ce type de fil, ces derniers sont exclus de la statistique pour la détermination de la hauteur moyenne.

Ce problème de mesure de la hauteur des fils de petit diamètre est à l'origine de la méthode d'évaluation de la vitesse de croissance adoptée par Florian Dhalluin[102]. Cette dernière ne prend en compte que les fils de diamètre supérieur à 200 nm dans le calcul de la vitesse. Ici, la méthode de mesure choisie discrimine le type de terminaison ("bulbe" ou catalyseur "AuSi") et permet de mesurer une vitesse de croissance moyenne pour les diamètres inférieurs à 200 nm.

### *c. Temps long (20 min)*

La figure 3.42 présente un échantillon réalisé de manière identique aux deux croissances précédentes mais avec un temps de dépôt de 20 minutes. On distingue les deux mêmes types

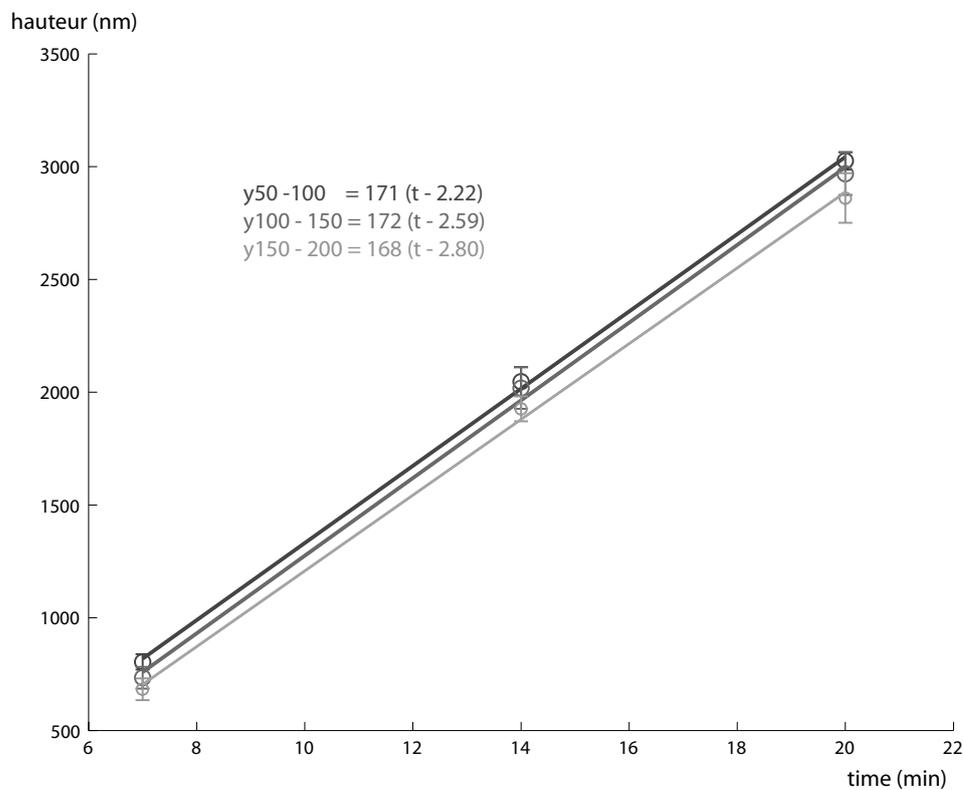
de fils : terminés par AuSi (points bleus) ou par un bulbe de Si (points rouge).



**FIGURE 3.42** – Image SEM : nanofils de Si obtenus pour 20 min de dépôt (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 1900 sccm H<sub>2</sub>, 1.5 torr).

#### d. Conclusion sur la dépendance en diamètre

On peut maintenant tracer la hauteur moyenne des fils en fonction du temps de dépôt pour chacun des intervalles de diamètre choisis ([50-100 nm], [100-150 nm], [150-200 nm]) et en déduire la vitesse de croissance.



**FIGURE 3.43** – Dépendance en diamètre de la vitesse de croissance, modèle  $H = v \times (t - t_0)$ , d'après les données des figures 3.39, 3.41 et 3.42.

Les différences observées dans les hauteurs moyennes s'expliquent donc principalement par un départ de croissance différé pour les fils de gros diamètre. La vitesse de croissance est presque constante pour les diamètres observés (70-200 nm).

Le tableau 3.3 résume les différences dans les temps de départ mesurés

Diamètre	50-100 nm	100-150 nm	150-200 nm
$t_0$	2 min 13s	2 min 36s	2 min 48s
$\Delta t_o$	0 sec	23 sec	35 sec

**TABLE 3.3** – Différences de temps de départ de croissance selon le diamètre des fils. Dans les mêmes conditions,  $t_0$  est d'environ 1 min pour la croissance de films minces de Si (cf. figure 3.36 p.86).

Ce résultat ne représente qu'une tendance collective, la dispersion des résultats des figures 3.39, 3.41 et 3.42 indique clairement que certains fils de gros diamètre peuvent être plus grands que la hauteur moyenne de fils de plus petit diamètre.

Ce résultat peut être interprété comme un temps "d'incubation" pendant lequel la concentration en Si dans le mélange AuSi augmente jusqu'à sursaturation. Pour les fils de large diamètre, le volume du catalyseur est plus grand et le temps d'attente avant le démarrage de la croissance plus long. Ce temps "d'incubation" a déjà été observé et une étude de sa dépendance en température a été proposée par Kalache et al.[106].

L'hypothèse du temps d'incubation n'explique pas le grand écart type observé sur les mesures de hauteur, particulièrement visible sur les expériences courtes (figure 3.39). On peut ici avancer deux arguments :

- Le processus de nucléation est un phénomène aléatoire. Le premier phénomène de nucléation détermine le démarrage de la croissance. Le nombre de fils observé ici n'est pas grand ( $\simeq 40-50$ ). Aussi il est possible que l'aspect probabiliste de la nucléation soit exacerbé d'où la grande disparité des départs de croissance. Un échantillon de fil d'une taille plus importante ne présenterait peut-être pas ce défaut.
- L'état de surface autour et sur le catalyseur est inconnu. En particulier, il est possible qu'une fine couche d'oxyde soit présente, comme indiqué dans[107], due à la simple exposition à l'air du substrat entre le bâti de dépôt de métal et celui de CVD (5 min environ). Dans cette configuration, la situation initiale de chaque catalyseur peut être différente. Un échantillon de fils plus important donnerait alors la même dispersion.

Malgré un grand nombre d'expériences, des zones d'ombre subsistent sur la croissance des nanofils catalysés par l'or. En particulier, la formation d'une population de nanofils terminés par un bulbe de silicium n'est expliquée ou prévue par aucun modèle.

Cet aspect particulier de la croissance des fils de petit diamètre sera étudié plus en profondeur dans le chapitre 4, paragraphe 4.3 (p. 129).

## 3.7. Croissance à partir de catalyseurs "alternatifs"

La croissance des nanofils suivant les mécanismes VLS ou VSS nécessite la présence d'un "catalyseur". L'or constitue une sorte de système modèle pour la croissance des fils de silicium, mais il existe beaucoup d'autres catalyseurs, plus ou moins efficaces.

Tout catalyseur potentiel doit présenter au minimum les deux caractéristiques suivantes :

1. le composé doit décomposer le précurseur du silicium (ici  $\text{SiH}_4$ ) plus rapidement qu'une surface de silicium pure (effet catalytique).
2. il doit exister une phase non-miscible entre le composé et le silicium pur dans une partie du diagramme binaire. En l'absence d'une telle phase, le catalyseur est consommé pendant la croissance et la croissance n'est pas stable (stabilité thermodynamique).

Expérimentalement, un grand nombre de métaux présentent ces qualités. Schmidt et al.[30] proposent un tour d'horizon assez complet (Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Gd, In, Mg, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Sn, Te, Ti, Zn)<sup>17</sup>.

A titre d'exemple, cette recherche de catalyseur avait déjà été initiée dès 1965 avec le troisième article de Wagner et Ellis[12], qui rapportait des croissances catalysées par Au, Ag, Pt, Cu et Ni.

Durant ma thèse j'ai principalement étudié la croissance des nanofils à partir de l'or, (Au). Ce catalyseur, considéré comme le point de départ de la croissance des fils en 1964[10], est souvent décrié car non-compatible CMOS ou trop cher (cf. 3.7.6).

Au laboratoire, nous avons donc cherché à réaliser la croissance de fils de silicium partir d'autres catalyseurs, dits "alternatifs". En particulier, des études préliminaires ont été réalisées sur les éléments Fe, Ti, Pd, Pt, Cu. Une partie de ces résultats est détaillée dans les paragraphes suivants.

Pour toutes les expériences suivantes, en l'absence d'autres renseignements, les conditions expérimentales suivantes prévalent :

- substrat : Si[111]p+
- réacteur : Epigress (CEA/LETI), cold-wall LP-CVD, RF-heating
- pression totale du réacteur : 20 mbar
- gaz porteur : Hydrogène 100% ( $\text{H}_2$ ) à 3.4 slpm
- précurseur du silicium : Silane 100% ( $\text{SiH}_4$ ) entre 10 sccm et 50 sccm

### 3.7.1 Catalyseur Fer

Le fer est un des premiers catalyseurs à avoir été testé par Morales et Lieber pour la synthèse de nanofils par ablation laser[20]. Le diagramme binaire du fer et du silicium, figure 3.44, est très complexe. Heureusement, seule une petite partie est nécessaire pour la compréhension de la croissance des fils de silicium.

On voit que pour les températures inférieures à  $1200^\circ\text{C}$ , il existe une phase solide de  $\text{FeSi}_2$ , en jaune, non-miscible avec une phase de Si pur, en bleu. On est donc dans un cas de croissance VSS à partir d'un siliciure de fer ( $\text{FeSi}_2$ ).

<sup>17</sup>. afin de ne pas surcharger la biographie, se référer à celle de Schmidt et al.[30] pour le détail des références de chaque élément.

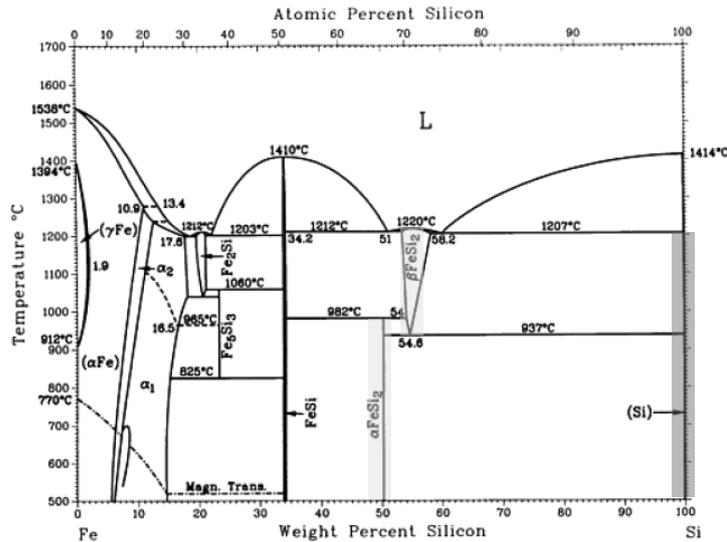


FIGURE 3.44 – Diagramme Binaire Fer-Silicium. Extrait de [99].

Malgré différents tests entre 500°C et 750°C, le fer n'a jamais donné de bon résultats pour la croissance des fils. Les meilleures structures ont été obtenues à 750°C, sous la forme de pointes ou de fils tortueux, figure 3.45. Aucune épitaxie des structures n'a été mise en évidence sur Si[111].

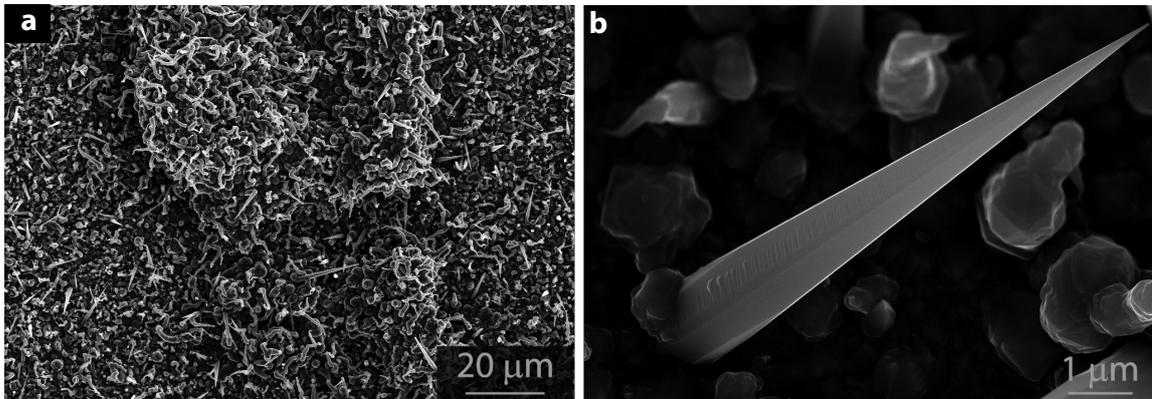


FIGURE 3.45 – Image SEM de nanostructures de Si réalisées à partir de fer (750°C, SiH<sub>4</sub> 20 scm, 20 min). [a] Croissance réalisée à partir de fer déposé par électrochimie à partir d'une solution de FeSO<sub>4</sub>. [b] Croissance à partir de colloïdes de fer déposés par évaporation de leur solvant (toluène).

Si le catalyseur est préparé hors du réacteur, ici par dépôt électrochimique, la stabilité chimique n'est pas acquise. Le fer s'oxyde spontanément en FeO, puis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. Ce problème est évité dans le procédé par ablation laser présenté par Morales et al.[20], car la cible est directement constituée d'un alliage fer-silicium.

L'évolution chimique de la surface du silicium et du catalyseur avant (ou après) la croissance est une difficulté expérimentale récurrente. Les quelques exemples de croissance obtenus à partir d'autres catalyseurs présentés dans les paragraphes suivants illustrent concrètement la réalité de ce problème.

### 3.7.2 Catalyseur Titane

Le diagramme binaire du titane, figure 3.46 et du silicium présente lui aussi une structure complexe. Cependant, comme pour le couple Fe-Si, un seule petite partie est utile pour la croissance des fils.

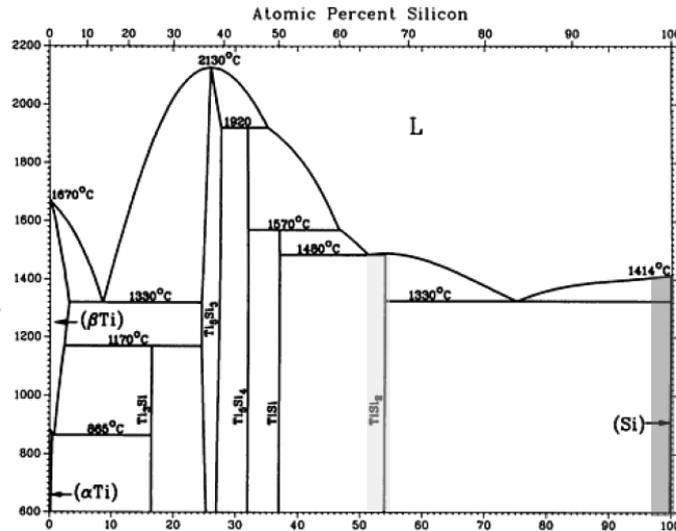


FIGURE 3.46 – Diagramme Binaire Titane-Silicium. Extrait de [99].

Jusqu'à des températures inférieures à 1330°C, il existe une phase solide de TiSi<sub>2</sub>, en jaune, non-miscible avec une phase de Si pur, en bleu. Le mode de croissance est donc de type VSS à partir du siliciure de titane TiSi<sub>2</sub>.

Sharma et al.[108] présentent des croissances de nanofils à partir de titane, entre 630°C et 800°C. La figure 3.47, illustre nos résultats dans une des configurations proposées par Sharma et al.[108].

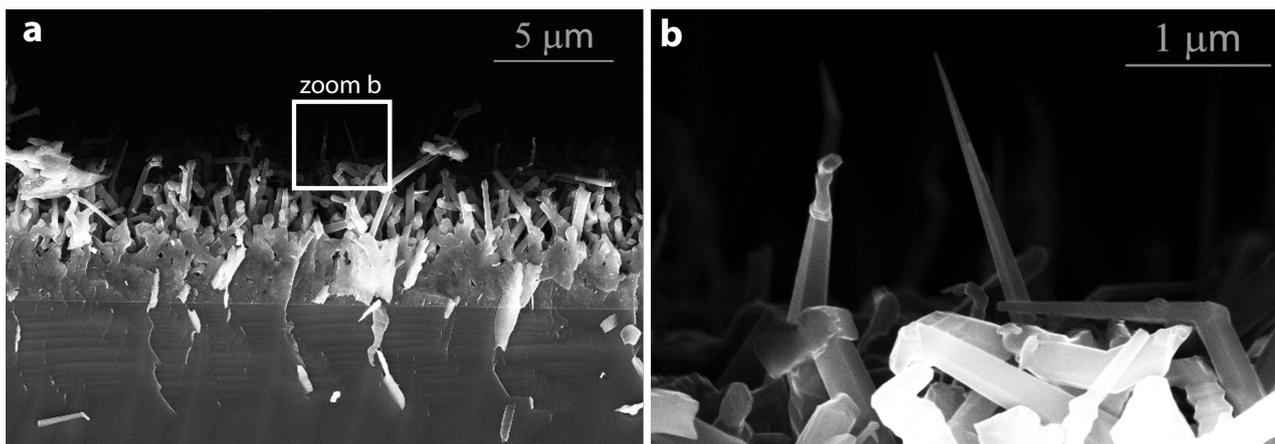


FIGURE 3.47 – Image SEM de nanostructures de Si réalisées à partir de titane (750°C, SiH<sub>4</sub> 20 sccm, HCl 25, 60 min). [a] Croissance réalisée à partir d'une couche de Ti. [b] Zoom de la figure précédente.

Les structures obtenues sont similaires à celle de Sharma et al.[108] avec une forme conique assez prononcée. Cependant nous n'avons pas réussi à obtenir suffisamment de résultats pour

retrouver la variation avec HCl de la forme des fils. Comme le fer, le titane s'oxyde rapidement en  $\text{TiO}_2$  lors du transfert entre la chambre de dépôt et le réacteur CVD. Ce phénomène peut être à l'origine des difficultés expérimentales rencontrées lors de la croissance de ces échantillons (reproductibilité).

### 3.7.3 Catalyseur Palladium

Le diagramme binaire du palladium et du silicium, figure 3.48, présente de nombreux composés définis. A l'instar du fer ou du titane, il existe en dessous de  $820^\circ\text{C}$  une phase de  $\text{Pd}_2\text{Si}$ , en jaune, non-miscible avec un phase de Si pur, en bleu. On a donc une croissance de type VSS à partir du siliciure de palladium  $\text{Pd}_2\text{Si}$ .

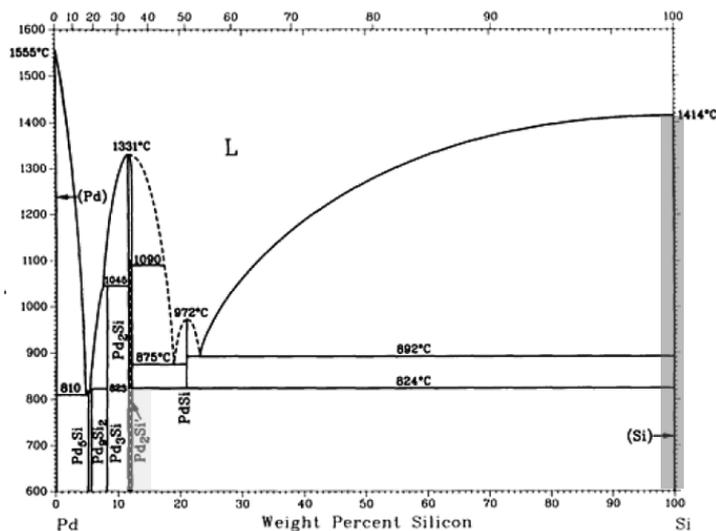
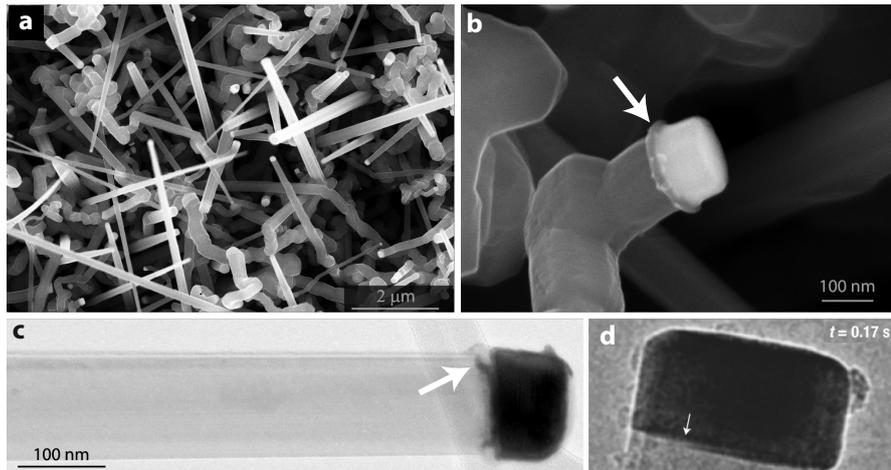


FIGURE 3.48 – Diagramme Binaire Palladium-Silicium. Extrait de [99].

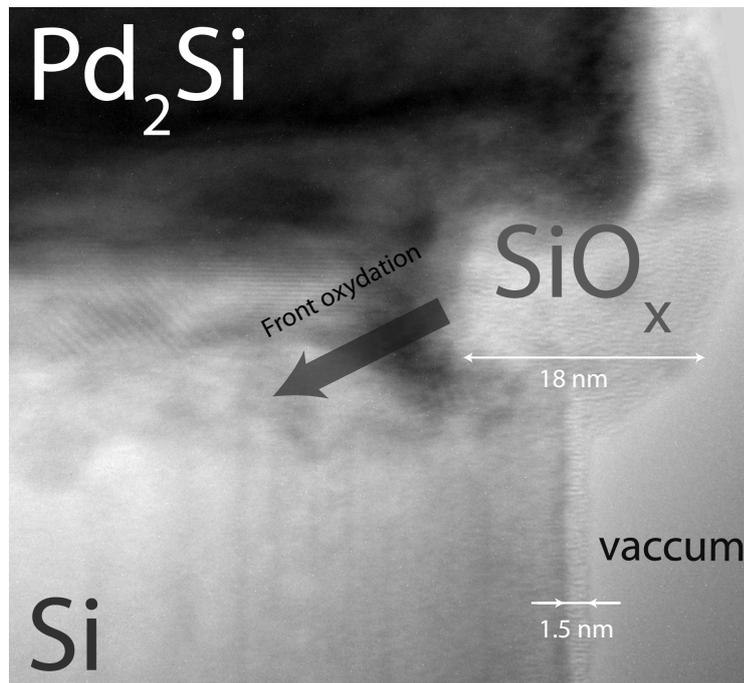
Le palladium est utilisé par Hofmann et al.[60] pour illustrer le mode de croissance en "*ledge flow*"<sup>18</sup> à partir du côté du catalyseur pour le mécanisme VSS. Les images [a], [b] de la figure 3.49 ont été réalisées sur un échantillon de Florian Dhalluin, les images 3.49[c] et 3.50 ont été obtenues avec Martien Den Hertog.

Le décollement du catalyseur présent après croissance sur les figures 3.49[b] et [c] (flèches) n'est pas visible sur [d] lors de l'observation in-situ d'Hofmann et al[60]. Pour le couple PdSi, le diagramme binaire est différent de AuSi (cf. figure 3.32). En particulier la composition du catalyseur est fixe quelle que soit la température en dessous de  $820^\circ\text{C}$ . Le raisonnement du 3.5.3 (p.75) sur une variation du volume de catalyseur issue d'un changement de concentration n'est donc pas applicable ici. Le décollement observé est donc soit dû uniquement à la sursaturation, qui serait alors très importante compte-tenu du volume de silicium présent sous le catalyseur, soit à une transformation post-croissance.

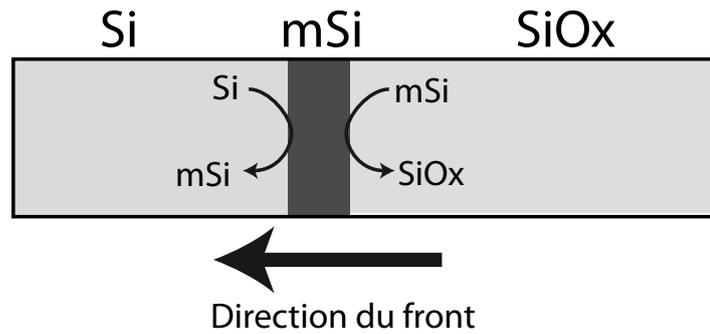
18. "ledge" = rebord en anglais



**FIGURE 3.49** – Image de nanofils de Si réalisés à partir de palladium ( $800^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  15,  $\text{HCl}$  50, 15 min), ech 5395. [a] et [b] Image SEM de nanofils obtenus à partir d'une couche mince de palladium. [c] Image TEM d'un fil du même échantillon. [d] Image de in-situ TEM, extraite de Hofmann et al.[60], ( $560^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).



**FIGURE 3.50** – Image HR-TEM du raccordement fil catalyseur, observé après-croissance (réalisée avec M. Den Hertog). L'information de couleur a été ajoutée pour mieux faire ressortir les différentes zones, l'information de luminosité (contraste noir-blanc) est d'origine. La flèche grise correspond à la direction d'un hypothétique front d'oxydation catalysé par  $\text{Pd}_2\text{Si}$ .



**FIGURE 3.51** – Illustration de la progression d'un front d'oxydation  $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_x$  catalysé par un alliage metal silicium (mSi).

Une vue TEM détaillée de la zone proche du catalyseur, figure 3.50, révèle que le décollement est en fait constitué d'un oxyde de silicium épais, noté  $\text{SiO}_x$ . A l'approche du catalyseur, cette couche est environ 10 fois plus épaisse que celle d'oxyde natif observée sur les bords du fil (1.5nm). On peut donc faire l'hypothèse d'une oxydation post-croissance catalysée par le palladium.

Cette hypothèse est cohérente avec le changement de volume observé<sup>19</sup>, expansion  $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_x$ , et la corolle observée sur l'image SEM, figure 3.49.b. De plus la forme de zone oxydée, figure 3.50, montre une interface de PdSi située entre le silicium et l'oxyde. Ce type de géométrie est compatible avec un mécanisme d'oxydation catalysée, progressant suivant un front de  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Ce phénomène, illustré figure 3.51, est similaire à celui décrit par [109] avec CuSi. Bien que non-démontrée pour le palladium, l'oxydation catalytique du silicium par les métaux a déjà été observée pour Cu[109] et Au[110].

En théorie, l'hypothèse de l'oxydation catalytique devrait aussi être considérée pour expliquer la forme du raccord entre le fil et le catalyseur d'or de la figure 3.25 (cf. partie 3.5.3, page 75). Cependant aucune couche d'oxyde d'une taille suffisante n'est observée sur la figure 3.25. L'hypothèse retenue pour la réduction de l'interface fil-catalyseur reste donc inchangée pour les croissances à base d'or, bien que l'oxydation catalytique du silicium par l'or soit possible[110].

### 3.7.4 Catalyseur Platine

Le diagramme binaire du silicium et du platine, figure 3.52, est du même type que Fe, Pd ou Ti. Il existe un siliciure de platine PtSi (en jaune), non-miscible avec une phase de Si pur (en bleu) pour les températures inférieures à 980°C. On est donc dans une situation de croissance VSS à partir de du siliciure PtSi.

Le platine a été un des premiers catalyseurs testés pour la croissance des nanofils[12]. Au laboratoire, le platine a aussi été utilisé pour la croissance des nanofils, directement à partir du siliciure PtSi[111]. Les résultats de croissance sont mitigés et les fils ne montrent pas vraiment de direction privilégiée sur Si[100].

A haute température, figures 3.53 [a] et [b], on observe la formation de pointes de silicium. Cette géométrie s'explique peut-être par un fort dépôt de silicium directement sur les flanc du fil pendant sa croissance, cohérent avec la haute température du réacteur (850°C).

19.  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.29 \text{ g/mol} \rightarrow 2.3 \times 10^{22} \text{ at. de Si/cm}^3$ . Comparé à  $5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$  pour le Si cristallin.

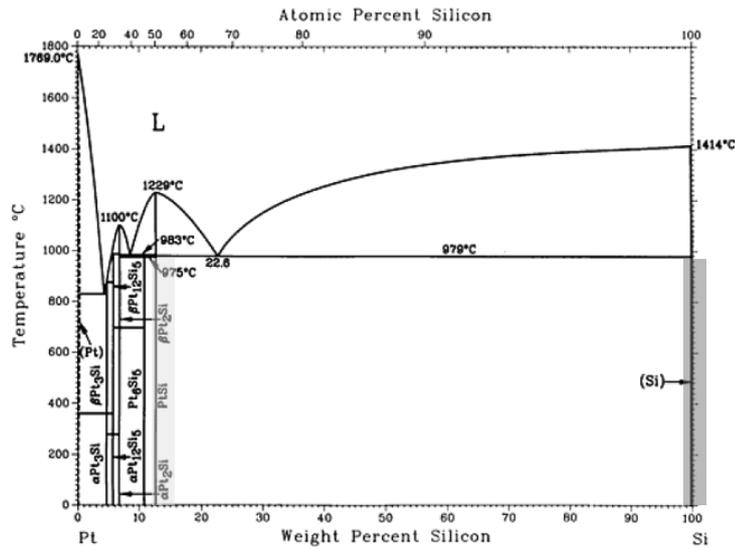


FIGURE 3.52 – Diagramme Binaire Platine-Silicium. Extrait de [99].

A basse température, figures 3.53 [c] et [d], on observe des structures de silicium tortueuses, qui peuvent aussi se présenter en pointes. L'absence de direction privilégiée de croissance est particulièrement visible. L'observation de pointes, figures 3.53[d], à basse température est surprenante et pose des questions vis à vis de l'hypothèse formulée plus haut pour expliquer la forme pointue des structures à plus haute température.

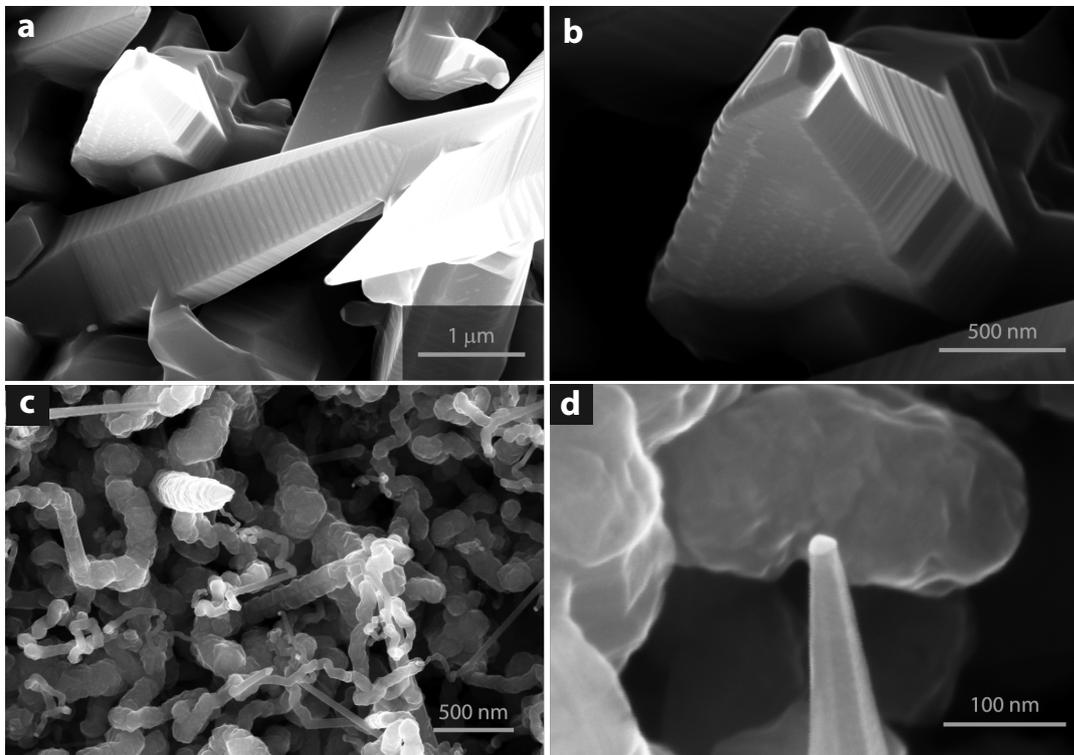
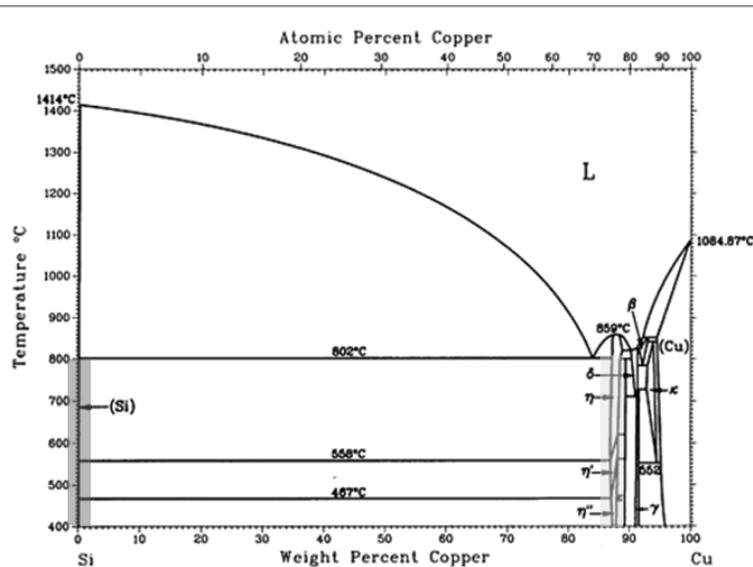


FIGURE 3.53 – Image SEM de nanostructures de Si réalisées à partir de PtSi déposé sur Si[100]. [a] et [b] Croissance à haute température (850°C,  $\text{SiH}_4$  20 sccm, 40 min). [c] et [d] Croissance basse température (650°C,  $\text{SiH}_4$  20 sccm, 40 min).

L'utilisation de  $\text{SiCl}_4$  plutôt que  $\text{SiH}_4$  par Jeong et al.[112] permet d'obtenir des fils à flancs verticaux, même à haute température. Cet effet de HCl sera discuté au chapitre 4, paragraphe 4.2 (p.117), sur les fils catalysés par l'or.

### 3.7.5 Catalyseur Cuivre

Le diagramme binaire du silicium et du cuivre, figure 3.54, est du même type que Fe, Pd, Pt ou Ti. On a encore un siliciure de cuivre  $\text{Cu}_3\text{Si}$  (en jaune), non-miscible avec une phase de Si pur (en bleu) pour les températures inférieures à  $800^\circ\text{C}$ . On est donc dans un situation de croissance VSS à partir de  $\text{Cu}_3\text{Si}$ .



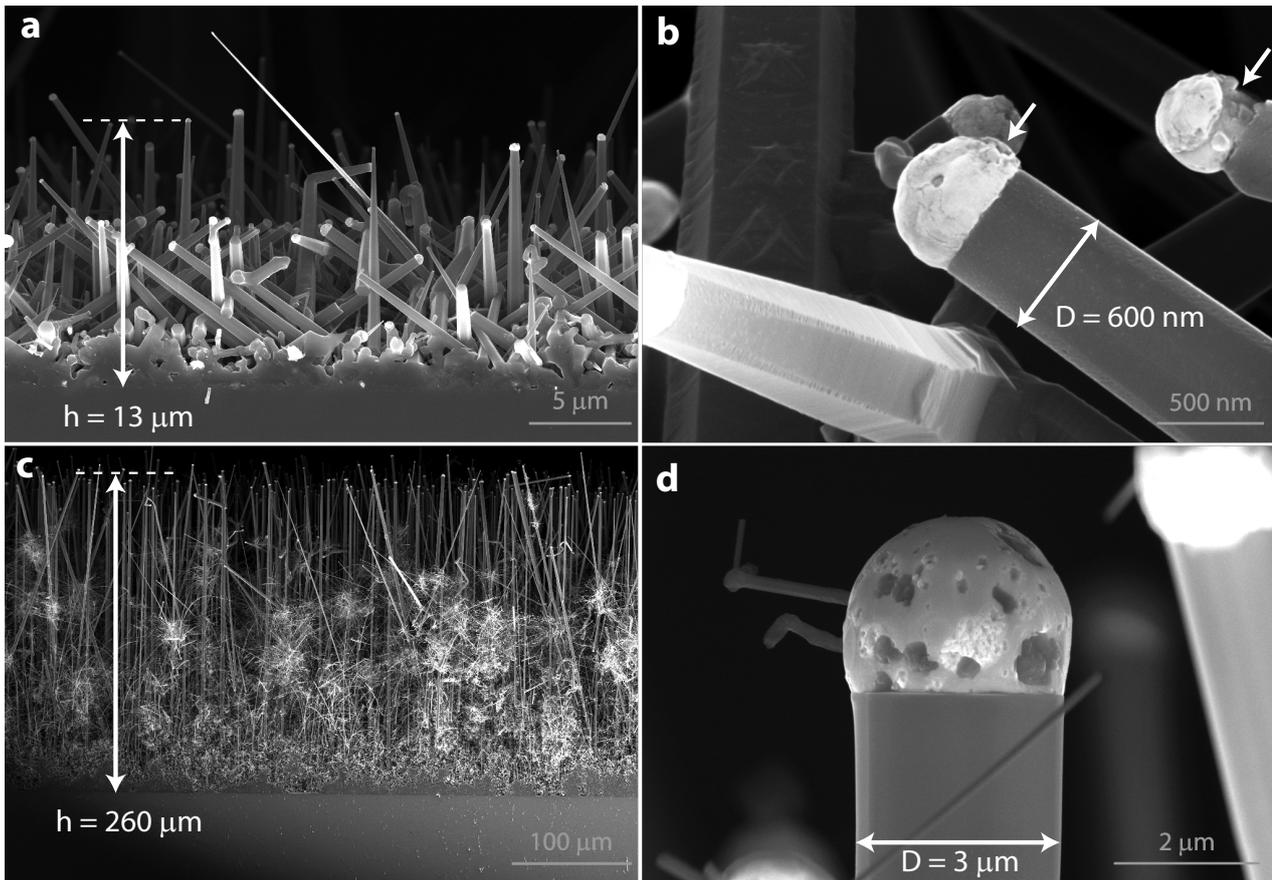
**FIGURE 3.54** – Diagramme Binaire Cuivre-Silicium. Extrait de [99]. Le siliciure de cuivre en équilibre avec la phase de silicium pur est  $\text{Cu}_3\text{Si}$  dans les phases  $\eta$ ,  $\eta'$  et  $\eta''$ , suivant la température.

La croissance de fils de silicium à partir de cuivre a été tout d'abord réalisée par Wagner et Ellis[12] en 1965. Plus tard le cuivre a été repris dans beaucoup d'autre études (cf. références de [30]). Par exemple, le cuivre a été utilisé pour la croissance organisée de fils de silicium en vue d'applications photo-voltaïques par Kayes et al.[28] en 2007. En 2010, une étude in-situ du mode de croissance VSS à partir de  $\text{Cu}_3\text{Si}$  a été proposée Wen et al.[59].

Au laboratoire, nous avons testé la croissance de nanofils de silicium catalysée par le cuivre pour tester les effets des catalyseurs sur les propriétés électroniques des fils[113].

Des problèmes de reproductibilité nous ont empêché de conduire une étude cohérente sur la croissance de fils à base de catalyseur cuivre. Les images de Wen et al.[59] montrent aussi des problèmes de croissance. L'oxydation du cuivre de  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}$  à l'atmosphère est peut-être une des causes de ce problème. Cependant Kayes et al.[28] présentent des fils très réguliers et Renard et al.[109] montrent que cette oxydation est même bénéfique à l'activation de la croissance des fils.

La figure 3.55 rassemble quelques images de croissances réalisées au laboratoire. Les images [a] et [b] obtenues à  $750^\circ\text{C}$  montrent des fils assez coniques, en épitaxie par rapport au substrat.



**FIGURE 3.55** – Image SEM de nanostructures de Si réalisées à partir de cuivre. [a] et [b] Croissance à 750°C sur Si[100] (750°C, SiH<sub>4</sub> 25 sccm, 60 min). [c] et [d] Croissance à 750°C avec SiH<sub>4</sub> et HCl à partir de Cu déposé sur Si[111] (750°C, SiH<sub>4</sub> 200 sccm, HCl 100 sccm, 15 min).

La direction de croissance semble être de type [111]. Les catalyseurs présentent de nombreuses fissures ou craquelures. L'ajout de HCl, images [c] et [d], permet de stabiliser la croissance et de faire croître des fils très longs (230 μm). Les conditions de croissance de ces gros fils sont alors proches de celles de Kayes et al.[28]. L'effet de HCl sur la croissance sera discuté plus loin dans cette thèse, au chapitre 4 (p. 108).

### 3.7.6 Conclusion sur les catalyseurs alternatifs

L'ensemble des catalyseurs "alternatifs" présentés dans cette étude préliminaire donne lieu à un mode de croissance de type Vapeur-Solide-Solide (VSS).

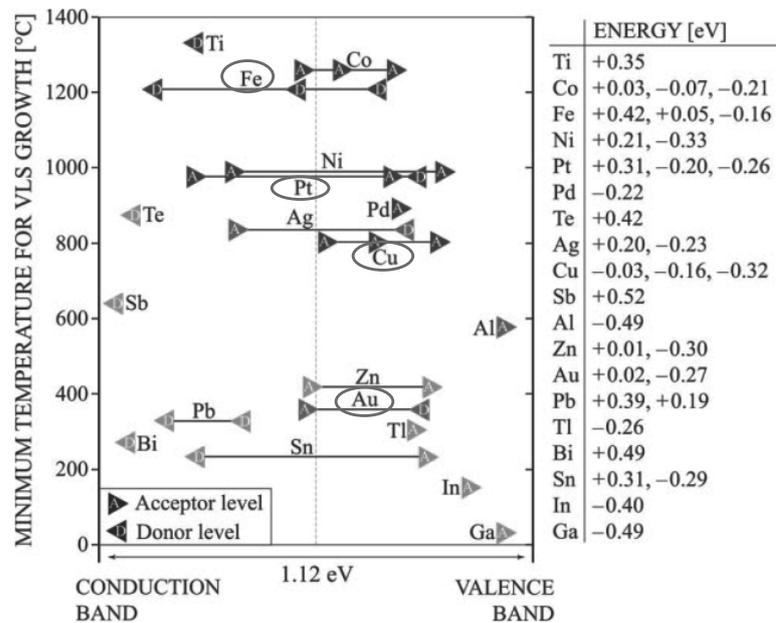
Pour l'instant, les résultats de croissance obtenus avec ces catalyseurs n'ont pas réussi à atteindre le niveau de qualité des croissances à base d'or. Le cuivre fait cependant figure d'exception, avec les résultats spectaculaires de Kayes et al. [28].

Deux arguments sont principalement utilisés pour justifier l'étude de ces nouveaux catalyseurs par rapport à l'or, catalyseur référence : l'or n'est pas "compatible C-MOS" et son prix est très élevé.

## a. Compatibilité C-MOS

L'or est considéré comme un "poison" dans l'industrie de la micro-électronique car il présente des niveaux électroniques dont l'énergie se situe dans le "gap" du silicium. Ces niveaux agissent donc comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge, ce qui dégrade les qualités du matériau en deçà des standards industriellement acceptables. Plus le niveau est situé vers le centre du gap, plus les effets sont importants ("deep trap level").

On pourrait croire que l'or est un cas isolé et que les autres catalyseur proposés sont exempts d'un tel problème. La figure 3.56, extraite de [30], présente pourtant une toute autre situation.



**FIGURE 3.56** – Position des niveaux électroniques des métaux utilisés pour la croissance des fils. Les métaux testés ici sont entourés en rouge. Les valeurs des énergies sont exprimées par rapport au centre du "gap" du silicium. Extrait de [30].

On voit en particulier que le cuivre, catalogué "C-MOS<sup>20</sup>-compatible" [109] est un centre profond. Le platine présente par contre une configuration plus favorable avec des niveaux électroniques plus éloignés du centre de la bande, on peut donc le considérer comme plus "microelectronics compatible"[111] que l'or.

En 2010, le platine et le cuivre sont compatibles "C-MOS", l'or ne l'est pas. Le principal obstacle à l'utilisation de l'or est en fait un problème de nettoyage, car la grande stabilité chimique de l'or complique notablement le nettoyage des appareils ou des chambres "contaminés".

La compatibilité "C-MOS" ne reflète donc pas un problème physique mais le compromis fait par les ténors de la fabrication des circuits intégrés vis à vis des performances de leur produits. Les matériaux dits "C-MOS compatibles" sont ceux pour lequel il existe un intérêt technologique (ou financier) important dans la fabrication des circuits intégrés, pour peu que l'on puisse trouver une barrière de diffusion permettant de les isoler du silicium. Cet ensemble

20. C-MOS : "Complementary Metal Oxide Semiconductor" est le terme donné à la technique principale de fabrication des circuits logiques actuels. Elle tire son nom de l'utilisation de portes logiques "Complémentaires", fabriquées selon la structure "Metal Oxide Semiconducteur".

de règles est donc en constante évolution, au gré des avancées techniques et de la demande technologique.

Si la recherche met au point un procédé de fabrication de nanofils de silicium catalysé par le composé X avec un intérêt et des performances substantiellement supérieures à ce qui est proposé par la technologie C-MOS actuelle, alors il y a de fortes chances pour que le composé X devienne compatible "C-MOS".

Actuellement, le principal intérêt de la compatibilité "C-MOS" réside dans la possibilité d'utiliser les équipements des salles blanches industrielles pour réaliser des circuits de démonstration à base de nanofils.

#### *b. Prix et disponibilité*

Au delà de la compatibilité CMOS, des arguments simples comme la disponibilité et le prix des matières premières sont très pertinents. L'or est un métal cher, au même titre que le platine ou le palladium. Dans une logique d'application industrielle, la possibilité de remplacer ces matériaux coûteux par du cuivre, du fer ou de l'aluminium est intéressante.

Cependant dans une logique tout aussi industrielle, il faut d'abord montrer l'intérêt des nanofils par rapport aux structures existantes avant de les intégrer dans une filière de fabrication. Kayes et al. en propose un exemple pour la réalisation de cellules solaires[40].

#### *c. Recherche exploratoire*

A mon sens, le principal intérêt de l'utilisation des catalyseur alternatifs est la simple recherche des différences et des similitudes entre les structure obtenues. De cette manière il est possible de construire un sorte de cartographie de la croissance des nanofils, ce qui permet d'en modéliser le mécanisme général en s'affranchissant des particularité des matériaux.

Lors de ces recherches, il est fort probable que certains catalyseurs sortent du lot et permettent la synthèse de structures particulières (hétérostructures abruptes[61], réseau organisé[28]). L'utilisation et l'intérêt de ces structures par rapport aux technologies actuelles déterminera par la suite les retombées industrielles et leur impact sur les procédés C-MOS.

### 3.8. Conclusion sur la croissance des fils de silicium

Un grand nombre de matériaux peut être obtenu sous la forme de nanofils. Pour le silicium, les méthodes de fabrication par croissance (approche bottom-up) de type CVD ou MBE utilisent souvent un mode spécifique de croissance utilisant un catalyseur, appelé Vapeur-Liquide-Solide (VLS) ou Vapeur-Solide-Solide (VSS) selon l'état physique du catalyseur lors de l'étape de croissance.

Dans le cas des nanofils de Si obtenus par CVD, l'action principale du catalyseur est de proposer un site de réaction rapide pour la décomposition du précurseur par rapport aux surfaces environnantes, en particulier les flancs du nanofils, composés de silicium.

Lorsque la croissance est réalisée à partir des précurseurs classiques du silicium ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ), de nombreux métaux ou alliages métalliques présentent cette propriété et catalysent l'apport de Si plus efficacement que les surfaces de silicium. La croissance de nanofils de silicium n'est donc pas restreinte à l'or (Au), le catalyseur historique.

D'un point de vue technologique, l'or présente des désavantages certains, comme son prix ou sa structure électronique (création de défauts centrés dans le gap de Si). Cependant d'un point de vue scientifique, il propose des propriétés de catalyse très efficaces sur une large gamme de température ainsi qu'une excellente stabilité chimique. Les fils de silicium obtenus à partir d'or sont aussi d'excellente qualité cristalline. Ces multiples qualités font de l'or le premier choix pour les études pratiques de la croissance des nanofils de Si. Le choix de l'or comme catalyseur modèle de la croissance des nanofils de Si se retrouve clairement dans la littérature, avec une majorité écrasante d'articles faisant référence à ce catalyseur (période 1950-2010).

Ici, l'or a été utilisé pour toutes les études de la croissance des nanofils, en particulier la mesure de la vitesse de croissance. La détermination de ce paramètre n'est pas directe et le protocole expérimental a une grande importance. La réalisation de plusieurs séries d'expériences, nous a permis d'évaluer la vitesse de croissance moyenne et ses multiples dépendances en température, pressions partielles ou diamètre.

Les dépendances en température et en pressions partielles nous ont permis de montrer que le mode de croissance catalysé par l'or est insensible à l'effet de  $\text{H}_2$ . La passivation de surface n'intervient pas à la surface du catalyseur AuSi et ne limite pas la croissance des fils alors qu'elle est de première importance pour la croissance des films de Si minces (cf. chapitre 2).

La dépendance en diamètre amène plus de questions qu'elle n'en résout. Les résultats indiquent que la vitesse de croissance des fils est indépendante de leur diamètre (dans l'intervalle 80-250nm). Les écarts de hauteur observés dans cette gamme de taille sont principalement dus à un temps d'incubation différent au début de la croissance. Ces mesures ne reflètent qu'une tendance générale moyenne, et les variations de hauteurs entre fils peuvent être conséquentes.

Une certaine population de fils se termine un bulbe de silicium plutôt que par le catalyseur usuel AuSi. Tous ces fils présentent des diamètres inférieurs à 70 nm et se terminent à des longueurs arbitraires. Comme la vitesse de croissance a été mesurée constante, ces hauteurs différentes indiquent des temps de croissance inférieurs au temps total du dépôt. Ces fils de petit diamètre sont donc soumis à des phénomènes de croissance spécifiques, qui limitent leur hauteur. Ce thème sera abordé plus en profondeur dans le chapitre suivant.

# Chapitre 4

## Maîtrise de la croissance des fils de petit diamètre

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Spécificités de la croissance de fils de petit diamètre . . . . .</b>	<b>109</b>
4.1.1	Aspect expérimental . . . . .	109
4.1.2	Aspects thermodynamiques . . . . .	110
4.1.3	Approche cinétique simple . . . . .	113
4.1.4	Approche cinétique mixte . . . . .	115
4.1.5	Choix du problème . . . . .	116
<b>4.2</b>	<b>Croissance de petits fils en présence de HCl . . . . .</b>	<b>117</b>
4.2.1	Effet de HCl sur les fils obtenus par démouillage . . . . .	117
4.2.2	Effet de HCl sur la vitesse de croissance . . . . .	119
4.2.3	Effet de HCl sur les fils obtenus à partir de colloïdes . . . . .	120
4.2.4	Formation de petits fils en deux étapes . . . . .	123
4.2.5	Effet de HCl sur AuSi . . . . .	124
4.2.6	Effet de HCl sur Si . . . . .	125
4.2.7	Interprétation et modification du modèle de croissance . . . . .	127
<b>4.3</b>	<b>Déstabilisation externe : limites de stabilité et de croissance . . .</b>	<b>129</b>
4.3.1	Instabilité de croissance : "bulbe de silicium" . . . . .	130
4.3.2	Diamètres de stabilité et de croissance . . . . .	131
4.3.3	Croissance en régime instable . . . . .	134
4.3.4	Déstabilisation externe et interne : rôle de HCl et interprétations . . .	136
<b>4.4</b>	<b>Déstabilisation interne du catalyseur : effet de l'Aluminium . . . .</b>	<b>141</b>
4.4.1	Interaction de l'aluminium avec le silicium et l'or . . . . .	142
4.4.2	Effet de l'alliage Al-Au . . . . .	145
4.4.3	Interprétation : déstabilisation interne par fragmentation . . . . .	149
4.4.4	Conclusion sur les rôles de l'aluminium dans le catalyseur . . . . .	154
<b>4.5</b>	<b>Conclusion sur la croissance des nanofils de petit diamètre . . . .</b>	<b>155</b>

---

## 4.1. Spécificités de la croissance de fils de petit diamètre

Au chapitre 3, nous avons étudié la dépendance en diamètre de la vitesse de croissance des "gros" nanofils (diamètre supérieur à 100 nm). Pour ce type de fils, la vitesse de croissance semble être indépendante du diamètre et seule la durée du régime d'incubation est différente (paragraphe 3.6.6 p.92).

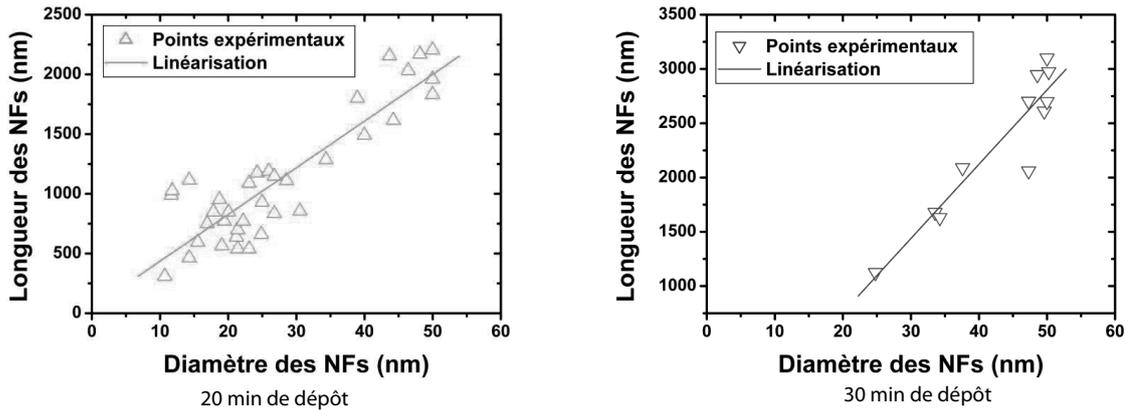
Lors des expériences présentées dans le chapitre 3, la vitesse de croissance des fils de petit diamètre (<80 nm) n'a pas pu être déterminée, principalement à cause de la présence d'instabilité lors de la croissance (formation de bulbe de Si, figure 3.40). La croissance de fils de petit diamètre peut cependant s'opérer sans heurt en adaptant les conditions de croissance du réacteur CVD.

Une fois cette vitesse mesurée, on peut chercher à modéliser les effets de taille réduite qui gênent la croissance des fils de petit diamètre. On peut alors reprendre l'étude thermodynamique commencée au chapitre précédent (partie 3.3 p.56), en ajoutant la phase gaz à l'équilibre liquide-solide déjà étudié.

### 4.1.1 Aspect expérimental

Les résultats de Gentile et al.[114] montrent que la croissance de nanofils de petit diamètre peut-être réalisée en diminuant la température du réacteur de 650°C à 400-450°C.

Les mesures de hauteur effectuées par Florian Dhalluin[102] sur les nanofils de faible diamètre (10-50 nm) indiquent que ces derniers poussent moins vite que les nanofils de plus gros diamètre, figure 4.1. A l'inverse des résultats de la partie 3.6.6 (p.92), les différences de hauteur entre ces nanofils de petit diamètre s'expliquent d'après ces travaux par une différence de vitesse de croissance et non de retard au démarrage.



**FIGURE 4.1** – Mesures de la hauteur de fils de petit diamètre pour différents temps de dépôt, extrait de la thèse de Florian Dhalluin[102]. Les fils ont été obtenus à basse température : 500°C,  $P_{\text{SiH}_4}=0.13$  mbar,  $P_{\text{H}_2}=20$  mbar.

Ces résultats rejoignent l'étude théorique de Schmidt et al.[115] et les résultats de Givargizov[14] sur la description thermodynamique de la croissance.

### 4.1.2 Aspects thermodynamiques

#### a. Lien entre sursaturation et vitesse de croissance

L'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide, commencée en 3.3, peut-être étendue en considérant l'équilibre entre les phases gaz, liquide et solide.

Dans une première approche, on considère d'abord l'équilibre gaz-solide. Cet équilibre représente grossièrement les états initial et final de la croissance, avec un transfert de matière de la phase gaz à la phase solide. Du point de vue thermodynamique, le phénomène de croissance peut-être représenté de la manière suivante, figure 4.2.

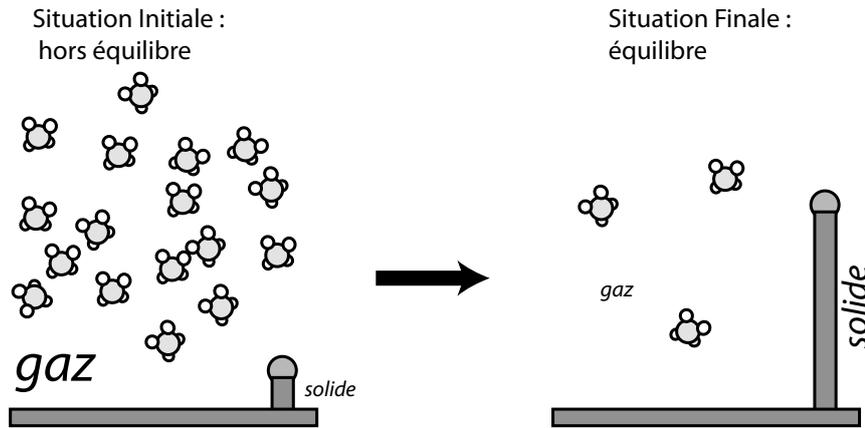


FIGURE 4.2 – Illustration des états initial et final de la croissance du point de vue thermodynamique.

Par rapport à l'état final, considéré à l'équilibre thermodynamique, l'état initial présente une phase gaz contenant un excès de "silicium". On est donc dans la situation d'une phase gaz "sursaturée" en matière qui précipite vers une phase solide, plus stable thermodynamiquement.

On adopte la notation suivante :

$$\begin{aligned} \mu_{[Si]} & : \text{potentiel chimique de Si dans la phase gaz} \\ \mu_{<Si>} & : \text{potentiel chimique de Si dans la phase solide} \end{aligned}$$

$\Delta\mu_{\text{vapeur-solide}}$  l'écart de potentiel chimique du silicium entre les phases solides et gaz.

On peut alors calculer la sursaturation :

$$\mu_{[Si]} = \mu_{[Si]eq} \quad (4.1)$$

$$\mu_{[Si]} = \mu_{[Si]_0} + RL \cdot \ln\left(\frac{P_{Si\ eq}}{P_0}\right) \quad (4.2)$$

$$\mu_{<Si>eq} = \mu_{[Si]eq} = \mu_{[Si]_0} + RL \cdot \ln\left(\frac{P_{Si\ eq}}{P_0}\right) \quad (4.3)$$

$$\Delta\mu_{\text{vapeur-solide}} = RT \cdot \ln\left(\frac{P_{Si}}{P_{Si\ eq}}\right) \quad (4.4)$$

De la même manière qu'un flux de diffusion est contrôlé par un gradient de matière,  $J_{\text{diff}} = -D \cdot \text{grad}(n)$ , on peut proposer une relation entre le flux de silicium (gaz  $\rightarrow$  solide) et la différence de potentiel chimique du silicium entre ces deux phases :

$$J_{Si} \sim \Delta\mu_{\text{vapeur-solide}} \quad (4.5)$$

D'un point de vue physique, cela revient à dire que le gain d'énergie réalisé par le système lors de la transformation est la *force motrice* du flux de matière.

La relation de linéarité n'est cependant pas certaine et on peut proposer une variation en loi de puissance, plus générique, dans laquelle la variation de  $J$  est simplement une fonction croissante de  $\Delta\mu$ .

$$J_{Si} \sim (\Delta\mu_{\text{vapeur-solide}})^\alpha \quad \text{et } \alpha > 0 \quad (4.6)$$

### b. Effet Gibbs-Thompson

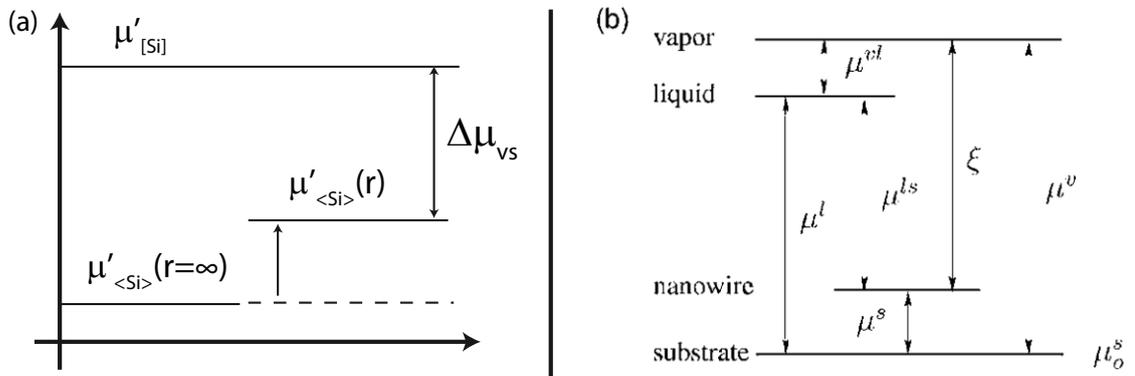
L'effet de la dépendance en taille du potentiel chimique, illustré pour l'équilibre solide-liquide 3.3.4 (p.58), peut aussi s'appliquer entre la phase gaz et la colonne solide de silicium. Dans ce cas, la phase gaz est toujours de taille macroscopique tandis que la taille du fil peut varier.

De la même manière qu'en 3.3.4, on définit un nouveau potentiel chimique  $\mu'$  qui prend en compte les effets de taille. Dans le cas d'un nanofil, on peut montrer que le potentiel chimique du silicium s'exprime sous une forme similaire à celle d'une goutte sphérique (cf. annexe B.3.2 p.203).

$$\mu'_{\langle Si \rangle}(r) = \mu_{\langle Si \rangle}(r = \infty) + \frac{2\gamma}{r} \quad \text{et } \gamma > 0 \quad (4.7)$$

Le potentiel chimique du Si est donc plus important dans les fils de petit diamètre,

Cette augmentation de  $\mu'_{\langle Si \rangle}$ , appelé effet *Gibbs-Thompson*, ne se retrouve pas dans la phase gaz où l'on a  $\mu'_{[Si]} = \mu_{[Si]}$ .



**FIGURE 4.3** – Positionnement des potentiels chimiques lors de la croissance d'un fil. [a] Effet *Gibbs-Thompson* simple. [b] Effet *Gibbs-Thompson* multiple, extrait de Schmidt et al.[115]

La différence de potentiel chimique du silicium entre les phases solide et gazeuse  $\Delta\mu_{VS}$  se réduit donc quand le diamètre du fil diminue. La *force motrice* de la croissance des fils,  $\Delta\mu_{VS}$ , est donc plus faible pour les fils de petit diamètre. Cet argument est avancé en 1975 par Givargizov et al.[14] pour justifier de la chute de la vitesse de croissance ( $V$ ) observée pour les fils de petit diamètre.

$$\begin{aligned} J &\sim (\Delta\mu)^\alpha \\ d_1 < d_2 &\Rightarrow \Delta\mu_1 < \Delta\mu_2 \\ &\Rightarrow J_1 < J_2 \\ d_1 < d_2 &\Rightarrow V_1 < V_2 \end{aligned}$$

L'effet Gibbs-Thompson tel que décrit précédemment est intéressant mais il occulte complètement l'interaction à la base de la croissance des fils, c'est-à-dire la présence du catalyseur. Un modèle plus complet a été développé par Schmidt et al.[115] et prend en compte l'effet *Gibbs-Thompson* sur le potentiel chimique du silicium dans le fil et dans le catalyseur. Cette situation est décrite par la figure 4.3.b (extraite de [115]).

Intuitivement deux phénomènes sont mis en opposition :

- l'écart de potentiel chimique du silicium entre les phases Liquide et Vapeur, la force motrice de la "décomposition", qui diminue avec le diamètre
- l'écart du potentiel chimique entre le Liquide et le Solide, force motrice de "l'incorporation", qui varie aussi avec le diamètre

Schmidt et al. montrent alors une dépendance complexe qui passe par un maximum, d'où un rayon optimum pour la croissance[115].

Une autre approche, proposée par Roper et al.[77], montre cependant les limites de l'effet *Gibbs-Thompson* dans l'application numérique et conclut que la dépendance en diamètre des vitesses de croissance n'est pas expliquée de manière convaincante par cet effet.

*Remarque : l'annexe B.2.3 (p.200) présente le calcul du rayon critique  $r^*$  pour lequel  $\Delta\mu_{VS}(r^*) = 0$ . On trouve  $r^* \simeq 1.8 \text{ \AA}$  dans les conditions standards de dépôt pour notre réacteur CVD (650°C, 20 mbar, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 2000 sccm H<sub>2</sub>).*

### c. Physique de l'équilibre thermodynamique

Dans la modélisation présentée ci-dessus, on ne précise pas le type de précurseur gazeux. On considère qu'il existe un potentiel chimique du "silicium" dans la phase gaz. La démonstration rigoureuse de l'expression de ce potentiel est réalisée dans l'annexe B.2 (p.194).

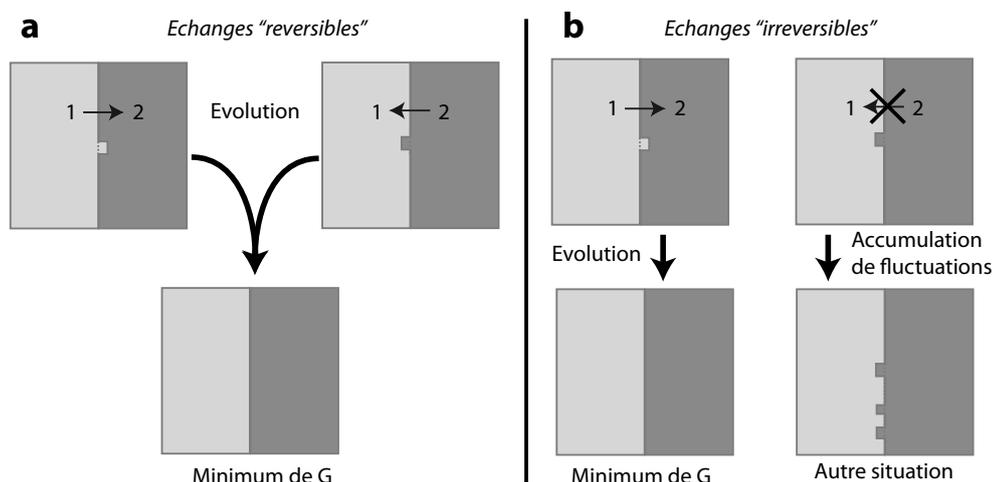
L'idée maîtresse est de considérer l'évolution d'un système thermodynamique global (gaz+solide) dont on minimise l'énergie libre totale.

La minimisation s'obtient par exemple en optimisant la répartition des atomes Si à nombre total constant entre les espèces en phase solide ( $\text{Si}_{\text{solide}}$ ) et en phase gazeuse ( $\text{SiH}_4, \text{SiH}_3, \text{SiH}_2, \dots$ ).

Avec ces hypothèses, les atomes de Si peuvent transiter sans distinction dans les sens (gaz→solide) et (solide→gaz) . Dans le réacteur, le transfert (gaz→solide) est bien démontré. Cependant l'existence d'une réaction inverse (solide→gaz), efficace dans nos conditions expérimentales, n'est pas démontrée (production de  $\text{SiH}_x$  à partir d'une surface de Si lors d'un recuit H<sub>2</sub>)<sup>1</sup>.

---

1. la présence du catalyseur Au pourrait cependant permettre cette réaction.



**FIGURE 4.4** – Illustration de l'importance de la réversibilité des échanges aux interfaces. [a] Echanges "réversibles", conduisant à un équilibre thermodynamique stable. [b] Echange unilatéral, conduisant à un équilibre instable.

Lorsque les échanges sont "réversibles", ie. qu'il est expérimentalement possible dans les conditions définies par les variables d'état de faire transiter de la matière d'une phase à l'autre sans distinction de sens, le minima de  $G$  est une situation d'équilibre stable (observable).

Cette situation est décrite par la figure 4.4.a. Quelles que soient les petites variations de composition autour de l'équilibre, le système peut retourner vers le minima de  $G$ , c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique.

En revanche si l'échange n'est pas permis dans une direction, figure 4.4.b, une petite variation peut pousser le système hors de l'équilibre, sans qu'il puisse y revenir. On a donc une situation d'équilibre "instable". L'évolution réelle du système n'est donc pas correctement décrite par la minimisation de  $G$ . Dans ces conditions, la validité de l'effet *Gibbs-Thompson* reste à démontrer.

### 4.1.3 Approche cinétique simple

En l'absence de relation thermodynamique claire à l'interface entre le catalyseur et la phase gaz, on peut alors simplement considérer la conservation la masse, sans considération énergétique.

La modélisation la plus simple considère un flux de silicium,  $J_{surf}$ , constant par unité de surface sur l'interface gaz-liquide. D'un point de vue physique, cela revient à dire que l'or est un catalyseur dont l'efficacité est la même quelle que soit la taille et la forme de la surface. Par unité de temps, une quantité constante de molécules de  $\text{SiH}_4$  se transforme en Si sur toutes les surfaces élémentaires de tous les catalyseurs.

Avec ces hypothèses, le flux total de silicium  $J_{VL}$  pénétrant dans le catalyseur à travers l'interface Vapeur-Liquide est simplement proportionnel à l'aire de cette interface,  $A_{VL}$ .

$$J_{VL} = J_{surf} \times A_{VL} \quad (4.8)$$

La conservation de la masse implique que le flux de silicium à l'interface liquide-gaz soit égal au flux à l'interface Liquide-Solide.

$$dm_1 = J_{VL}.dt = J_{LS}.dt = dm_2 \quad (4.9)$$

On peut alors calculer la vitesse de croissance,  $v = dh/dt$ , à l'aide des notations définies dans la figure 4.5.

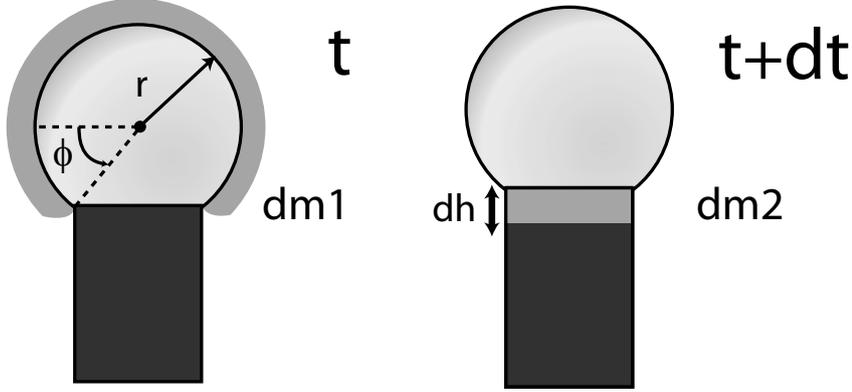


FIGURE 4.5 – Modélisation cinétique et conservation de la masse

$$\begin{aligned} dm_1 &= J_{surf}.dt \times A_{VL} \\ dm_1 &= J_{surf}.dt \times 2\pi r^2(1 + \sin \Phi) \\ dm_1 &= dm_2 \quad (\text{conservation de la masse}) \\ dm_2 &= dh \times \pi(r \cdot \cos \phi)^2 \times V_m(Si) \\ &\quad \text{et } V_m(Si) \text{ le volume massique du silicium} \\ \Rightarrow \frac{dh}{dt} &= \frac{J_{surf}}{V_m(Si)} \times \frac{2\pi r^2(1 + \sin \Phi)}{\pi r^2(\cos \Phi)^2} \\ \Rightarrow v &= \frac{J_{surf}}{V_m(Si)} \times \frac{2}{1 - \sin \Phi} \quad \text{et } \Phi \neq 90^\circ \end{aligned}$$

$$\boxed{v = f(J_{surf}, \Phi) \quad \text{indépendante de } r} \quad (4.10)$$

Avec ces hypothèses, on trouve en première analyse une vitesse de croissance indépendante du diamètre des fils.

Quelle que soit la condition de sursaturation (dépendante du diamètre), l'accumulation de silicium dans le catalyseur force la concentration en silicium à dépasser cette valeur à partir d'un certain temps d'incubation,  $t_0$ . La croissance se réalise alors à vitesse constante, de manière indépendante du diamètre :  $H = v \times (t - t_0)$ .

Cette analyse, proposée par Kodambaka et al. [65], conduit à des résultats similaires à ceux obtenus en 3.6.6 (p.92) : une vitesse de croissance indépendante du diamètre et une durée d'incubation différente selon les diamètres.

### 4.1.4 Approche cinétique mixte

L'équation 4.10 ne présente pas de dépendance apparente en  $r$ . Cependant les paramètres  $\Phi$  et  $J_{surf}$  peuvent varier suivant la taille du catalyseur.

#### a. Variation de l'angle de mouillage avec le rayon

Il est possible que l'angle de mouillage de la goutte sur le fil dépende du diamètre ( $\theta = \Phi = \Phi(r)$ ).

On observe classiquement  $\Phi \simeq 10-20^\circ$  pour des fils de 50 nm de diamètre<sup>2</sup>. Pour cette valeur, le calcul numérique de la variation de  $v$  suivant  $\Phi$  vaut donc  $2/(1 - \sin \Phi) \simeq 2$ .

La vitesse minimale,  $v_{min}$  est donc atteinte pour ( $\sin \phi = -1$ ).

On a donc  $v_{min} \simeq v_{50\text{ nm}}/2$ , limite basse de la vitesse de croissance.

La variation de  $\Phi$  avec  $r$  ne conduit donc qu'à des variations faibles de la vitesse de croissance. En particulier, la vitesse de croissance ne peut pas s'annuler.

#### b. Variation de $J_{surf}$ avec le rayon

Il est possible que le flux de silicium à l'interface Vapeur-Liquide dépende du diamètre. Bien que l'or reste un catalyseur efficace dans tous les cas de figure, la vitesse du processus global peut dépendre de l'état de l'interface entre le catalyseur et la phase gaz.

Dans une première approche, la courbure de l'interface peut affecter l'accessibilité des sites réactifs. Au vu de la taille des molécules de  $\text{SiH}_4$ <sup>3</sup>, cet effet ne peut intervenir que pour les catalyseurs très petite taille (quelques nanomètres).

Dans un deuxième temps, on peut considérer l'influence de la composition en volume du catalyseur sur celle de la surface. Les échanges à l'interface Liquide-Solide étant réversibles, on peut calculer avec les outils thermodynamiques usuels la composition à l'équilibre de la goutte de catalyseur liquide AuSi avec le fil. Cette composition en volume peut alors varier significativement selon le diamètre, surtout pour les catalyseurs de petite taille (<20 nm).

La surface du catalyseur est à l'équilibre avec le volume du catalyseur. Les changements de composition en volume modifient donc les concentrations des espèces en surface. Le type de site réactionnel, leur accessibilité ou leur passivation peuvent donc différer suivant le diamètre du catalyseur.

La situation est d'autant plus complexe que la surface des alliages AuSi montre des signes d'organisation[90]. Ce phénomène pourrait accentuer les effets des changements de composition, en proposant des réorganisations particulières selon les diamètres, plus ou moins efficaces pour la décomposition et l'incorporation de  $\text{SiH}_4$ .

2. Observation in-situ directe, cf. 3.5.4

3.  $L_{Si-H} = R_{covalence}(Si) + R_{covalence}(H) = 1.11 + 0.3 \simeq 1.4 \text{ \AA}$

*c. Conclusion sur les approches thermodynamique et cinétique*

L'approche thermodynamique, telle qu'elle est décrite par Givargizov[14] ne considère pas du tout le rôle du catalyseur. Son extension par Schmidt et al.[115] introduit le catalyseur comme un niveau d'énergie intermédiaire entre la phase solide et la phase gaz. Cependant dans ces deux approches, la réduction de la vitesse de croissance est expliquée par la seule réduction de l'écart du potentiel chimique entre les phases vapeur, liquide et solide.

Par rapport à la croissance des films minces, la thermodynamique nous donne les mêmes états initial et final. Cependant nous avons vu au chapitre 2 que la thermodynamique n'indique que le sens d'évolution le plus probable et qu'elle ne permet pas de déterminer la vitesse du processus d'évolution. L'approche cinétique semble donc appropriée pour la croissance des fils à partir de  $\text{SiH}_4$ , comme elle l'a été pour la croissance des film minces à partir de  $\text{SiH}_4$ .

La croissance des fils présente cependant deux interfaces. On peut alors proposer un traitement mixte : un contrôle cinétique pour le flux de silicium à travers l'interface vapeur-catalyseur et un contrôle thermodynamique pour le flux de silicium à l'interface liquide-solide.

Des rétro-actions d'une interface sur l'autre sont possibles, par le biais de la composition du volume du catalyseur. Ce paramètre peut avoir une influence en même temps sur la structure de la surface (interface vapeur-liquide) et sur le taux de nucléation (interface liquide-solide).

L'intérêt principal de cette approche mixte est donc d'utiliser une modélisation adaptée pour chaque interface :

- la cinétique pour les réactions chimiques possiblement irréversibles à la surface du catalyseur (interface vapeur-liquide)
- la thermodynamique proche de l'équilibre pour la précipitation réversible du silicium à l'interface liquide-solide

#### 4.1.5 Choix du problème

La croissance des fils de petit diamètre (<80 nm) montre des différences notables par rapport à celle des fils plus épais, étudiée au chapitre 3. On distingue :

- un problème de stabilité de croissance
- une dépendance différente de la vitesse de croissance avec le diamètre du catalyseur

Dans la suite de ce travail, on choisit d'étudier plus en détail le problème de *stabilité de la croissance*.

Ce choix est principalement motivé par des arguments expérimentaux. Une fois la stabilité de la croissance acquise, on peut plus facilement faire croître des fils de petit diamètre pour les observer. La compréhension des mécanismes de stabilisation ou de déstabilisation est donc importante pour l'ensemble des études sur la croissance des fils.

## 4.2. Croissance de petits fils en présence de HCl

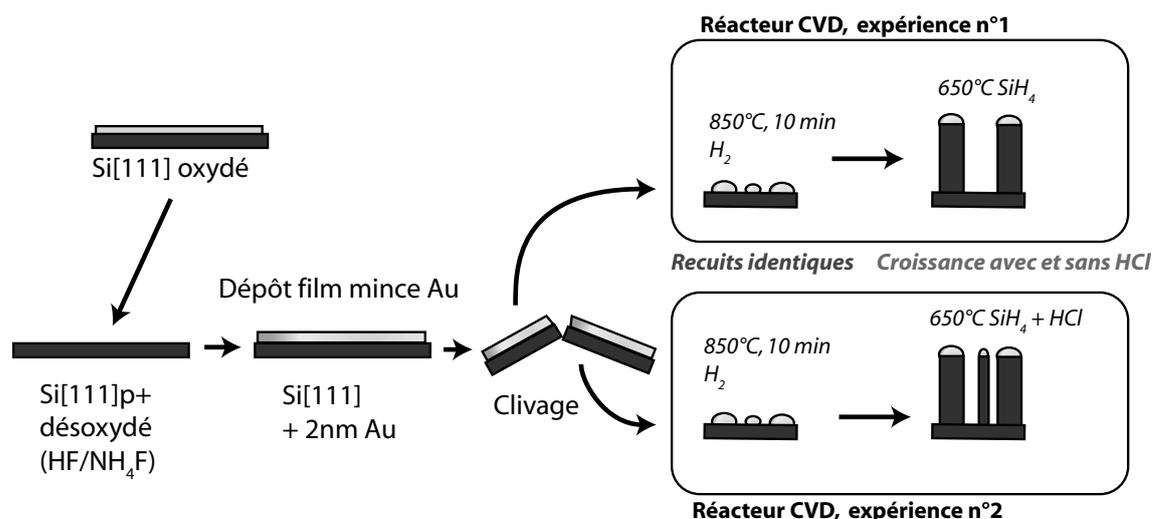
Une étude par Sharma et al.[79] montre un effet bénéfique de HCl pour la croissance de fils de petit diamètre à partir du  $\text{SiH}_4$ . On peut donc étudier les effets de HCl sur la croissance des fils, réalisée à partir de catalyseurs issus d'un film d'or démouillé ou de colloïdes.

### 4.2.1 Effet de HCl sur les fils obtenus par démouillage

La croissance à partir de film d'or démouillé est le moyen le plus simple d'obtenir une population de fils présentant une large dispersion en diamètre (cf. 3.4.1 p.61). Ce type d'échantillon est donc particulièrement intéressant pour étudier la dépendance en diamètre des effets de HCl. La figure 4.6 présente le mode opératoire utilisé pour obtenir des échantillons comparables.

Afin d'introduire le même substrat dans le réacteur pour les deux expériences (avec et sans HCl), on clive le substrat en deux parties égales. La quantité d'or est donc rigoureusement identique pour les deux échantillons.

De la même manière, les séquences de croissance sont identiques, à l'exception de la seule étape de dépôt proprement dite (introduction de  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ ).

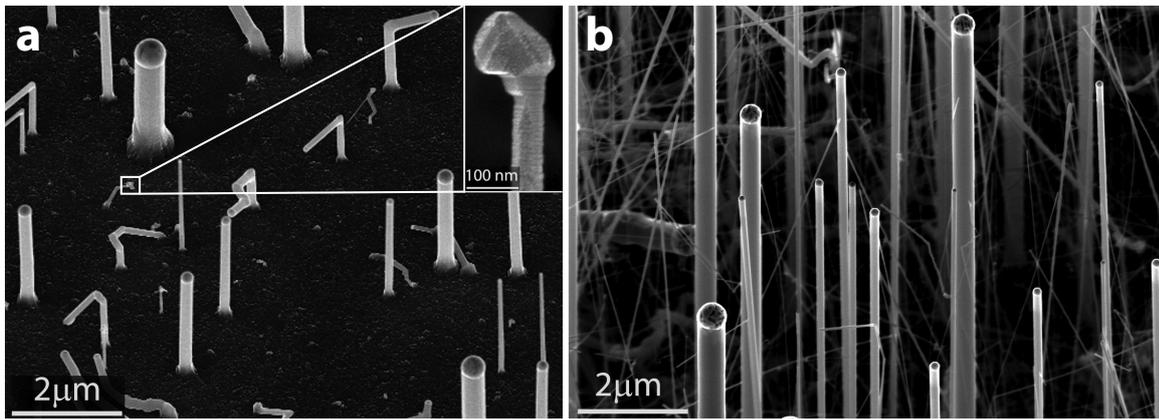


**FIGURE 4.6** – Préparation d'échantillons comparables pour l'étude de l'effet de HCl sur la croissances des fils de petit diamètre.

La figure 4.7 présente les images SEM des nanofils obtenus après croissance avec et sans HCl.

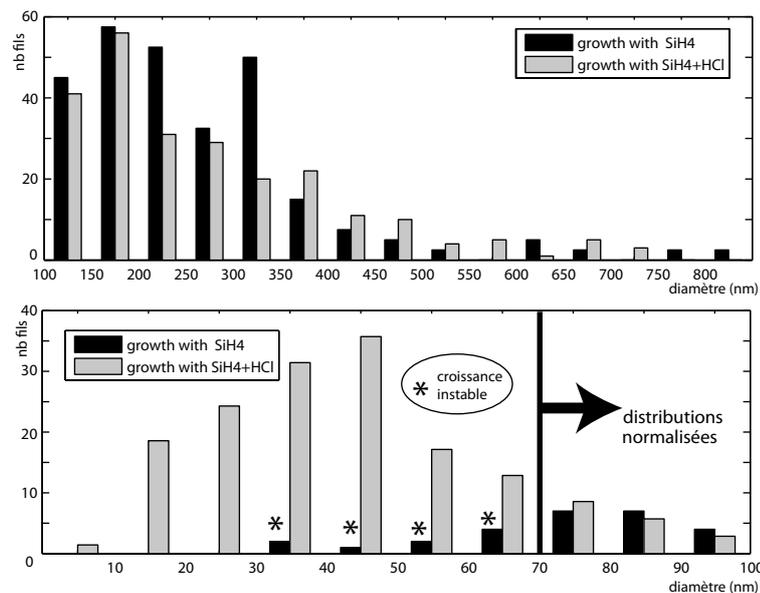
La croissance réalisée à partir de  $\text{SiH}_4$  uniquement, figure 4.7[a], présente les mêmes caractéristiques que les croissances du chapitre 3. La croissance des fils de diamètre supérieur à 100nm est normale. Les fils de diamètre inférieur sont plus courts et terminés par un bulbe de Si (figure 4.7[a] insert)

Les échantillons réalisés avec HCl, figure 4.7[b], montrent un grand nombre de petits fils. La croissance de ces derniers est très stable, le dépôt présenté ici est de 40 minutes, et aucun ne présente une extrémité en bulbe.



**FIGURE 4.7** – Image SEM des échantillon de fil obtenus à partir de Si[111]+2nm Au ( $650^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  25 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar). [a] Croissance réalisée à partir de  $\text{SiH}_4$  uniquement ( $\text{SiH}_4$  25 sccm, 8 min). Présence de fils terminés par un catalyseur AuSi ou par un bulbe de Si. [b] Croissance réalisée à partir de  $\text{SiH}_4$  et HCl ( $\text{SiH}_4$  25 sccm, HCl 100 sccm, 40 min). Tous les fils sont terminés par des catalyseurs AuSi. Extrait de Oehler et al.[116].

La figure 4.8 présente le résultat de l'analyse en diamètre, obtenue à partir des échantillons présentés ci-dessus. Le comptage des fils de gros diamètre, figure 4.8[a] a été réalisé à partir d'image SEM similaires ( $\approx 20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ) pour les deux échantillons.



**FIGURE 4.8** – Distribution en diamètre des fils obtenus à partir de film d'or démouillé pour une croissance avec et sans HCl. [a] Distribution des fils de diamètre supérieur à 100 nm. [b] Distribution des fils de diamètre inférieur à 100 nm. Le signe \* au-dessus de l'histogramme indique la présence de fils terminés par un bulbe de Si dans l'intervalle de diamètre sondé. Adapté de Oehler et al.[116].

L'analyse de la distribution des fils de gros diamètre, figure 4.8[a], montre que HCl n'affecte pas leur croissance. Ce résultat est cohérent avec le mode de préparation particulier de cette expérience (figure 4.6) qui utilise deux substrats et des procédés de recuit identiques pour les deux échantillons. Ces derniers présentent donc la même population de catalyseurs potentiels au

début de l'étape de croissance. Pour ces catalyseurs de gros diamètre ( $d > 100\text{nm}$ ), on n'observe aucune différence dans la croissances des fils, avec ou sans HCl.

Le comptage des fils de petit diamètre a été effectué sur des images SEM de taille différente<sup>4</sup>. Afin de comparer les deux populations de fils dénombrés, on réalise la normalisation suivante. La population de fils de l'échantillon "HCl" est multipliée par un coefficient constant, pour que la somme des fils dénombrés dans l'intervalle [70 nm - 100 nm] soit la même dans les deux distributions (avec et sans "HCl"). Cette normalisation fait suite à l'étude des fils de gros diamètre ( $d > 100\text{ nm}$ , figure 4.8[a]), qui montrent des distributions identiques avec ou sans HCl.

A la suite de cette normalisation, on peut comparer les deux distributions de fils pour les petits diamètres, figure 4.8[b]. Sans surprise, les observations SEM sont confirmées et l'échantillon obtenu avec HCl présente une forte densité de fils de petit diamètre.

On remarque aussi que les fils sont de nature différente avec ou sans HCl. Sans HCl on observe une population mixte de fils terminés par des catalyseurs AuSi ou par des bulbes Si. Avec HCl on ne trouve que des fils terminés par des catalyseurs AuSi.

Le simple ajout de HCl dans le mélange réactionnel (pression partielle de silane constante, température fixée, substrats et recuits identiques) active la croissance des fils de petit diamètre. Il existe donc une population de catalyseurs potentiels qui n'arrive pas à produire des fils lorsque la croissance est réalisée avec  $\text{SiH}_4$  uniquement. En présence de  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ , ces catalyseurs deviennent alors propices à la croissance de fils.

La croissance du maximum de fils de petit diamètre ( $d < 70\text{ nm}$ ) est atteinte pour le plus haut flux en HCl. A quelques exceptions statistiques près, le plus petit diamètre observé en présence de HCl à  $650^\circ\text{C}$  est d'environ 20 nm. Sharma et al. observent une valeur similaire[79].

L'effet principal de HCl observé ici est la diminution du diamètre de croissance *moyen*. L'ajout de HCl à  $\text{SiH}_4$  permet d'obtenir la croissance d'un grand nombre de fil de petit diamètre ( $d < 70\text{nm}$ ) à partir de la même densité de catalyseur initial.

### 4.2.2 Effet de HCl sur la vitesse de croissance

En plus de la distribution en diamètre, on peut étudier les variations de la vitesse de croissance en fonction de HCl.

La figure 4.9 présente la vitesse de croissance<sup>5</sup> de nanofils obtenus à partir de colloïdes d'or de 200 nm.

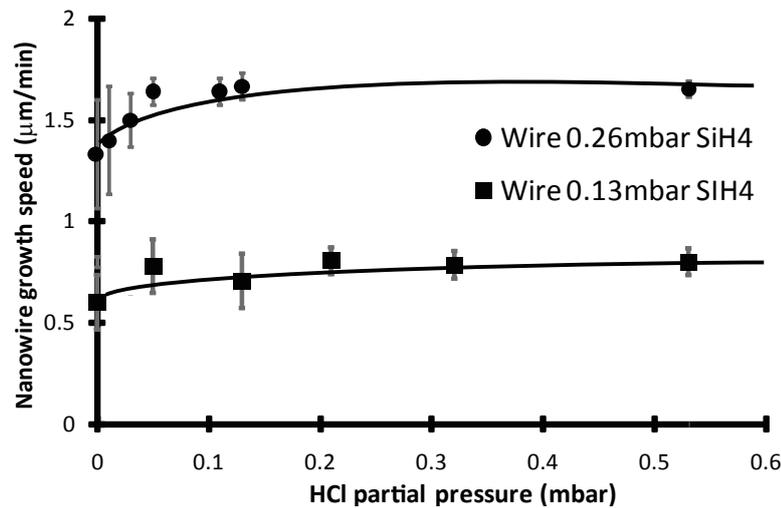
On observe donc une vitesse quasi-constante pour une composition variant de  $\text{SiH}_4$  pur à un rapport de (4 : 1) (HCl :  $\text{SiH}_4$ ). On peut donc conclure que HCl n'intervient pas sur la cinétique de croissance.

Ce résultat est particulièrement intéressant car il permet d'exclure les réactions en phase gaz du mélange  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ .

La réactivité du mélange  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  peut laisser supposer l'existence des réaction chimiques en phase gaz donnant lieu à la formation de chlorosilanes.

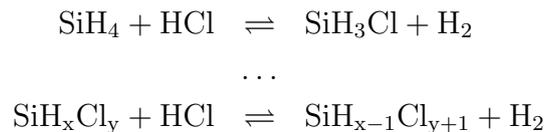
4. Les images SEM de l'échantillon présentant les fils de petit diamètre (HCl) sont de plus haute résolution.

5. La vitesse de croissance a été évaluée simplement à partir d'un seul temps de dépôt (15 min), considéré comme grand devant les régimes transitoires.



**FIGURE 4.9** – Vitesse de croissance de nanofils, obtenus à partir de colloïdes d’or de 200nm de diamètre, en fonction de la pression partielle en fonction du flux de HCl introduit dans le réacteur (650°C, SiH<sub>4</sub> 25 sccm ou 50 sccm, HCl variable, H<sub>2</sub> 3700 sccm, 20 mbar, 15 min).

Ces réactions sont du type :



On trouve dans la littérature des exemples de croissance de nanofils directement à base de chlorosilane, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [104]. Dans ce cas, les vitesses de croissance et les énergies d’activation sont très différentes des croissances réalisées à partir de SiH<sub>4</sub> uniquement : 74 kJ/mol (SiH<sub>4</sub>) [104] et 92 kJ/mol (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [104].

L’absence de variation de la vitesse de croissance des fils, pour des compositions nulles en HCl jusqu’à (4 : 1) de HCl par rapport à SiH<sub>4</sub>, indique que la production de chlorosilane est négligeable en phase gaz dans l’ensemble des conditions expérimentales de la figure 4.9 (650°C, 20 mbar pression totale).

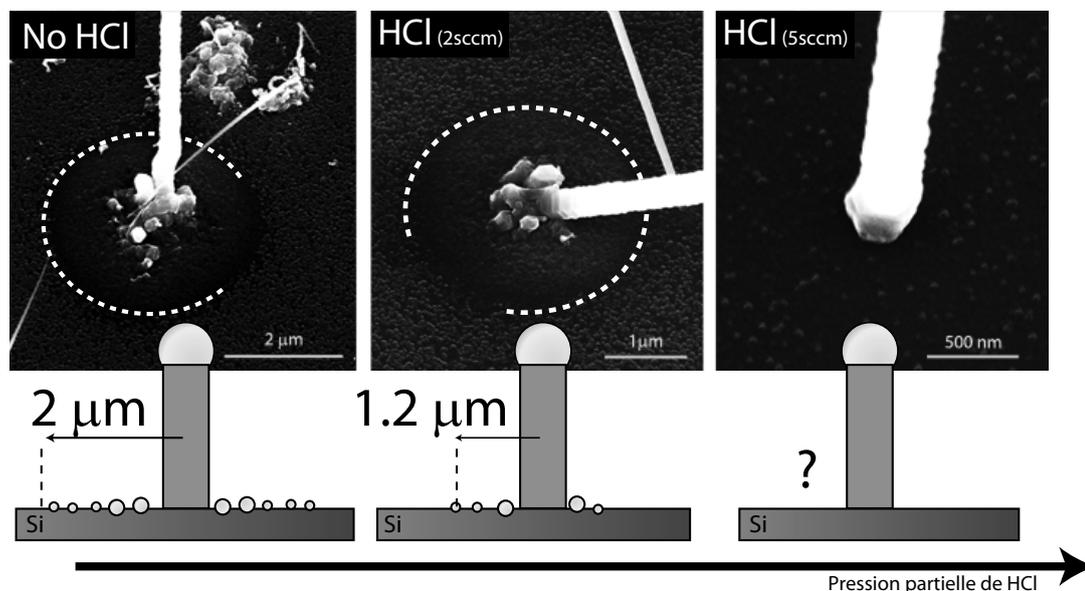
Ces conditions expérimentales sont communes à toutes les expériences de la partie 4.2. Pour cette étude, le précurseur du silicium au niveau du catalyseur des fils est donc SiH<sub>4</sub>, quel que soit le flux de HCl introduit dans le réacteur.

Au terme de cette analyse de la vitesse de croissance, on peut donc conclure que la présence de HCl n’intervient pas sur la cinétique de décomposition de SiH<sub>4</sub> à la surface du catalyseur AuSi.

### 4.2.3 Effet de HCl sur les fils obtenus à partir de colloïdes

A la suite de l’étude en 4.2.1, sur les effets de HCl sur les fils obtenus par démouillage d’un film d’or, on peut étudier spécifiquement les effets de HCl sur des fils de diamètre calibré, issus de colloïdes de 200 nm.

Les substrats préparés à partir d'une couche d'or démouillée présentent classiquement une forte densité de catalyseur et une "monocouche" de clusters d'or sur leur surface. A l'inverse, les substrats préparés selon la méthode de dépôt de colloïdes (cf. 3.4.3 p. 65), présentent une densité de catalyseur basse (1-2 catalyseurs par  $\mu\text{m}^2$  en moyenne) et une surface de silicium pure (sans cluster d'or) entre chaque catalyseur. Ces substrats sont donc appropriés pour l'étude de fil "unique" (sans interaction avec leurs voisins) et les phénomènes de surface.



**FIGURE 4.10** – Images SEM de la base de fils obtenu à partir de colloïde de 200 nm sur Si[111] pour différents flux de HCl.

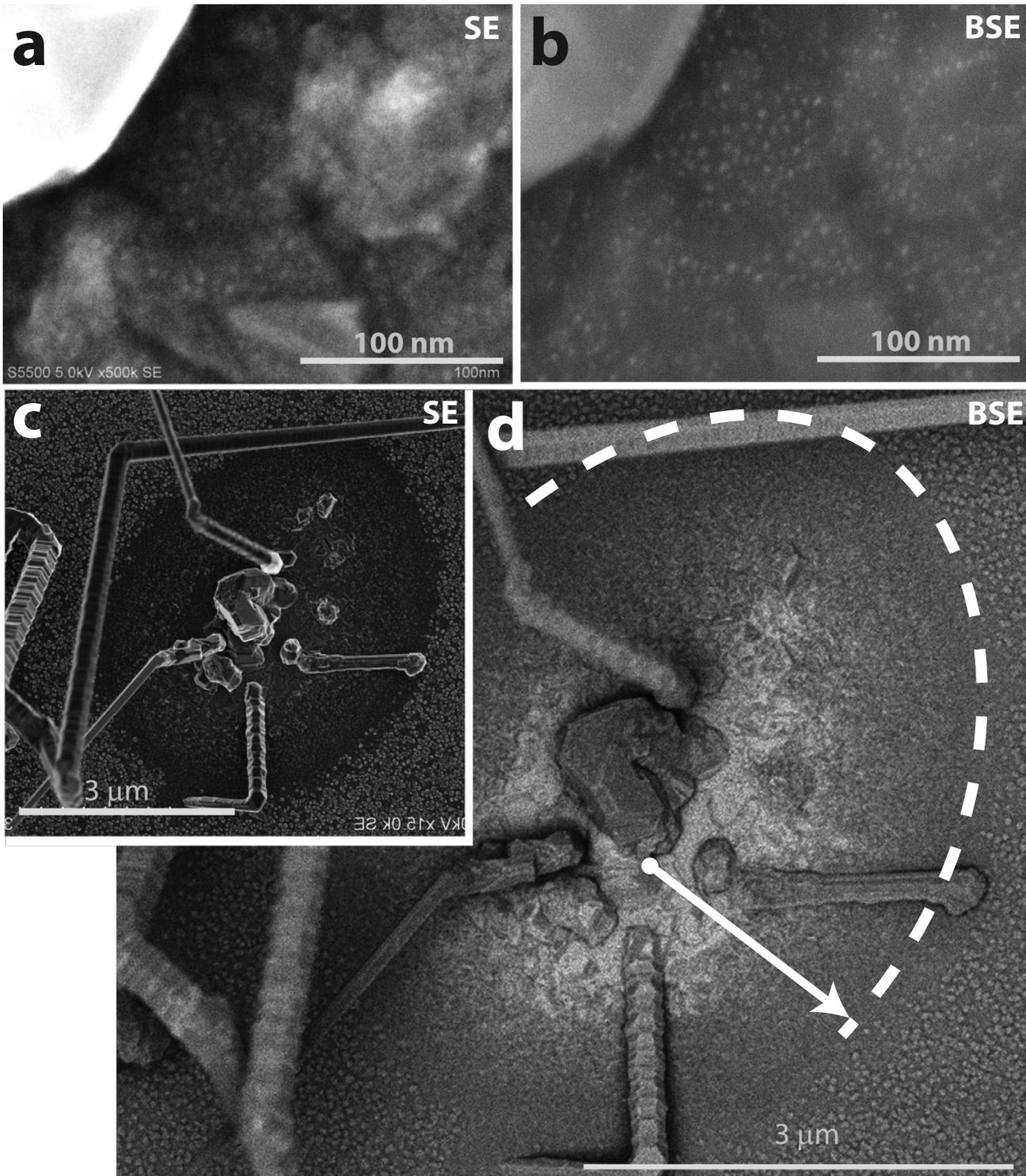
La figure 4.10 présente des images SEM de la surface à la base des fils pour différentes pressions partielles de HCl. En l'absence de HCl, la surface autour du fil présente une zone circulaire couverte de clusters d'or. L'introduction de HCl réduit la taille de cette zone jusqu'à ce qu'elle ne soit plus observable.

Les observations SEM en contraste chimique, figure 4.11 (p.122), confirment la présence d'un large gradient d'or sur la surface, centré sur la base du fil. Le contraste topographique observé en électrons secondaires (SE) coïncide avec le contraste chimique du gradient d'or (observation en électrons rétrodiffusés, BSE). Ce point sera abordé plus tard, chapitre 5, au paragraphe 5.2.1 (p.157).

Les substrats préparés avec les colloïdes ne présentent qu'une seule source d'or possible pour chaque zone de clusters d'or identifiée : le colloïde initial, catalyseur du fil. On peut donc considérer que cette zone de cluster résulte d'un processus de diffusion de surface sur le substrat à partir du catalyseur d'or.

L'action de HCl identifiée par cette expérience est donc le ralentissement du processus de diffusion de l'or sur une surface du silicium "pure" (sans cluster d'or).

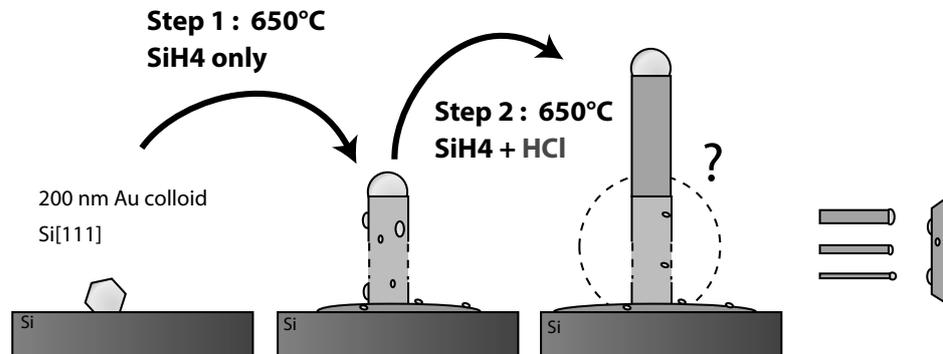
*Remarque : cette action de HCl ne peut être mise en évidence avec un catalyseur de type film d'or car la surface est déjà intégralement couverte de clusters d'or avant l'introduction de HCl.*



**FIGURE 4.11** – Images SEM en électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) de la surface autour de fils obtenus à partir de colloïdes de 200 nm à basse pression partielle de HCl. [a] et [b] Détail d'une zone proche de la base d'un fil, observation de clusters d'or. [c] Image large échelle SE, contraste topographique. [d] Image BSE de la même zone, contraste chimique. Extrait de Oehler et al.[116].

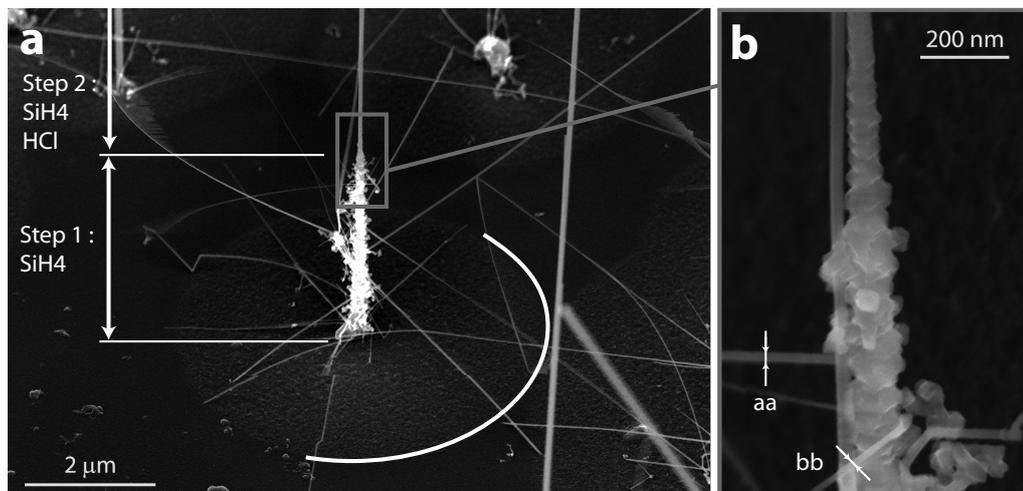
#### 4.2.4 Formation de petits fils en deux étapes

On peut combiner les résultats des parties 4.2.1 (croissance des fils de petit diamètre) et 4.2.3 (diffusion d'or) en effectuant une croissance en deux étapes.



**FIGURE 4.12** – Principe de la croissance en 2 étapes à partir de colloïdes d'or (200nm) sur Si[111].

Le principe de cette croissance est décrit à la figure 4.12. Il consiste en une première étape de croissance sans HCl, dans laquelle la diffusion d'or est permise, puis une seconde étape de croissance avec HCl, qui bloque la diffusion de l'or et active la croissance des petits fils.



**FIGURE 4.13** – Image SEM des structures obtenues par la séquence suivante : étape 1 (650 °C, SiH<sub>4</sub> 25 sccm , 7 min) ; étape 2 (650 °C, SiH<sub>4</sub> 25 sccm, HCl 100 sccm, 15 min). [a] Vue générale de la structure. [b] Détail des petits fils. Extrait de Oehler et al.[116].

La figure 4.13 présente le résultat de la séquence présentée par la figure 4.12. On distingue la zone circulaire de diffusion d'or et la structure en deux segments, issue de la croissance en deux étapes. La première étape (sans HCl) dépose des clusters d'or sur le "tronc" du fil (probablement par diffusion). La deuxième étape active la croissance de fils à partir de ces clusters et génère des fils de petits diamètre directement sur la surface du fil principal. La structure prend alors un aspect "branchu" avec la partie basse du "tronc" créée lors de l'étape 1 et les "branches" lors de l'étape 2. Le diamètre des petits fils est cohérent avec la limite basse observée au paragraphe 4.2 (20 nm).

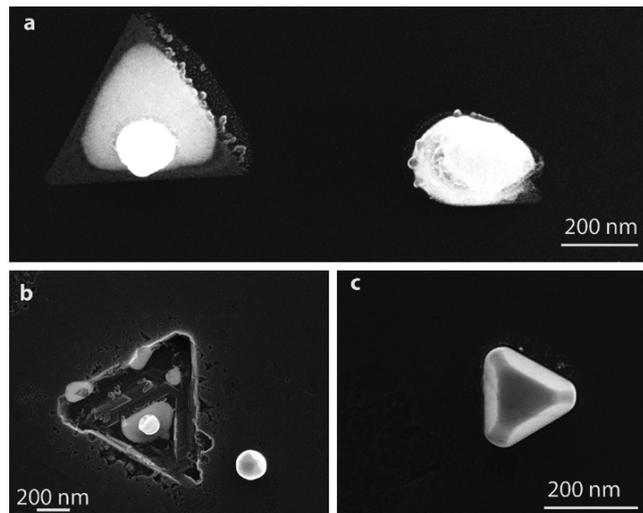
HCl n'interagissant pas avec la croissance du fil, le "tronc" continue sa croissance durant l'étape 2. Pour la surface créée lors de cette étape, la diffusion d'or est fortement ralentie. Elle ne présente donc aucun cluster d'or, d'où l'absence de "branche" sur le deuxième segment.

*Remarque : On peut réaliser des structures similaires en alternant des croissances avec des chlorosilanes et des recuits  $H_2$ . Ces derniers permettent la diffusion de l'or entre les étapes de croissance et la formation des "branches" [117]. Cependant le processus est plus complexe à analyser et l'effet du chlore moins facile à mettre en évidence. Dans la séquence présentée ici, il n'y a aucune pause dans l'apport des "gaz réactifs" ( $SiH_4$  et HCl). Les différences de flux entre les étapes 1 et 2 sont simplement ajustées par des rampes linéaires (3 min).*

#### 4.2.5 Effet de HCl sur AuSi

Les résultats précédents montrent une forte interaction entre HCl, l'or et la surface de silicium. Il est alors intéressant d'étudier uniquement l'effet de HCl sur une surface composée d'or et de silicium, sans apport de  $SiH_4$ .

Pour les mêmes raisons qu'en 4.2.3, on choisit un substrat constitué d'une surface de Si[111] "propre" (sans cluster d'or) et de colloïdes d'or (200 nm).



**FIGURE 4.14** – Etude de l'effet d'une étape de recuit sous  $H_2$  avec et sans HCl sur des colloïdes d'or de 200nm déposés sur une surface de Si[111] . [a] Colloïdes d'or "fondus", après recuit  $H_2$  (650°C, 3700 sccm  $H_2$ , 20 mbar 25 min). [b] et [c], respectivement un "etch pit" et un colloïde "intègre" après un recuit  $H_2+HCl$  (650°C, 3700 sccm  $H_2$ , 100 sccm HCl, 20 mbar, 25 min).

La figure 4.14 présente le résultat d'une étape de recuit à 650°C sous  $H_2$  avec et sans HCl. Sans HCl, figure 4.14[a], les colloïdes ne présentent plus de facettes et se sont étalés sur la surface. Cette observation est cohérente avec la formation d'un eutectique liquide AuSi, la température du recuit (650°C) étant supérieure à celle de l'eutectique (363°C, sans correction de taille car les colloïdes sont assez larges, 200 nm).

En présence de HCl, on observe deux types de structure : des puits couverts de clusters d'or, appelés ici suivant leur nom anglais "etch pits", et des colloïdes n'ayant apparemment pas fondu qui présentent encore des facettes, baptisés dans cette étude "colloïdes intègres".

Le ratio de "etch pits" par rapport aux colloïdes "intègres" peut varier suivant la séquence de recuit. Le tableau 4.1 présente les résultats obtenus pour deux types de recuits.

Recuit 650°C	25 min H <sub>2</sub> +HCl	10 min H <sub>2</sub> , + 15 min H <sub>2</sub> +HCl
"etch pits"	30%	80%
colloïdes "intègres"	70%	20%

**TABLE 4.1** – Pourcentage de "etch pits" et de colloïdes "intègres" suivant les conditions de recuit : H<sub>2</sub> uniquement (3700 sccm, 20 mbar) ou H<sub>2</sub>+HCl ( H<sub>2</sub> 3700 sccm, HCl 100 sccm, 20 mbar).

L'observation de colloïdes "intègres" (non fondus) après une période de recuit longue (25 min), bien au-dessus de la température de l'eutectique, est cohérente avec un effet de HCl bloquant la diffusion de l'or en surface du silicium.

On observe également qu'un recuit sans HCl diminue la proportion de colloïdes "intègres" lorsqu'il est suivi d'un recuit avec HCl. On peut supposer que les colloïdes se sont étalés sur la surface, à la manière de la figure 4.14[a] après le premier recuit. Cependant cet état "fondu" (liquide AuSi eutectique) n'est pas observé en présence de HCl et seuls des "etch pits" sont présents sur la surface. On peut donc faire l'hypothèse qu'une interaction entre AuSi<sub>liquide</sub> et HCl fait apparaître des zones de gravure privilégiées. Après croissance, ces zones prennent la forme des puits couverts de clusters d'or, dénommées ici "etch pits".

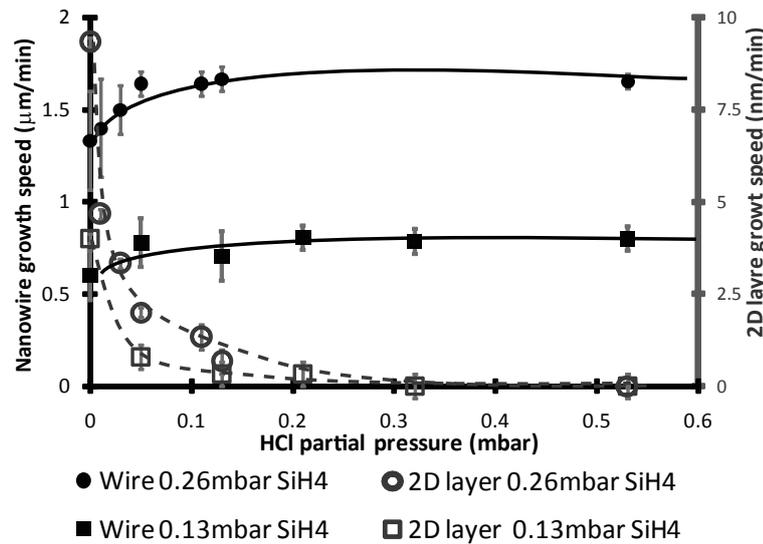
La surface du silicium entre les colloïdes d'or ne présente aucun signe d'attaque. Dans nos conditions expérimentales (650°C) et les temps de recuit testés (25 min), HCl n'attaque pas la surface de silicium.

*Remarque : il est surprenant de constater que les colloïdes ne "fondent" pas en présence de HCl. En effet, si la diffusion de surface est bloquée par HCl, l'interface solide-solide entre le colloïde et le substrat n'est pas accessible à HCl. Un processus de diffusion efficace est donc attendu à travers cette interface.*

*Cependant, il est possible qu'une fine couche d'oxyde (SiO<sub>2</sub>) soit présente dès le début du recuit entre le colloïde et la surface de Si, bloquant ainsi le processus. Cette épaisseur d'oxyde peut être présente pour deux raisons : une désoxydation incomplète du substrat (peu probable, vu le temps et la concentration de HF utilisés) ou une oxydation du substrat catalysée par l'or lors du pompage ou de la montée en température, à la manière de la figure 3.50 (p.100).*

#### 4.2.6 Effet de HCl sur Si

On peut aussi étudier directement l'effet de HCl sur la croissance des film minces de Si, en l'absence d'or.

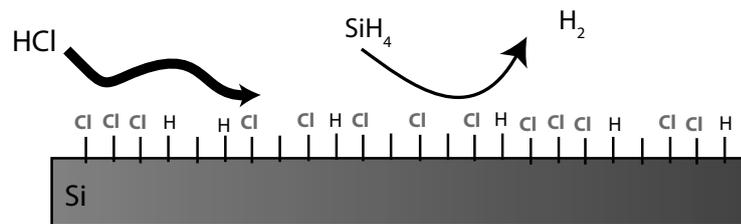


**FIGURE 4.15** – Etude de la vitesse de croissance des fils de Si et des films minces de Si en présence de HCl

La figure 4.15 rappelle les résultats de la croissance des fils avec HCl (figure 4.9 p.120) et ajoute la mesure de hauteur d'un film mince de Si (substrat Si[111], courbe bleue, échelle de droite). La vitesse de croissance du film mince décroît très rapidement avec l'ajout de HCl.

Cette variation a déjà été observée dans la littérature[108, 118]. Son étude n'est cependant pas classique[53] car HCl interagit ici avec la surface sans l'attaquer (cf. 4.2.5, surface de Si entre les colloïdes). On est donc dans un régime de contrôle cinétique des réactions de surface, sans production de chlorosilanes (espèces thermodynamiquement les plus stables).

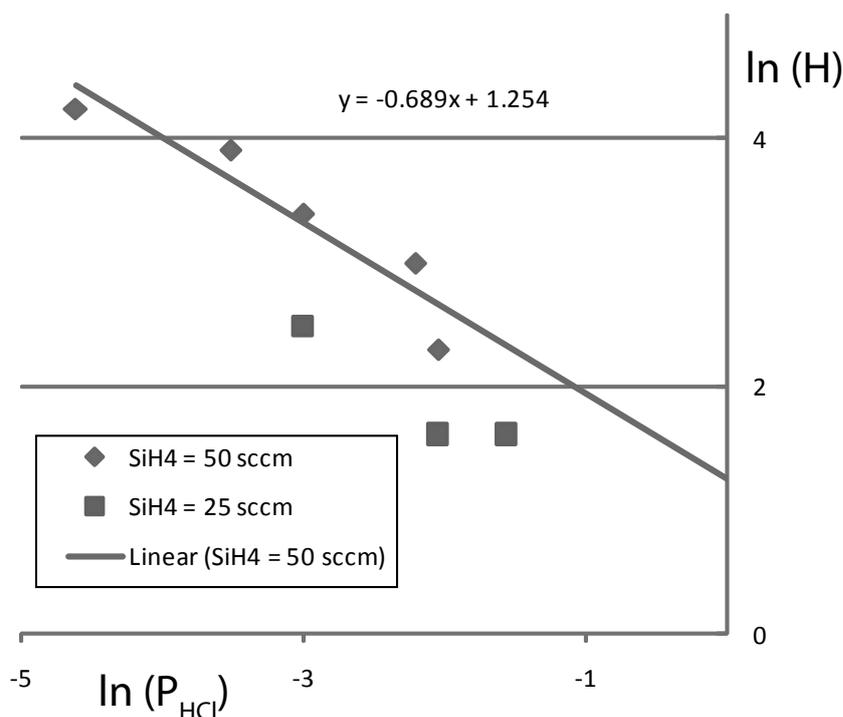
La vitesse de croissance des films mince dépend fortement de la passivation de surface (cf. chapitre 2). On peut alors interpréter l'effet de HCl comme une passivation de surface supplémentaire à base de Si – Cl. Cette liaison étant plus forte que Si – H, ( $E_{\text{Si-Cl}} = 20.5$  kJ/mol,  $E_{\text{Si-H}} = 16.8$  kJ/mol [119]), l'effet de la passivation est plus important et HCl bloque littéralement le dépôt pour les pressions partielles élevées.



**FIGURE 4.16** – Chlorination de la surface du Si en présence de HCl.

Une analyse en loi de puissance de la vitesse de croissance avec la pression partielle de HCl ( $P_{\text{HCl}}$ ) est proposée à la figure 4.17. De manière approximative, la hauteur de la couche mince à temps de dépôt constant (15 min) est assimilée à la vitesse de croissance. Cette approximation est justifiée par la faible durée ( $\simeq 1$  min) du régime d'incubation des film minces (cf. figure 3.36 p.86).

$$\ln(V) \sim \ln(H) \sim \gamma \times \ln(P_{\text{HCl}}) \quad \text{avec } H \text{ la hauteur du film mince} \quad (4.11)$$



**FIGURE 4.17** – Analyse en loi de puissance,  $V \sim (P_{\text{HCl}})^\gamma$ , de la vitesse de croissance  $V$  en fonction de la pression partielle  $P_{\text{HCl}}$ .

On trouve  $\gamma \simeq -0.7$ . Cependant la variation observée figure 4.17 n'est pas vraiment linéaire. Le problème principal est l'existence d'une vitesse finie à  $P_{\text{HCl}}=0$ , incompatible avec une loi de puissance  $(P_{\text{HCl}})^\gamma$  avec  $\gamma < 0$ . Un modèle plus adapté serait défini par :

$$V \sim \frac{1}{A + B \times (P_{\text{HCl}})^\gamma} \quad \text{et } A \neq 0 \quad (4.12)$$

Le nombre de paramètres de l'équation (4.12) est un peu grand ( $n_p = 3$ ) vis à vis du nombre de points expérimentaux disponibles ( $n_{exp} = 6$ ).

En l'absence de mesures supplémentaires, il est plus prudent d'arrêter cette analyse et de considérer uniquement la décroissance de la vitesse de croissance avec HCl d'un point de vue phénoménologique sans chercher à la quantifier.

## 4.2.7 Interprétation et modification du modèle de croissance

### a. Problème

Il est surprenant que la croissance des petits fils ne soit pas observée à 650°C en l'absence de HCl. Par rapport à la modélisation du mécanisme VLS présentée dans le chapitre 3, tous les éléments sont pourtant réunis :

- présence d'un catalyseur efficace pour la décomposition du silane
- présence d'une phase alliée Au-Si et d'une phase solide Si non-miscible avec Au

– flux de  $\text{SiH}_4$  déplaçant le système vers la précipitation de phase Si solide

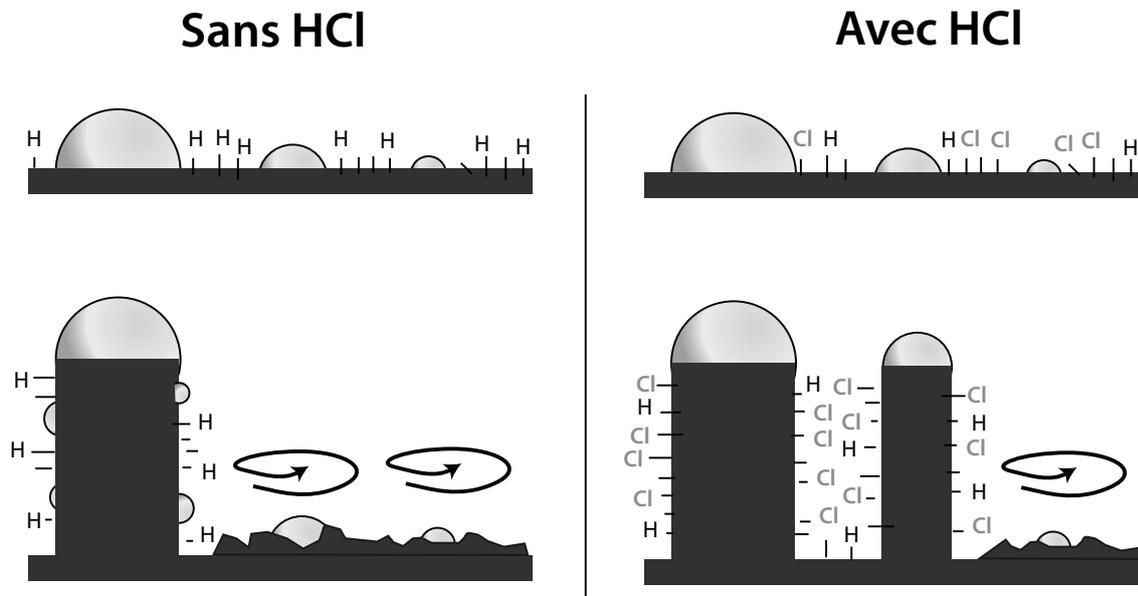
Le modèle suivant cherche donc à expliquer cette "non-croissance" à partir des éléments présentés dans la partie 4.2.

### b. Rôle de HCl

Si on considère l'or comme un élément statique sur la surface de Si, les éléments présentés ci-dessus sont suffisants pour réaliser la croissances des fils. Cependant, dans nos conditions expérimentales, l'or est un élément mobile, qui diffuse plus ou moins bien sur la surface selon la passivation de cette dernière ( $\text{Si} - \text{H}$  ou  $\text{Si} - \text{Cl}$ ).

Cette mobilité de l'or introduit une nouvelle contrainte sur la croissance des fils : il faut que le catalyseur reste à la même place suffisamment longtemps pour que le silicium solide déposé prenne l'aspect d'une colonne. Une croissance "stable" est donc caractérisée ici par un catalyseur "immobile", bloqué sur l'extrémité de la colonne de silicium.

Dans la situation contraire (catalyseur mobile sur le substrat) l'apport de silicium est distribué sur la surface et ne prend pas l'aspect d'un fil.



**FIGURE 4.18** – Illustration de l'influence de HCl sur la mobilité des catalyseurs et sur le diamètre moyen des fils.

La figure 4.18 illustre le modèle proposé. Sans HCl, la surface est passivée par l'hydrogène ( $\text{Si} - \text{H}$ ). Dans cette configuration, les résultats expérimentaux indiquent que la diffusion de l'or en surface est importante ( $650^\circ\text{C}$ ). Seuls les "gros" catalyseurs sont alors fixes assez longtemps pour permettre la croissance de fil. Les catalyseurs de taille inférieure migrent trop vite sur la surface et ne peuvent pas donner naissance à un dépôt en forme de fils.

En présence de HCl, la passivation de surface  $\text{Si} - \text{Cl}$  bloque la diffusion de surface de l'or. Les catalyseurs de petite taille sont alors moins mobiles. Cette stabilité spatiale leur permet de réaliser la croissance stable de fils de petit diamètre.

Les expériences de Gentile et al.[114], réalisées dans le même réacteur, confirment qu'il est thermodynamiquement possible de faire croître des fils de petit diamètre avec une pression

partielle de  $\text{SiH}_4$  comparable mais une température de croissance plus faible ( $\simeq 450^\circ\text{C}$ ). Le calcul du rayon critique de type 'Gibbs-Thompson' (annexe B.2.3 p.200) conforte cette analyse. La limitation du diamètre observée ici est donc uniquement d'origine cinétique : il s'agit tout simplement de stabiliser une goutte d'or, mobile par diffusion, sur une surface de silicium.

*Remarque (1/2) : il est difficile de savoir si l'or est véritablement à l'état de clusters diffusant vite sur la surface ou sous la forme d'un couche "liquide" (ie. homogène) qui se condense en petits clusters lorsque la longueur de diffusion se réduit. Madras et al. proposent la diffusion d'un film liquide[120].*

*Remarque (2/2) : le modèle proposé prévoit l'existence d'un effet catalytique des petits clusters d'or sur la croissances des films minces de Si. Ce phénomène est bien observé (figure 5.1 p.158) mais il est présenté dans le chapitre 5, dédié à l'étude des phénomènes de surface sur les fils. Les résultats de l'étude de surface corroborent donc les prévisions de ce modèle sur les effet de la mobilité des catalyseurs AuSi.*

### c. Diamètre des fils et mobilité du catalyseur

Cet effet de la diffusion de surface des catalyseurs pendant la croissance peut-être généralisé. Le modèle proposé prédit la croissance stable des fils de petit diamètre ( $d < 70$  nm) dans les conditions expérimentales où l'or diffuse lentement sur le substrat et sur le silicium (flancs du fil). De manière condensée : plus la diffusion du catalyseur est faible sur la surface, plus la croissance des fils de petit diamètre est facile.

La réduction de la diffusion de surface peut être réalisée en abaissant la température du réacteur[114] (activation thermique de la diffusion de surface) ou en changeant l'état de surface[116] (passivation, oxydation, ...).

Cette limitation cinétique ne fait que s'ajouter aux autres limitations possibles. Elle explique simplement l'absence de croissance de fil dans l'intervalle de diamètre [20 nm-70 nm] à  $650^\circ\text{C}$  à partir de  $\text{SiH}_4$  seul.

L'absence de croissance de fils en dessous de 20 nm de diamètre peut être due à la même limitation cinétique (migration des catalyseurs à la surface) ou à un autre effet, par exemple thermodynamique, bien que l'effet *Gibbs-Thompson* (4.1.2 p.110) ne semble pas être limitant (cf. annexe B.2.3 p.200).

*Remarque : cette analyse montre que l'effets de taille de type 'Gibbs-Thompson', si ils sont observables, doivent être considérés conjointement avec une étude de la stabilité de croissance. Cette observation justifie le choix fait à la fin de la partie 4.1.5 (p.116) de travailler en premier lieu sur les problèmes de stabilité avant d'étudier la vitesse de croissance des fils.*

---

## 4.3. Déstabilisation externe : limites de stabilité et de croissance

On peut interpréter les résultats de croissance de plusieurs manières. La première approche consiste à déterminer le diamètre limite à partir duquel aucun fil ne pousse. La valeur donnée par cette analyse binaire (croissance, non-croissance) est appelée *diamètre limite de croissance*.

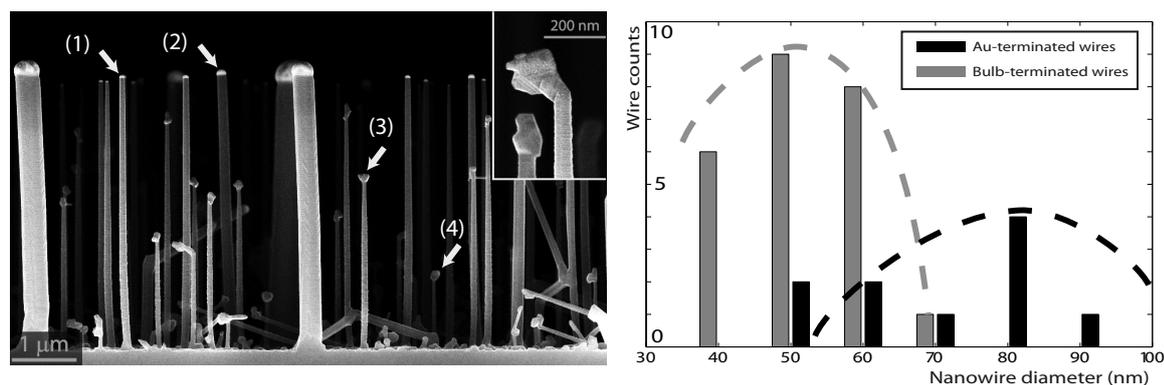
Plusieurs types de fils sont observés, terminés par un catalyseur "AuSi" ou terminés par un

"bulbe" de Si. On peut considérer une autre limite, basée sur la stabilité de la croissance des fils. Cette valeur est alors appelée *diamètre limite de stabilité*.

### 4.3.1 Instabilité de croissance : "bulbe de silicium"

La présence de fils terminés par des "bulbes" de Si a été observée de manière récurrente pour les croissances réalisées à partir de  $\text{SiH}_4$  uniquement (figure 3.40 p.93, et figure 4.7 p.118).

On peut donc étudier la distribution en diamètre des fils terminés par un "bulbe" ou par le catalyseur "AuSi" usuel, figure 4.19.



**FIGURE 4.19** – Image SEM de nanofils obtenus à partir d'un film d'or sur Si[111] avec  $\text{SiH}_4$  uniquement (650°C,  $\text{SiH}_4$  10 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar, 20 min), fils terminés par un catalyseur (1) (2) ou par un bulbe de Si (3) (4). Distributions en diamètre des deux types de fils.

On observe que les deux populations de fils se recoupent sur l'intervalle [50 nm-70 nm]. Ce phénomène n'est pas nouveau et avait déjà été observé au chapitre 3 lors de l'étude de la vitesse de croissance (figures 3.41 p.93 et 3.42 p.94).

On observe également que tous les fils terminés par un "bulbe" sont plus courts que ceux terminés par AuSi.

Dans le cas le plus complexe, la vitesse de croissance dépend du diamètre du fil. L'observation de nanofils terminés par un "bulbe de Si", de même diamètre que ceux terminés par "AuSi", mais substantiellement plus courts indique que le temps de croissance des nanofils "bulbes" est plus court que le temps total d'exposition au  $\text{SiH}_4$ .

En faisant l'hypothèse que la croissance des fils se réalise toujours à partir de AuSi (le bulbe de Si ne pouvant pas donner une croissance en forme de fil), on démontre que la croissance des fils "bulbes" se termine avant la fin de dépôt, lors de la transformation du catalyseur de l'état "AuSi" à celui de "bulbe".

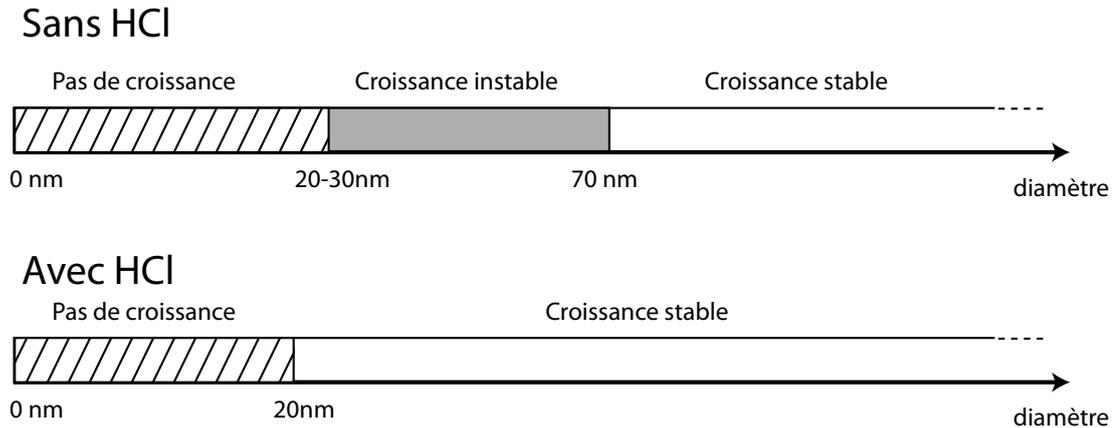
Il existe donc une instabilité du catalyseur qui se manifeste pendant la croissance sur les fils de petit diamètre. Cette instabilité transforme le catalyseur "AuSi", propice à la croissance de fil, en un "bulbe" de Si, qui ne permet pas la croissance en fil. Les fils terminés par un bulbe de Si sont donc toujours plus courts que ceux terminés par le catalyseur usuel.

Le diamètre au-dessus duquel on n'observe plus de terminaison en "bulbe" est donc le diamètre de stabilité.

### 4.3.2 Diamètres de stabilité et de croissance

#### a. Fils obtenus à partir de film d'or démouillé

On peut reprendre les résultats des figures 4.19 et 4.8 pour déterminer les valeurs des diamètres de croissance et de stabilité, avec et sans HCl.



**FIGURE 4.20** – Diamètres limites de croissance et de stabilité pour des fils obtenus à partir d'une couche d'or de 2nm démouillée (850°C, 10 min) sur Si[111]. Croissance des fils réalisée à 650°C ( $\text{SiH}_4$  10-50 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar) avec ou sans HCl (0 sccm ou 100 sccm).

L'effet de HCl mis en évidence ici est donc la diminution du diamètre de stabilité. La valeur du diamètre limite de croissance ne varie pas beaucoup.

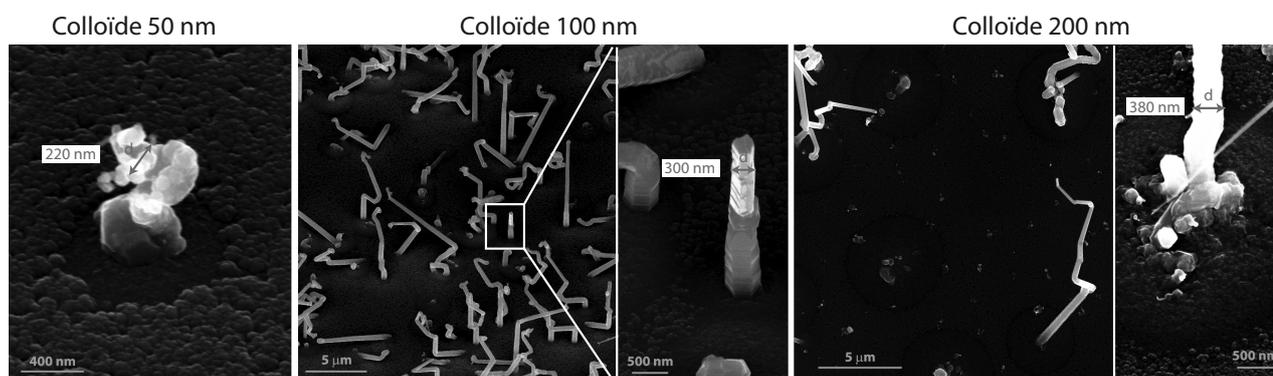
Ce résultat sur le diamètre limite de croissance est en contradiction apparente avec le modèle du rôle de HCl présenté en 4.2.7. Le problème vient de la méthode de mesure des diamètres limites. On se base ici sur l'observation d'individus uniques : si l'on observe un seul fil de 15 nm diamètre, terminé par un bulbe de Si à une hauteur de 150 nm, alors que tous les autres fils font 10  $\mu\text{m}$  de long et 200 nm de diamètre en moyenne, alors le diamètre de croissance est fixé à 15 nm.

A l'inverse le modèle du 4.2.7 reflète le comportement général d'une population de fil et se base sur les densités moyennes. Il est donc possible que quelques fils de petit diamètre poussent de manière instable sur des longueurs courtes, dans des conditions où l'or diffuse vite, sans amoindrir la portée générale de la modélisation précédente.

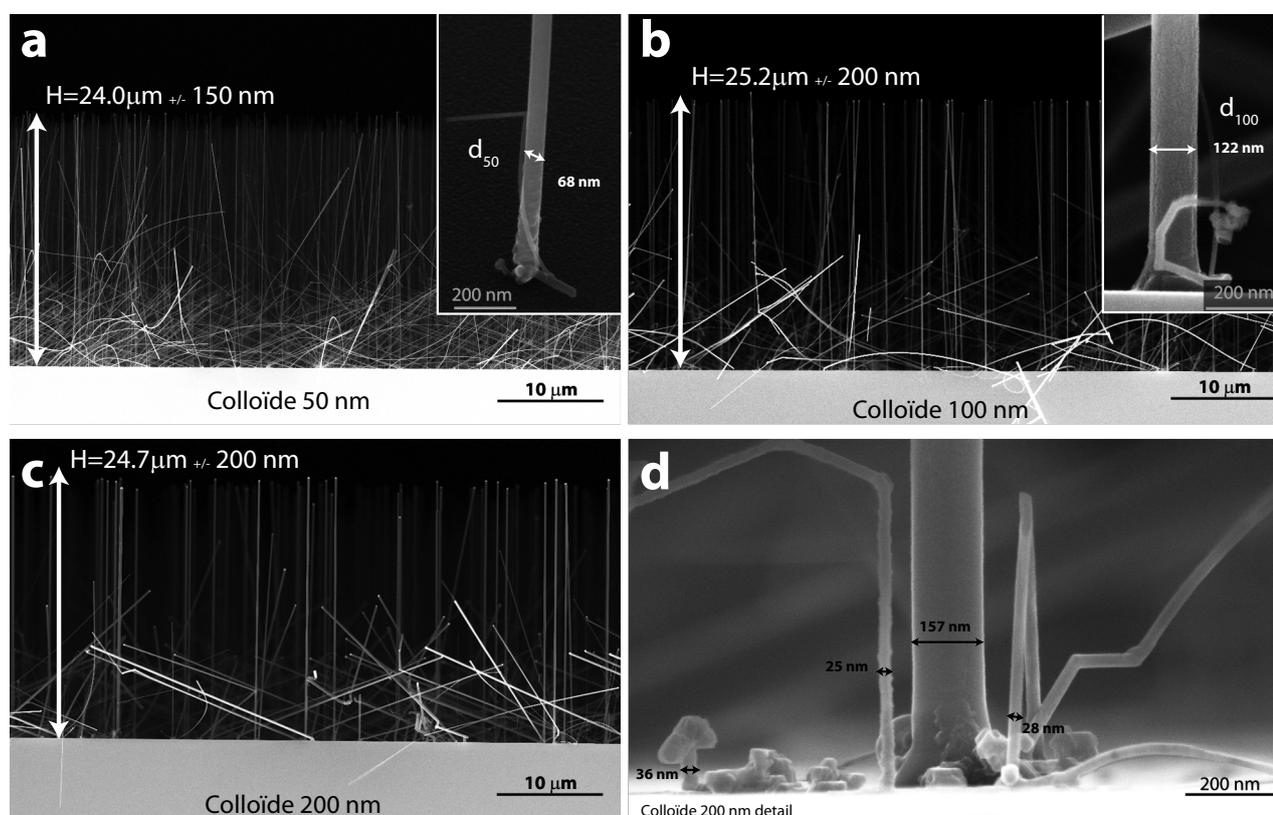
#### b. Fils obtenus à partir de colloïdes d'or

La même étude des diamètres de stabilité et de croissance peut-être réalisée avec des fils obtenus à partir de colloïdes d'or. On utilise pour cela plusieurs substrats, chacun présentant une taille de colloïdes différente (50 nm, 100 nm, 200 nm).

La figure 4.21 présente les résultats obtenus sans HCl et la figure 4.22 les croissances avec HCl.



**FIGURE 4.21** – Croissance sans HCl à partir de colloïdes d'or (50, 100, 200 nm) sur substrat Si[111]. ( $650^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  50 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar, 15 min).



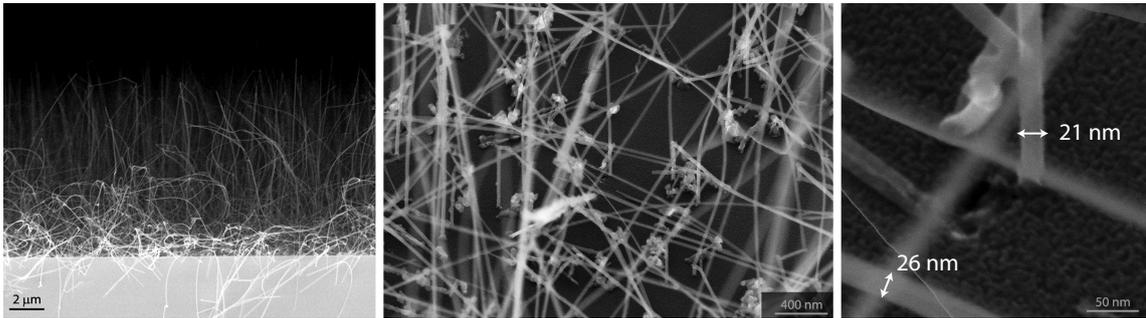
**FIGURE 4.22** – Croissance avec HCl à partir de colloïdes d'or (50, 100, 200nm) sur substrat Si[111]. ( $650^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  50 sccm, HCl 100 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar, 15 min).

Les résultats sont très différents des croissances sur film d'or démouillé. En particulier, la croissance est instable sans HCl pour tous les diamètres de fils mesurés. Le diamètre limite de croissance est de l'ordre de 300 nm (les structures obtenues avec les colloïdes de 50nm ne pouvant être considérées comme des "fils").

Pour les croissances avec HCl, le diamètre des fils est comparable au catalyseur utilisé. La limite de croissance se situe un peu en dessous de 20 nm et la zone de croissance instable, si elle existe, est très réduite. La croissance à partir de gros colloïdes ( $d=200$  nm) ne donnent pas forcément un seul fil. On observe alors une fragmentation du catalyseur et la croissance de fils de petit diamètre. Ces derniers peuvent servir de mesure pour les diamètres limites de

croissance et de stabilité.

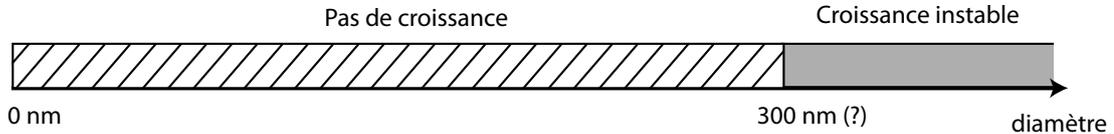
Ces mesures préliminaires sont complétées par la croissance directe de fils de petit diamètre à partir de colloïdes de 20 nm, figure 4.23.



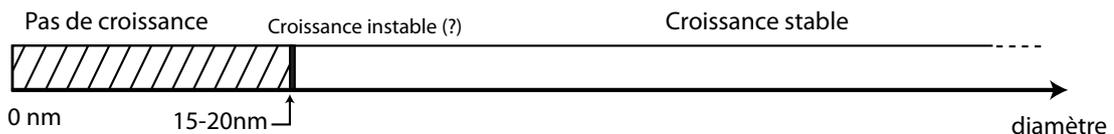
**FIGURE 4.23** – Nanofils obtenus à partir de colloïdes de 20 nm de diamètre sur Si[111]. Croissance  $\text{SiH}_4$  et HCl (650°C,  $\text{SiH}_4$  50 sccm, HCl 100 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar, 10 minutes).

Le départ de croissance est quelquefois tortueux pour les fils obtenus à partir de colloïdes de 20 nm, figure 4.23. Cependant la croissance des fils est stable après ce régime transitoire et ces derniers sont bien terminés par un catalyseur AuSi. L'existence d'une zone de croissance instable n'est donc pas certaine en présence de HCl.

### Sans HCl



### Avec HCl



**FIGURE 4.24** – Diamètres limites de croissance et de stabilité pour des fils obtenus à partir de colloïdes d'or sur Si[111]. Croissance des fils réalisée à 650°C ( $\text{SiH}_4$  50 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar) avec ou sans HCl (0 sccm, 100 sccm).

#### *c. Conclusion sur les diamètres de stabilité et de croissance*

Lorsque la croissance est réalisée sans HCl, les substrats colloïdes et film d'or réagissent différemment. Avec un film mince d'or démouillé, la croissance est stable à partir d'un certain diamètre pour les temps de croissance sondé ( $\sim 10$  minutes) et on peut observer la croissance de fil de petit diamètre ( $d \simeq 20 - 30\text{nm}$ ).

Sur les substrats colloïdes la croissance est instable pour tous les diamètres observés et seuls les gros fils réussissent à croître.

L'environnement direct du fil, surface sans cluster d'or (colloïdes) ou couverte de clusters d'or (film d'or), ainsi que la proximité d'autres fils, affectent directement la croissance des fils et leur stabilité.

En présence de HCl, les substrats colloïdes ou film d'or réagissent de la même manière. La croissance des fils est possible à partir de 20 nm de diamètre et la croissance est stable pour tous les fils observés.

Les rôles de HCl mis en évidence ici sont multiples :

- **stabilisation de la croissance** : sur un même type de substrat la présence de HCl recule le diamètre limite de *stabilité* jusqu'au diamètre limite de *croissance*.
- **indépendance de la croissance vis à vis de l'environnement** : la présence de HCl permet aux substrats colloïdes et film d'or de produire des fils de la même manière, bien que l'environnement direct des fils soit très différent.

*Remarque : il est important de souligner que ces modifications des conditions de stabilité et de croissance se réalisent à température, pression totale et pression partielle de SiH<sub>4</sub> constantes. La thermodynamique du mécanisme de croissance VLS est donc la même et seul l'environnement du fil évolue*

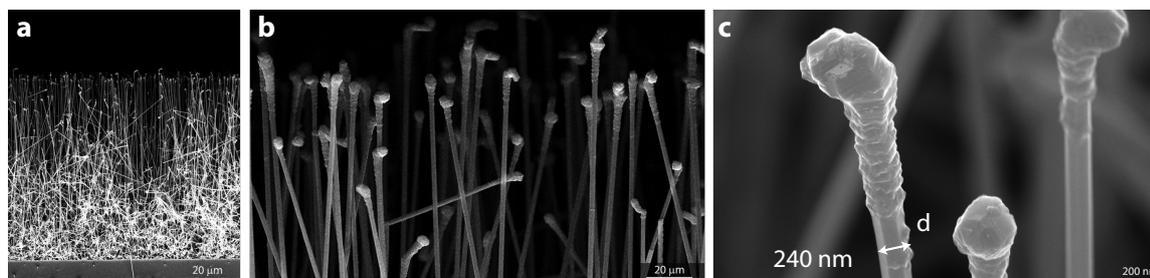
### 4.3.3 Croissance en régime instable

L'utilisation de HCl permet de passer d'un régime propice à la croissance des fils de petit diamètre à un régime de croissance interdite. Cette évolution se réalise à température, flux de SiH<sub>4</sub> et pression totale fixes et ne nécessite que l'introduction d'un flux de HCl stable. Le changement de régime est donc rapide peut donc être opéré en 1-2 minutes.

On peut alors se demander ce qu'il advient d'un fil de petit diamètre, croissance initiée avec HCl, placé dans un régime de croissance inadapté, sans HCl.

#### a. Fils inférieur à 300 nm de diamètre

La figure 4.25 présente les résultats obtenus à partir de colloïdes de 100 nm, lors d'un changement de régime entre (SiH<sub>4</sub> 50 sccm, HCl 50 sccm) → (SiH<sub>4</sub> 50 sccm, HCl 0 sccm). La température et la pression totale du réacteur sont maintenues constante entre les deux étapes (650°C, 20 mbar, 3700 sccm H<sub>2</sub>).



**FIGURE 4.25** – Instabilité déclenchée par le passage en régime instable pour des fils de 200 nm environ. Evolution (SiH<sub>4</sub> 50 sccm, HCl 50 sccm) → (SiH<sub>4</sub> 50 sccm, HCl 0 sccm) à 650°C (H<sub>2</sub> 3700 sccm, 20 mbar).

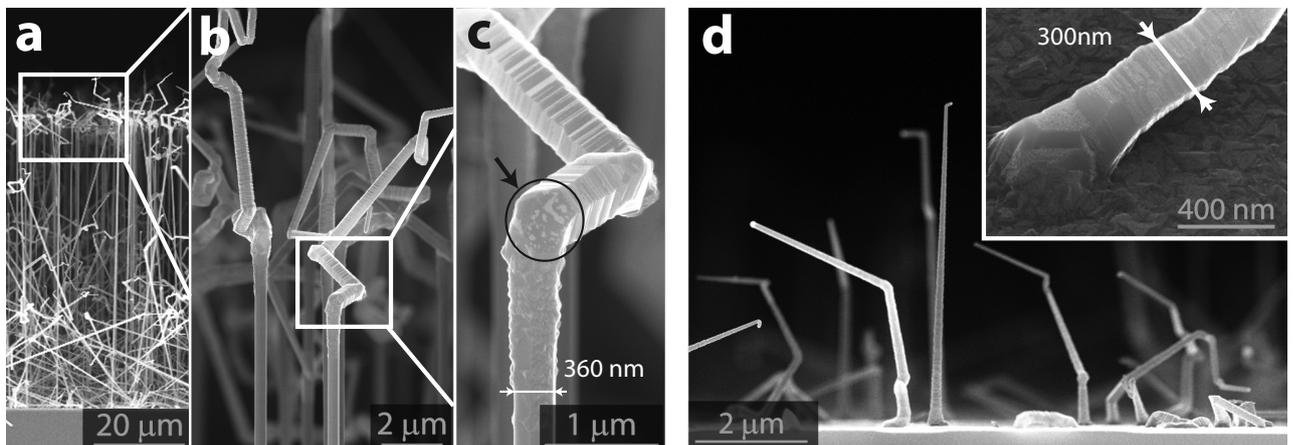
Tous les fils, de diamètre compris entre 200 nm et 250 nm, s'arrêtent de croître en moins de 1 micron ( $\sim 45$  sec de dépôt). La fin de croissance est abrupte et l'extrémité du fil se transforme en un "bulbe" de Si.

Il est donc possible de déclencher un empoisonnement du catalyseur, très similaire à l'instabilité spontanée observée lors des croissances sans HCl (figure 4.19 p.130). Il suffit pour cela de placer le fil en croissance dans un régime où il ne peut pas pousser.

*Remarque : les différences de flux de HCl entre les deux étapes sont ajustées par une rampe linéaire de 3 minutes. Le flux de  $\text{SiH}_4$  n'est jamais coupé et est ici constant entre les étapes de dépôt.*

#### b. Fils supérieur à 300 nm de diamètre

On peut réaliser la même séquence de dépôt pour des fils obtenus à partir de colloïdes d'or de 200nm de diamètre. Le diamètre des fils est alors d'environ 300-360 nm. La figure 4.26 présente le résultat du même changement de régime que celui étudié au paragraphe précédent.



**FIGURE 4.26** – [a][b][c] Croissance en régime instable pour des fils supérieur à 300 nm de diamètre. Evolution ( $\text{SiH}_4$  50 sccm, HCl 50 sccm)  $\rightarrow$  ( $\text{SiH}_4$  50 sccm, HCl 0 sccm) à  $650^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar). [d] Croissance de référence en une étape ( $\text{SiH}_4$  50 sccm, HCl 0 sccm) pour des colloïdes de 200 nm.

Pour ces larges diamètres, la croissance est possible lors d'étape de dépôt sans HCl. Les fils obtenus présentent cependant de nombreux coudes ("kinks" en anglais) [121] et une surface couverte de clusters d'or (figure 4.26.[c] flèche). Cette morphologie est très similaire à la croissance en une seule étape de fils obtenus à partir de colloïdes (figure 4.26.[d]) étudiée précédemment à la partie 4.3.2 (p.133).

#### c. Conclusion sur la croissance en régime instable

Le comportement des croissances en régime instable pour les fils de petit diamètre ( $d < 300$  nm), figure 4.25, ou de diamètre important ( $d > 300$  nm), figure 4.26, sont très similaires aux résultats obtenus lors de la croissance simple de colloïdes sans HCl.

On retrouve les mêmes diamètres limites de croissance et de stabilité que ceux décrits à la

figure 4.24, à savoir une croissance possible pour les diamètres supérieurs à 300 nm mais aucune stabilité dans l'intervalle de diamètre considéré.

#### 4.3.4 Déstabilisation externe et interne : rôle de HCl et interprétations

##### *a. Aspect cinétique*

A la suite de l'interprétation du rôle de HCl présentée en 4.2.7 (p.127), on peut supposer une influence de la diffusion de surface de l'or sur la stabilité et la croissance des fils.

Lors de la croissance des fils en deux étapes, figure 4.25 et figure 4.26, le premier segment du fil ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) ne présente pas de clusters d'or (croissance avec HCl). Ce dernier isole le catalyseur du substrat et des fils voisins. Du point de vue de la diffusion de surface, les catalyseurs sont donc séparés par une très grande distance de silicium "propre" (sans cluster d'or).

Dans cette optique, la situation est alors équivalente à la croissance à partir de colloïdes d'or peu denses, séparés par plusieurs microns de Si[111] "propre", sans cluster d'or.

La déstabilisation du fil par un mécanisme de diffusion de surface est donc compatible avec les résultats de stabilité en diamètre des croissances sans HCl à partir de colloïdes ou par changement de régime. Cette idée est à la base du rôle de HCl présenté dans la figure 4.27 (p.138).

**Application de la diffusion de surface aux colloïdes :** pour les substrats de type colloïdes, il existe un fort gradient de concentration d'or entre le catalyseur et la surface. Durant la croissance, on observe alors un fort flux de diffusion depuis le catalyseur vers toute la surface environnante non-couverte d'or. Cette perte d'or importante déstabilise fortement la croissance et est à l'origine d'instabilités, telle que la transformation du catalyseur en "bulbe" de Si.

**Application de la diffusion de surface aux films d'or démouillés :** pour les substrats issus du démouillage d'un film mince, la surface est recouverte d'or. Dans une première approche, on peut considérer que le flux de diffusion du catalyseur vers la surface est donc moins important. Cependant la surface obtenue après démouillage est *presque* à l'équilibre thermodynamique : seul le mûrissement d'Ostwald entre catalyseurs est à l'origine des échanges d'or. Si on néglige ce phénomène, les échanges de matière microscopiques entre la surface et le catalyseur se compensent mutuellement et le flux de diffusion macroscopique est nul.

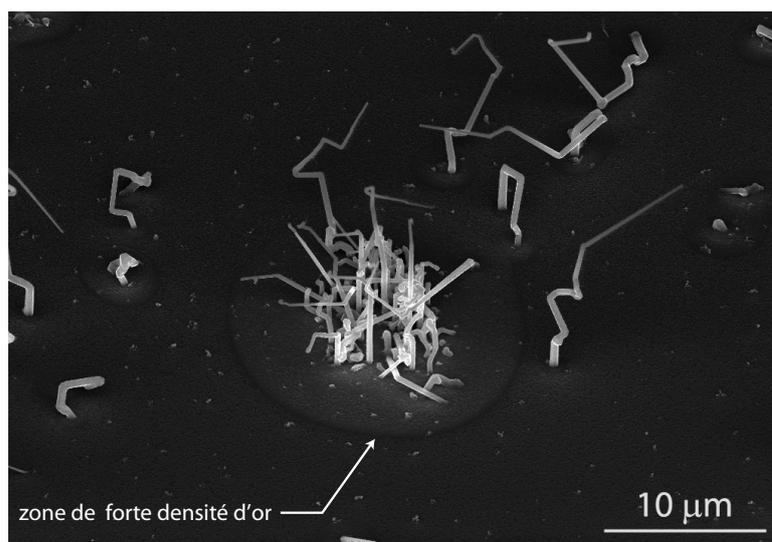
La croissance du fil entraîne la formation d'une surface de silicium virtuellement vide d'or. En l'absence du mûrissement d'Ostwald, la diffusion de surface à partir du catalyseur (réservoir d'or) vers cette nouvelle surface est le seul flux de diffusion à prendre en compte. Les pertes d'or sont donc beaucoup moins importantes que pour les substrats de type colloïdes et les diamètres de stabilité et de croissance plus petits.

**Blocage de la diffusion de surface par HCl :** lorsque HCl est introduit dans le réacteur, toutes les surfaces de silicium sont passivées par des liaisons Si - Cl (cf. 4.2.7 p.127). Dans ces conditions, la diffusion de l'or sur la surface est fortement ralentie. Pour cette approche volontairement simplificatrice, on considère que les échanges d'or sont bloqués. En l'absence de la diffusion de surface, l'environnement n'a plus d'effet sur la stabilité du

catalyseur. Tous les substrats (colloïdes, films minces démouillés) réagissent alors de la même manière.

Sans action de l'environnement, le diamètre limite de stabilité est ramené au diamètre limite de croissance.

L'influence de la diffusion de surface de l'or sur le substrat favorise la croissances des fils proches les uns des autres. En particulier, lorsque la diffusion de surface est importante (sans HCl) on observe souvent la formation de fil en paquet.



**FIGURE 4.28** – Fils organisés en paquet sur la surface, croissance à partir de colloïdes de 200nm sur Si[111]. (650°C, SiH<sub>4</sub> 50 sccm, H<sub>2</sub> 3700 sccm, 20 mbar, 15 min).

Cet agencement est favorisé car la couverture d'or de la surface autour de chaque fil est en partie assurée par ses voisins. De manière individuelle, le flux de diffusion du catalyseur vers la surface est donc réduit.

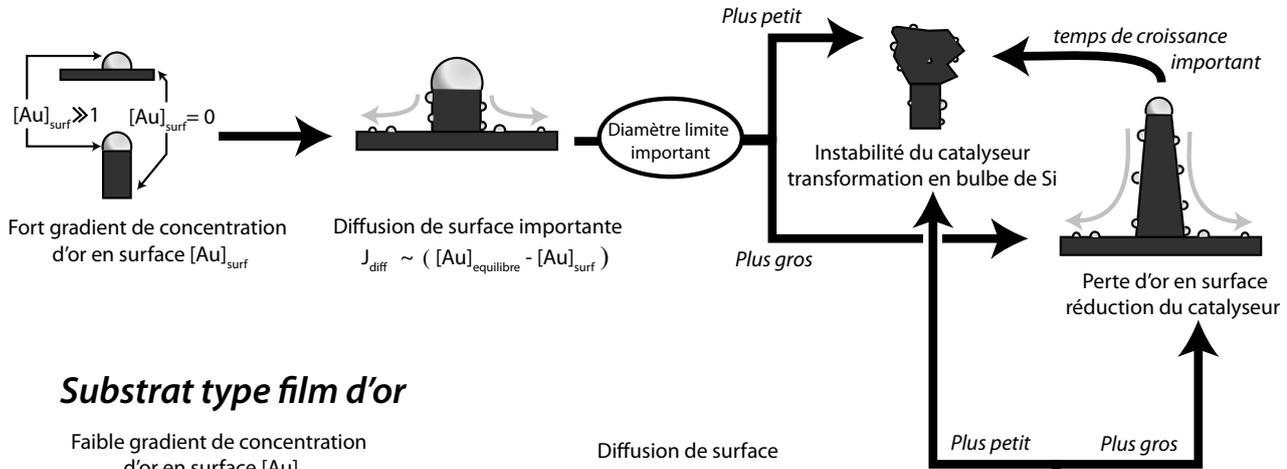
Cette stabilisation par échange d'or à la surface entre des nanofils proches peut alors être comparée au modèle de Borgstrom et al.[122] sur la croissance synergétique des nanofils III-IV. Dans leur modèle, Borgstrom et al. suggèrent que la décomposition des précurseurs et l'incorporation des réactifs intermédiaires sont plus efficaces lorsque les fils sont groupés. Ces derniers partagent alors tous ensemble les flux des matériaux diffusant sur la surface.

Ce modèle, initialement développé pour les fils III/V a été appliqué à la croissance des fils de silicium par Boles et al.[123]. Pour ceci, Boles et al. envisagent la production d'espèces réactives telles que SiH<sub>2</sub> en phase gaz, assistée par la "proximité" des catalyseurs d'or voisins. La croissance des fils serait alors plus rapide vers les zones de forte densité d'or.

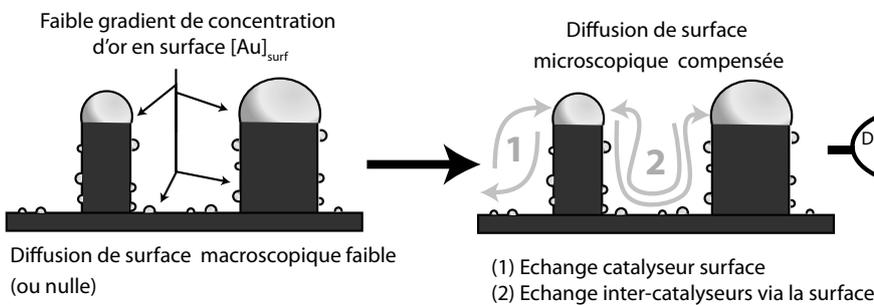
Pour leur expériences, Boles et al.[123] utilisent des colloïdes d'or déposés sur Si[111] et des "réservoirs d'or" fabriqués par lithographie directement sur la surface (structure simple, pas de puits, cf. figure 3.20 p.70). Le dépôt étant réalisé dans N<sub>2</sub> (gaz neutre) à 550°C à partir de SiH<sub>4</sub>, la surface n'est passivée que par l'hydrogène produit par la décomposition du silane. La diffusion de l'or sur la surface est donc très importante.

## Sans HCl

### Substrat type colloïdes



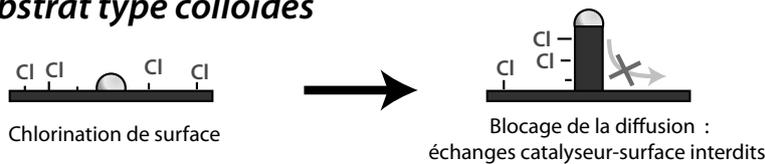
### Substrat type film d'or



Remarque : la hauteur des fils augmentant avec le temps, l'effet de la proximité de la surface disparaît aux temps longs. La situation devient alors identique à celle des colloïdes, avec une diffusion sur les flancs du fil.

## Avec HCl

### Substrat type colloïdes



### Substrat type film d'or

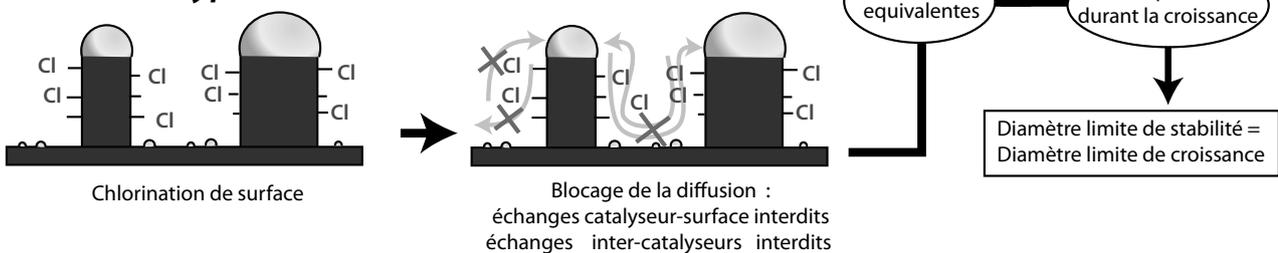


FIGURE 4.27 – Rôle de HCl et de la diffusion de l'or en surface dans la croissance des fils. Blocage de la diffusion de surface par HCl et importance du gradient de concentration d'or quand la diffusion est permise.

Boles et al.[123] remarquent deux effets :

- la stabilité de la croissance est meilleure (moins de kinks) quand les fils poussent proches les uns des autres ou proches d'un réservoir d'or.

Cette observation est cohérente avec le modèle de diffusion de surface de l'or présenté ici.

- la vitesse de croissance des fils est plus importante<sup>6</sup> quand les fils sont proches.

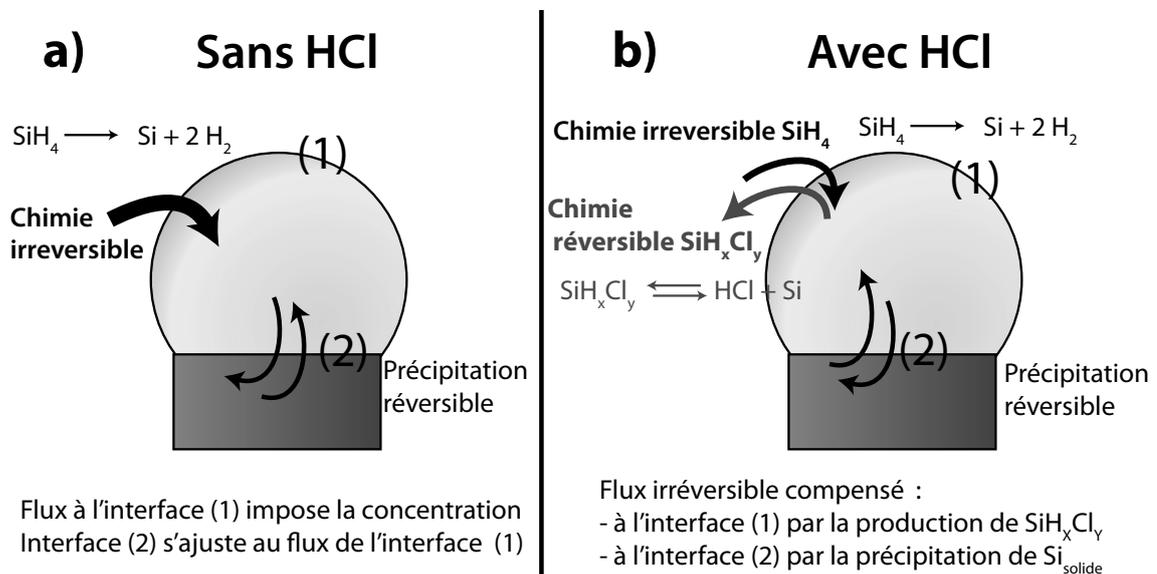
Cette dernière observation n'est pas prédite par notre modèle et elle amène la question suivante. Dans quelle mesure les instabilités de croissance peuvent-elles réduire la vitesse de croissance globale ?

En l'absence d'observation in-situ, il n'est pas possible de déterminer le rôle précis des instabilités de croissance sur la diminution de la vitesse moyenne de croissance. La question reste donc ici sans réponse et le modèle proposé par Boles et al.[123] est une solution plausible parmi d'autres[122].

### b. Aspect thermodynamique

La formation de trous dans le substrat, "etch pits" figure 4.14 (p.124), lors du recuit sous HCl indique la formation possible de chlorosilanes à partir du silicium, lorsque ce dernier est sous la forme d'un mélange AuSi liquide.

Par rapport à la représentation cinétique classique (décomposition irréversible de  $\text{SiH}_4$ ), la présence de HCl permet d'extraire du silicium du catalyseur. La présence de ces deux flux opposés permet "d'équilibrer" la composition de la phase gaz avec celle du catalyseur liquide.



**FIGURE 4.29** – Chimie irréversible et réversible à l'interface liquide-gaz. Effet stabilisant de HCl.

En l'absence de HCl, figure 4.29.a, le flux de silicium est imposé par l'interface (1). L'interface (2), incorporation réversible, s'adapte à ce flux. Une fluctuation à l'interface (1) doit donc être compensée par une variation de la vitesse de précipitation à l'interface (2).

6. L'évaluation de cette vitesse par Boles et al. est réalisée un peu rapidement, sur la base d'un unique temps de dépôt.

En présence de HCl, figure 4.29.b, il est maintenant possible d'extraire du silicium de la goutte liquide dans la phase gaz. On a donc deux réactions chimiques opposées, l'une irréversible (décomposition  $\text{SiH}_4$ ) et l'autre réversible (formation de chlorosilane,  $\text{SiH}_x\text{Cl}_y$ ).

En notant  $J_{\text{SiH}_4}$  le flux de silicium issu de la décomposition irréversible de  $\text{SiH}_4$ ,  $J_{\text{HCl}}$  le flux extrait par la formation de chlorosilane et  $J_2$  le flux extrait par précipitation à l'interface liquide-solide (2) on a :

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Si}]_l}{dt} &= J_{\text{SiH}_4} - J_{\text{HCl}} - J_2 \\ &= J_{\text{SiH}_4} - (B_{\text{HCl}} \cdot [\text{Si}]_l) - (B_2 \cdot ([\text{Si}]_l - [\text{Si}]_{l \text{ eq}})) \\ \frac{d[\text{Si}]_l}{dt} + [\text{Si}]_l \cdot (B_{\text{HCl}} + B_2) &= J_{\text{SiH}_4} + B_2 \cdot [\text{Si}]_{l \text{ eq}}\end{aligned}$$

Les deux termes  $B_{\text{HCl}}$  et  $B_2$  sont supérieurs à 0 (flux sortants). Ils contribuent donc à la stabilisation du système, avec une solution de l'équation différentielle de type  $A \cdot \exp(-\alpha t)$  avec  $\alpha > 0$ .

La présence de HCl apporte donc une nouvelle "boucle de rétroaction négative" à l'interface gaz-liquide, dont l'effet s'ajoute à la première boucle de rétroaction à l'interface liquide-solide. Une fluctuation de  $J_{\text{SiH}_4}$ , ou n'importe quelle variation de la concentration en silicium de la goutte, sera donc mieux amortie en présence de HCl.

Cette différence de chimie, réversible pour les chlorosilanes et irréversible pour le silane, est importante pour la modélisation du flux de silicium à l'interface liquide-gaz. En particulier, il est possible de considérer un équilibre thermodynamique entre le catalyseur et la phase gaz lorsque la croissance est réalisée directement à partir de chlorosilane.

*Remarque : cette particularité de la croissance à partir des chlorosilanes est à l'origine de l'appellation 'thermodynamique' de cet effet de HCl à l'interface gaz-liquide. Le terme thermodynamique n'est ici pas vraiment approprié, car la description du flux à l'interface gaz-liquide (1) reste cinétique (décomposition irréversible de  $\text{SiH}_4$ ). Cependant cette appellation permet de bien faire la différence avec les autres effets de HCl (passivation de surface et diffusion d'or).*

### c. Stabilisation externe et interne du mécanisme de croissance

Le rôle de HCl est celui d'un agent stabilisant de la croissance de fils.

Sa présence ne change pas la vitesse de croissance, au moins pour les fils de diamètre important ( $d > 200$  nm), mais elle permet de faire pousser des fils de diamètre plus petit ( $d \sim 20$  nm) sans changer la pression partielle de  $\text{SiH}_4$  ou la température du réacteur.

Deux approches ont été développées pour interpréter l'action de HCl sur la croissance des fils :

- une approche "thermodynamique", dans laquelle HCl fournit une boucle de rétroaction supplémentaire qui stabilise la concentration en silicium du mélange liquide.

(figure 4.29 p.139)

- une approche "cinétique" dans laquelle HCl bloque la diffusion de l'or sur la surface de silicium.

L'approche cinétique a été réalisée en deux temps :

1. La diffusion de surface est d'abord reliée au diamètre moyen des fils observés (figure 4.18 p.128)
2. Puis son action est explicitée sur les substrats de type colloïde ou film d'or démouillé (figure 4.27 p.138)

L'approche "cinétique" met en avant l'effet de l'environnement sur des paramètres aussi basiques que le diamètre de stabilité des fils.

Lors de l'étude de la stabilité de la croissance des fils, il est donc important de considérer toutes les interactions : celles qui affectent l'état du catalyseur, et celles externes au rôle du catalyseur, comme la diffusion de surface.

Cette influence de l'environnement sur les propriétés quantifiables de la croissance des fils, est appelée ici "**déstabilisation externe**". Ce type déstabilisation n'est ni relié à l'état du catalyseur (température, pression partielle, sursaturation) ni au fonctionnement interne du mécanisme de croissance VLS (flux de matière entre les trois phases).

A l'inverse, les phénomènes affectant la nature du catalyseur ou les flux de matière aux interfaces liquide-gaz ou solide-liquide sont dits de type "**interne**".

#### *d. Conclusion sur le rôle de HCl*

On peut alors résumer cette étude des effets de HCl sur la croissance des fils par le double rôle de HCl dans la stabilisation du catalyseur :

- **stabilisation interne** au mécanisme VLS (boucle de rétroaction et production de chlorosilanes)
- **stabilisation externe** au mécanisme VLS (blocage de diffusion de l'or sur la surface)

---

## 4.4. Déstabilisation interne du catalyseur : effet de l'Aluminium

La conclusion de la partie précédente met en évidence deux voies possibles pour stabiliser ou déstabiliser la croissance : en jouant directement sur la nature du catalyseur et les interfaces (type "interne") ou par l'interaction de l'environnement sur le catalyseur (type "externe").

La nature du catalyseur et son interaction avec le silicium sont le coeur du mécanisme de croissance VLS. Une manière très simple de stabiliser/déstabiliser la croissance est de changer directement la nature chimique du catalyseur (action "interne").

Pour cela, il est nécessaire de trouver un élément miscible avec l'or, catalyseur principal, et de l'introduire pendant la croissance dans le réacteur. De cette manière on change directement la composition chimique du catalyseur.

On propose ici d'étudier les effets de l'aluminium comme élément déstabilisant de la croissance des fils à base de catalyseur d'or.

## 4.4.1 Interaction de l'aluminium avec le silicium et l'or

## a. Croissance de fils de silicium

L'aluminium présente le même type de diagramme binaire avec le Si que le catalyseur Au classique, figure 4.30

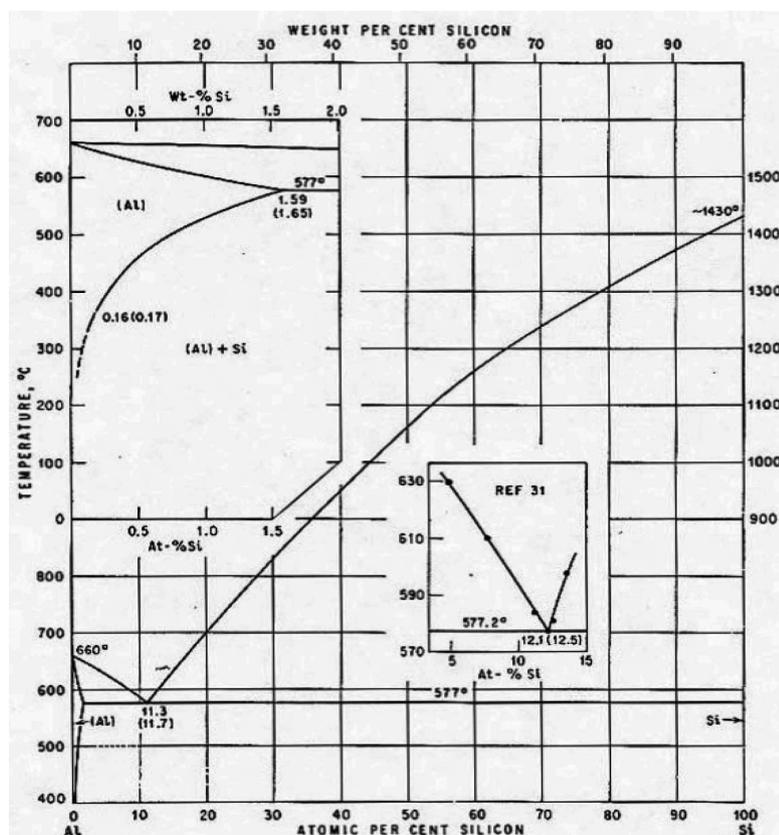


FIGURE 4.30 – Diagramme binaire Aluminium-Silicium, extrait de [124].

On retrouve deux phases solides non-miscibles, dont une phase de Si pure. Il existe un point eutectique (577°C, 12.2% Si atomique), majoritairement constitué d'aluminium. La température de l'eutectique AlSi est plus haute que celle de AuSi (363°C).

Ce type de diagramme binaire se prête bien à la croissance de fils de Si. La croissance de fils de Si catalysés par Al a d'abord été montrée par MBE par Wang et al.[29]. Elle a ensuite été étendue à la CVD en utilisant une pression de silane importante par Ke et al.[125] ( $P_{\text{SiH}_4} = 6$  torr, dans  $\text{H}_2$ ), puis à basse pression de silane par Wacaser et al.[126] ( $P_{\text{SiH}_4} = 0.2$  torr, silane pur).

La température optimale de croissance pour les fils catalysés par Al à partir de  $\text{SiH}_4$  semble être vers 490°C-550°C [125, 126]. Cette gamme de température est en dessous de la température de l'eutectique macroscopique (577°C), ce qui suggère un mode de croissance avec un catalyseur solide de type Vapeur-Solide-Solide (VSS).

*Remarque : Wacaser et al.[126] mesurent aussi la concentration en aluminium des fils de silicium obtenus. Ils observent alors un dopage électrique de type P (après un recuit d'activation), cohérent avec la structure électronique de l'aluminium.*

*Les fils obtenus à partir de catalyseur aluminium comportent donc des éléments métalliques à*

*l'intérieur du volume du fil.*

*b. Mélange binaire Al-Au*

Le diagramme binaire de l'or et de l'aluminium est complexe, figure 4.31.

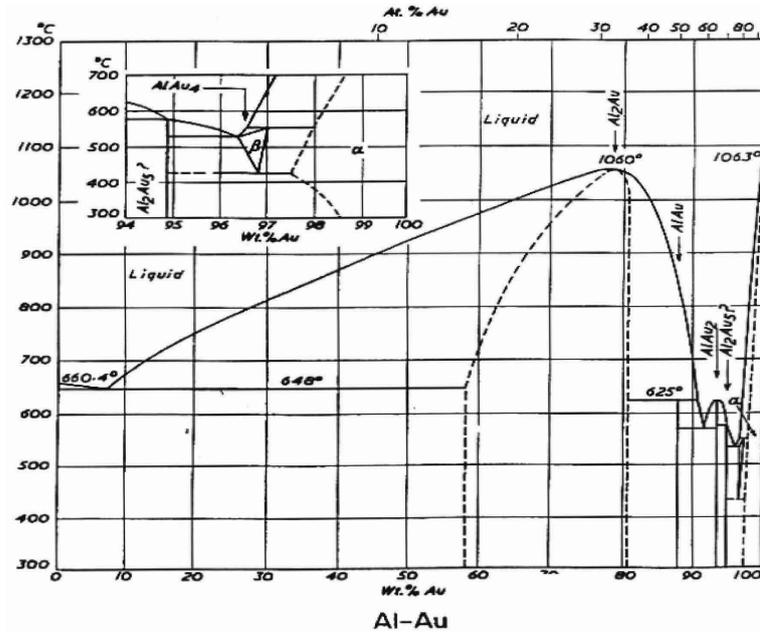


FIGURE 4.31 – Diagramme binaire Aluminium-Or, extrait de [124].

On remarque de nombreux composés définis, en particulier dans la région riche en or (type  $AlAu_4$ ). Un eutectique peut aussi être trouvé dans cette région (  $550^\circ C$ , 96 – 97% at Au).

*c. Mélange ternaire Al-Au-Si*

Les trois diagrammes binaires présentent un point eutectique. Il est donc fort probable que ce comportement se retrouve dans le mélange ternaire.

Hoch et al.[127] proposent une évaluation du diagramme Al-Au-Si en se basant sur des considérations thermodynamiques. De manière (très) simplificatrice, on peut résumer l'effet de Al dans Au-Si par une augmentation de la température de l'eutectique.

L'augmentation de la température de l'eutectique peut être significative. La température de l'eutectique du mélange<sup>7</sup> atteint même des valeurs supérieures aux eutectiques des diagrammes binaires simples, Au-Si et Al-Si.

7. La température de l'eutectique ainsi définie est celle des pseudo-diagrammes binaires,  $Al_xAu_y - Si$ .

Mélange	T°C eutectique	x <sub>Si</sub> atomique	Référence
Au-Si	363°C	19 %	[124]
Al-Si	577°C	12.2 %	[124, 29]
AlAu <sub>2</sub> – Si	~490°C	11.3%	[127]
Al <sub>2</sub> Au – Si	~920°C	17.5%	[127]

**TABLE 4.2** – Température et composition des eutectiques des diagrammes et pseudo-diagrammes binaires des composés AlAu avec le silicium.

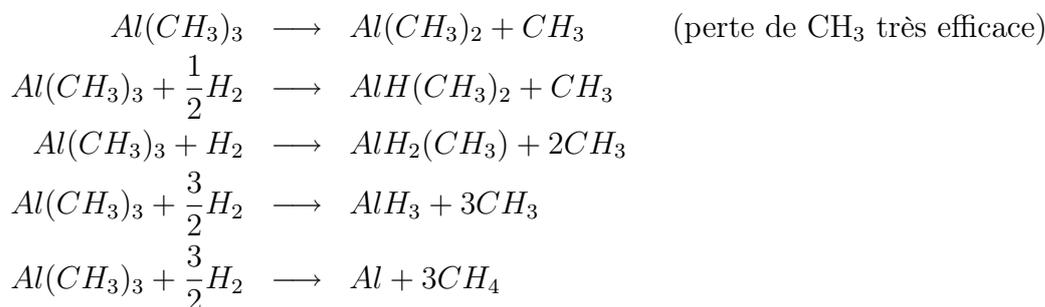
Cette augmentation de la température de l'eutectique en présence d'aluminium est utilisée par Wen et al.[61] pour la réalisation de jonctions abruptes Si/Ge. La température de l'eutectique (Al,Au) étant plus haute, il est possible de réaliser la croissance des fils en mode VSS (catalyseur solide) sur une plage de température pour laquelle un catalyseur AuSi standard est dans le mode VLS (catalyseur liquide). Wen et al. montrent alors que le mode de croissance VSS permet de réduire l'épaisseur de l'interface Si/Ge à quelques couches atomiques. Les résultats de Wen et al.[61] utilisent des catalyseurs (Al,Au) préparés avant la croissance. La composition du catalyseur (Al,Au) ne varie donc pas pendant l'étape de dépôt.

On propose ici d'étudier l'influence des variations de composition chimique du catalyseur (mélange (Al,Au) ) pendant la croissance du fil. L'aluminium est pour cela apporté par la phase gaz, comme le silane. La partie suivante détaille le précurseur gazeux de l'aluminium choisi.

#### *d. Précurseur CVD de l'aluminium : TriMéthylAluminium (TMA)*

Le TriMéthylAluminium  $Al(CH_3)_3$ , TMA, est un précurseur CVD classique de l'aluminium. Il est le plus souvent utilisé pour le dopage in-situ (type P) de SiC[128]. Le TMA est un précurseur largement répandu mais sa fiche de sécurité est édifiante<sup>8</sup>.

Forsberg et al.[128] confirment cette réactivité importante pour le dopage du SiC, Carlsson et al. étudient la stabilité du TMA dans une atmosphère de H<sub>2</sub>[129] et S.Rhee[130] propose une revue de la chimie des précurseurs organométalliques de l'aluminium pour les dépôts CVD.



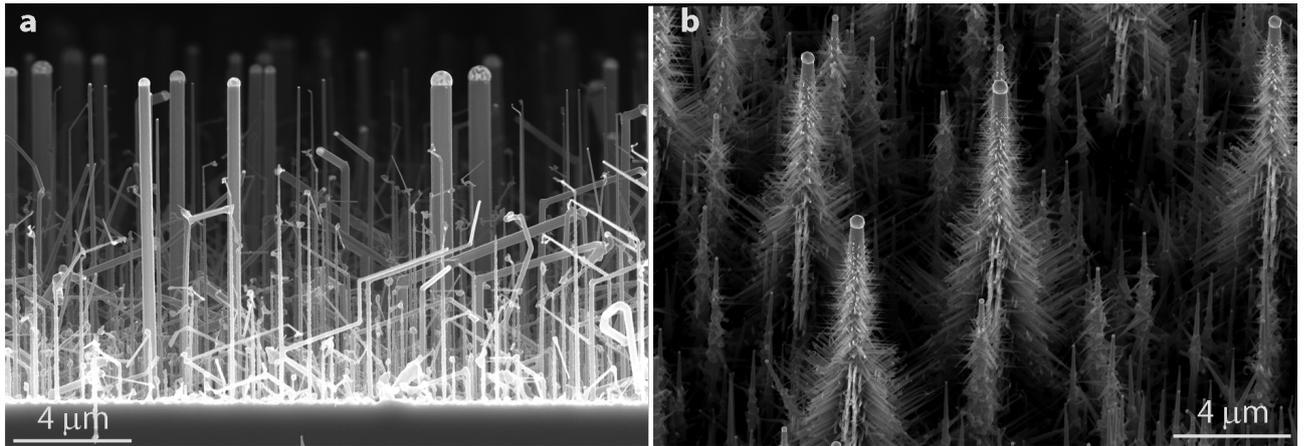
Le TMA commence à se décomposer dès 100°C en perdant des groupes méthyles (CH<sub>3</sub>). Ces réactifs intermédiaires évoluent ensuite vers la formation d'hydrures AlH<sub>x</sub> et d'aluminium

8. Sigma-Aldrich : Pyrophoric (USA) Highly Flammable (EU). Corrosive. Reacts violently with water. Spontaneously flammable in air. Causes burns. [...]

atomique. Le calcul de la composition à l'équilibre thermodynamique donne une majorité d'hydrures d'aluminium ( $AlH_x$ ) dans la plage de température utilisée classiquement lors des dépôts (600-800°C).

#### 4.4.2 Effet de l'alliage Al-Au

On utilise pour cette série d'expériences un substrat de Si[111] sur lequel est déposé un film d'or de 2nm. Ce type de substrat permet d'obtenir un large éventail de tailles de catalyseurs et maximise les possibilités de croissance.



**FIGURE 4.32** – Effet de l'ajout du TMA sur la croissance des fils à partir de  $SiH_4$ . [a] Croissance de référence sans TMA (650°C,  $SiH_4$  20 sccm,  $H_2$  3700 sccm, 20 mbar) sur Si[111]+2 nm Au. [b] Résultat avec le même procédé de dépôt en présence de TMA,  $P_{TMA} = 4.3 \times 10^{-5}$  mbar ( $P_{TMA}/P_{Si} = 4.1 \times 10^{-4}$ ). Extrait de Oehler et al.[131].

##### *a. Etude des branches de diamètre supérieur à 15 nm*

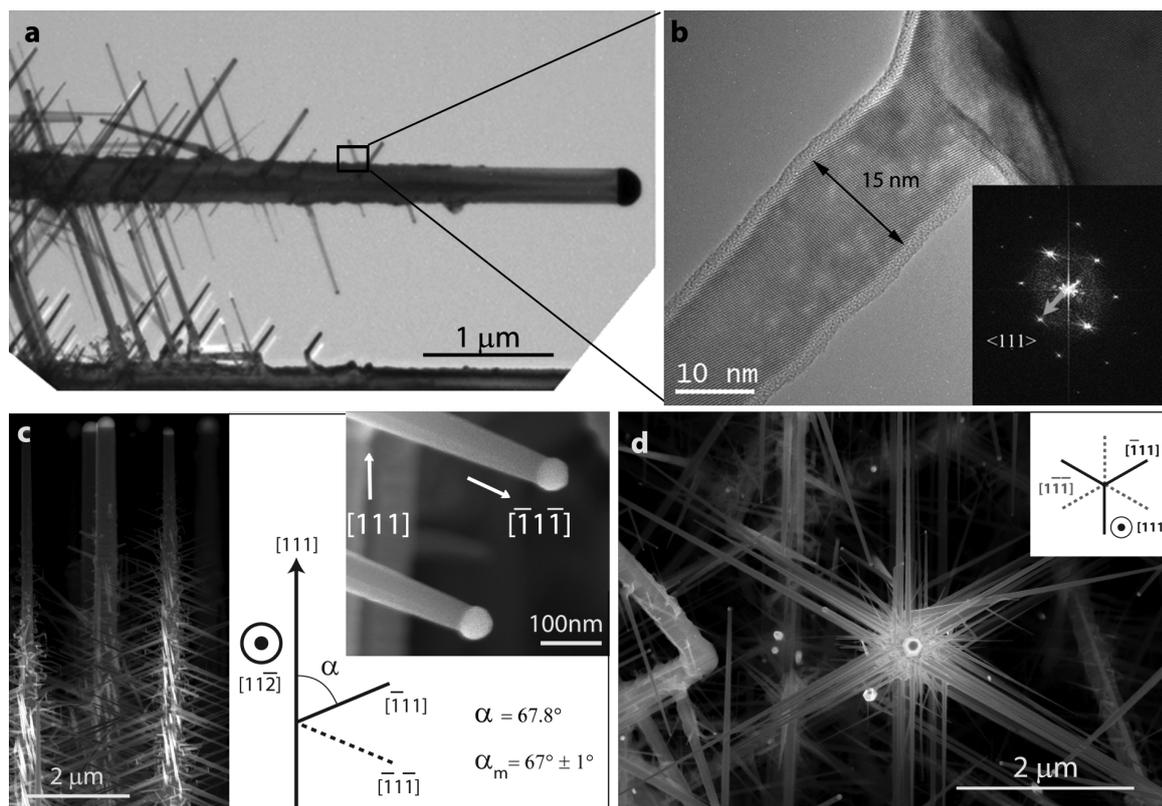
La figure 4.32 présente le résultat de la croissance à partir de  $SiH_4$ , en présence et en absence du TMA<sup>9</sup>. On observe donc la formation de structures "branchées", présentant un "tronc" principal sur lequel poussent d'autres fils, les "branches".

La croissance des "branches" se fait dans des directions précises. La figure 4.33 (p.146) détaille les directions de croissance des branches de diamètre supérieur à 15nm. L'analyse des images TEM et SEM montrent que les branches sont constituées de silicium et qu'elles poussent dans toutes les directions de type  $\langle 111 \rangle$ . Par rapport à la direction de croissance du tronc, définie par  $[+1, +1, +1]$  ou  $[1, 1, 1]$ , on a donc :

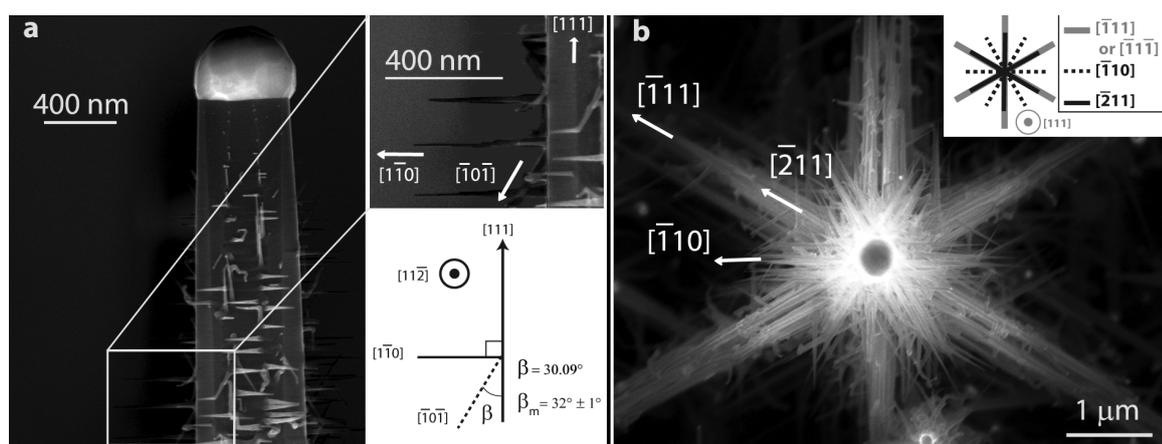
- trois directions de branches pointant vers le haut  $\{[\bar{1}, 1, 1]; [1, \bar{1}, 1]; [1, 1, \bar{1}]\}$
- trois directions de branches pointant vers le bas  $\{[\bar{1}, \bar{1}, 1]; [1, \bar{1}, \bar{1}]; [\bar{1}, 1, \bar{1}]\}$

L'observation SEM à la verticale montre une forme en étoile à 6 branches, dont les directions pointent alternativement vers le haut et vers le bas. On retrouve donc l'axe  $\bar{3}$  de la direction

9. Le TMA est un précurseur liquide, le "flux" de TMA n'est donc pas une mesure appropriée. On indique donc sa pression partielle,  $P_{TMA}$ .



**FIGURE 4.33** – Détail de la structure des branches ( $d > 15$  nm). [a][b] Images TEM basse et haute résolution montrant la cristallinité et l'épitaxie des "branches" sur le "tronc". [c] et [d] Images SEM de profil et à la verticale. Mesure des angles entre le tronc et les branches, détermination des directions de croissance des branches de petit diamètre. Extrait de Oehler et al.[131]



**FIGURE 4.34** – Détail de la structure des branches ( $d < 15$  nm). [a] Image SEM de profils, "branches" perpendiculaires au "tronc". [b] Image SEM à la verticale : observation d'une étoile à 12 branches. Extrait de Oehler et al.[131].

$\langle 111 \rangle$  du silicium cubique, symétrie  $Fd\bar{3}m$ .

L'interface "tronc"/"branche" est donc de bonne qualité et les branches poussent en épitaxie par rapport au "tronc" de silicium.

Ces observations, ajoutées à la présence d'un catalyseur à l'extrémité de certaines branches, indiquent que ces dernières sont des fils de silicium "classiques", avec la même structure cristalline et les mêmes directions de croissance que les fils obtenus sans TMA.

#### *b. Etude des branches de diamètre inférieur à 15 nm*

Dans la région proche du catalyseur principal (haut du "tronc"), on observe la présence de branches de petit diamètre ( $d < 15$  nm). La figure 4.33 (p.146) détaille les directions de croissance de ces fils de petit diamètre.

On observe, figure 4.33.[a], que la croissance des branches de petit diamètre est perpendiculaire à la direction  $[1, 1, 1]$ . Cette orientation n'est pas compatible avec les directions de croissance de type  $\langle 111 \rangle$ .

Les travaux de Wu et al.[132] indiquent que la croissance des fils de petit diamètre ( $d < 10 - 20$ nm) se fait préférentiellement dans les directions  $\langle 112 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . L'observation détaillée des angles formés par les branches et le tronc, figure 4.33, montre que les directions de croissance des branches de petit diamètre sont compatibles avec les orientations  $\langle 112 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ .

En utilisant l'élément de symétrie  $\bar{3}$  de la direction  $[1, 1, 1]$  pour simplifier la notation, deux types d'orientations sont observés :

- $[1, \bar{1}, 0]$  et équivalentes (entre les directions  $[1, 1, \bar{1}]$  sur la vue verticale)
- $[1, 1, \bar{2}]$  et équivalentes (superposées aux directions  $[1, 1, \bar{1}]$  sur la vue verticale)

Cette géométrie se caractérise par la présence d'une étoile à 12 branches (directions  $[1, \bar{1}, 0]$  et  $[1, 1, \bar{2}]$ ) sur les images SEM en vue verticale, figure 4.34[b]. Une branche sur deux de cette étoile se superpose à l'étoile à 6 branches (directions  $[\bar{1}, 1, 1]$  et  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$ ) observée pour les branches de plus gros diamètre.

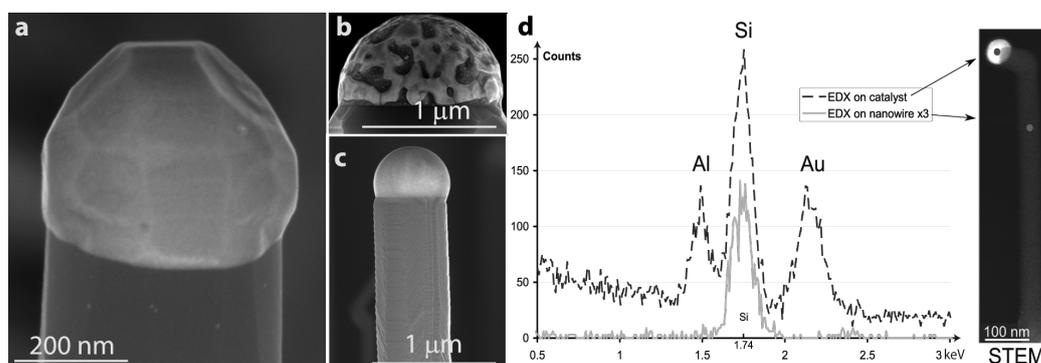
La croissance des fils, gros diamètre ( $d > 20$  nm) et petit diamètre ( $d < 20$  nm), obtenus à partir de  $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$  est donc comparable à la croissance des fils standards, obtenus à partir de  $\text{SiH}_4$  seul.

#### *c. Composition du catalyseur*

Si les paragraphes précédents montrent que les branches se développent de manière similaire à des fils de silicium classiques, l'existence de ces branches par rapport aux croissances de référence (figure 4.32) indique une modification certaine de l'un des paramètres de croissance.

La figure 4.35 (p.148) étudie la forme et la composition des catalyseurs en présence de TMA. Cette dernière est caractérisée par l'apparition de facettes, jusqu'alors jamais observées après croissance sur les catalyseurs AuSi usuels.

Cette analyse est confirmée par les mesures en sonde locale STEM-EDX sur les catalyseurs. On mesure alors la présence d'aluminium dans le catalyseur à hauteur de  $7\% \pm 5$ . En l'absence de référence in-situ pour la mesure STEM-EDX, l'incertitude de mesure est importante mais la



**FIGURE 4.35** – Analyse des catalyseurs. [a] Catalyseur facetté obtenu en présence de TMA. [b] et [c] Catalyseurs usuellement observés (sans facette) en l'absence de TMA. [d] Analyse STEM-EDX localisée de la surface d'une branche et d'un catalyseur. Extrait de Oehler et al.[131].

présence de l'aluminium est toujours détectable. La teneur en aluminium est donc de quelques pourcents au minimum.

Aucun signal d'aluminium n'a été détecté sur la surface des fils par cette méthode.

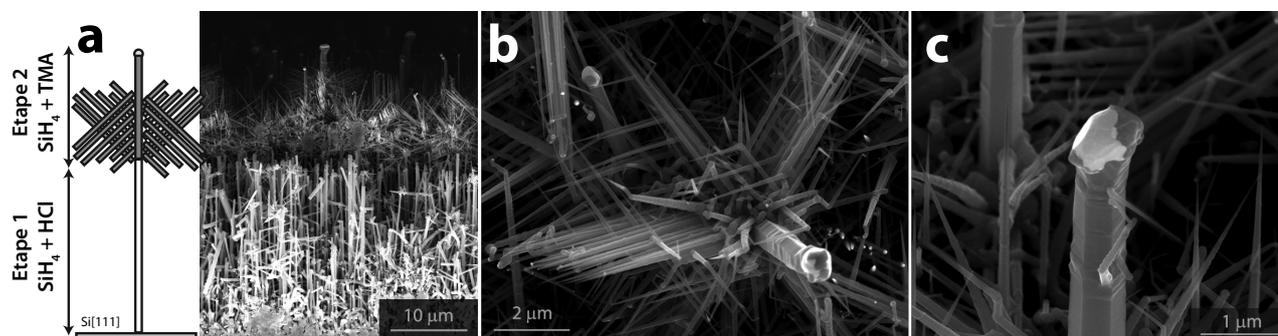
On peut donc conclure que l'aluminium se concentre principalement dans le catalyseur des fils et des branches. Du fait de la forte incertitude des mesures, il n'est pas possible de conclure sur une variation possible de la concentration en aluminium entre les catalyseurs.

#### *d. Croissance en deux étapes à partir de film d'or*

De la même manière qu'en 4.3.3 (p. 134), on peut initier la croissance des fils avec  $\text{SiH}_4$  (étape 1) avant d'introduire ensemble  $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$  (étape 2).

Cette méthode permet de commencer la croissance avec un catalyseur standard et visualiser clairement l'effet introduit par la présence du TMA, en dehors de toutes influences du substrat ou d'un régime d'incubation.

On choisit ici de réaliser la première étape de croissance avec  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  afin d'obtenir un croissance stable et des fils bien droits, cf. parties 4.2 et 4.3.



**FIGURE 4.36** – Croissance en deux étapes réalisée sur  $\text{Si}[111] + 2\text{nm Au}$ . Etape 1 " $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ " ( $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  50 sccm,  $\text{HCl}$  100 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm, 20 mbar, 20 min). Etape 2 " $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ " ( $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4$  20 sccm,  $\text{H}_2$  3700 sccm,  $P_{\text{TMA}} = 4.3 \times 10^{-5}$  mbar, 20 mbar, 20 min). [a] Schéma de la structure et visualisation des deux segments. [b] et [c] Images de la partie supérieure ( $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ ).

Les observations SEM, figure 4.36, révèlent le même genre de structures branchées pour les croissances en deux étapes que celles observées lors de la croissance directe à partir de film d'or (figure 4.32).

##### *e. Croissance en deux étapes à partir de colloïdes de 100 nm*

L'utilisation du mélange  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  lors de la première étape permet de réaliser la croissance à partir de colloïdes de 100nm (cf. figure 4.24 p.133). On dispose alors d'un ensemble de fils calibrés en diamètre. La densité de catalyseur est alors beaucoup plus faible, ce qui permet l'étude de fils isolés.

La figure 4.37 (p.150) présente le résultat de la croissance. De la même manière qu'avec une couche d'or démouillée (figure 4.36), les deux segments de croissance sont bien visibles, figure 4.37[a]. On a donc un "tronc" lisse, issu de la croissance  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  et une croissance de branches à l'étape  $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ .

L'agencement des branches est parfois comparable à la géométrie observée précédemment, 4.37[b]. Cependant, pour la grande majorité des fils, la croissance des branches s'apparente plutôt à une "explosion" finale. Le fil prend alors l'aspect d'un "feu d'artifice" ou d'un "palmier"<sup>10</sup>, figures 4.37[c][d][e].

Lors de l'arrêt de HCl, la croissance des branches se superpose à la transformation du catalyseur en un bulbe de Si (étudiée lors de la partie précédente, p.134), figure 4.37[c] et 4.37[d] (flèches). On obtient donc deux types de fils : terminés par un "bulbe" de Si ou par un segment "branché" plus ou moins anarchique.

Les observations TEM des "branches" montrent un grand nombre de défauts cristallins, figure 4.37[e] et 4.37[f]. Elles ne permettent ni de déterminer les directions de croissance des branches, ni de conclure sur l'épitaxie de ces dernières par rapport à la surface.

### 4.4.3 Interprétation : déstabilisation interne par fragmentation

#### *a. Effets de l'aluminium sur le diamètre limite de croissance*

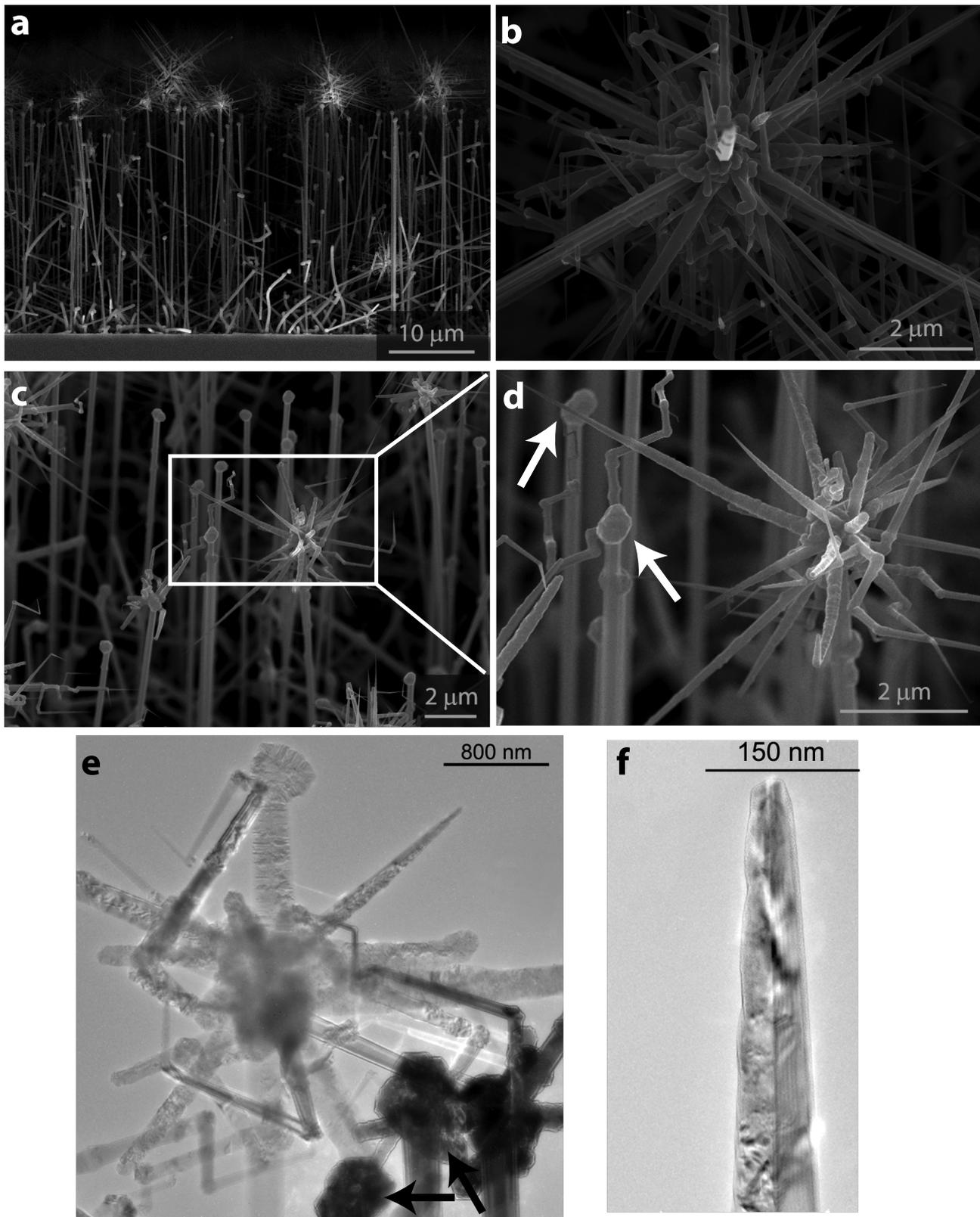
De façon évidente, le premier effet de l'aluminium est la création de branches (figures 4.32 à 4.37).

Cependant on peut remarquer que le diamètre des petites branches est très faible ( $d < 15\text{nm}$ ), figure 4.34. Cependant les conditions de croissance, température ( $650^\circ\text{C}$ ) et pression partielle de silane, sont comparables à celles utilisées dans l'étude des effets de HCl, partie 4.2.

D'après les résultats de la partie 4.3.2, le diamètre minimum observé à  $650^\circ\text{C}$  à partir du  $\text{SiH}_4$  est de 20nm, même en présence de HCl. La croissance de ces branches de petit diamètre est donc un autre effet caractéristique de la présence du TMA.

---

10. Cette divergence n'a pu être tranchée, malgré de nombreuses enquêtes d'opinion publique.



**FIGURE 4.37** – Croissance en deux étapes réalisée à partir de colloïdes de 100nm sur Si[111]. La séquence de dépôt est identique à la figure 4.36, étape 1 " $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ ", étape 2 " $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ ". [a] Vue en coupe de la structure. [b] Vue verticale d'un agencement organisé de branches. [c] et [d] Croissance anarchique de branches et terminaison en bulbe de Si (flèche). [e] et [f] Images TEM du sommet des fils et des bulbes de Si.

L'ajout du TMA dans le mélange réactionnel permet plusieurs choses :

- une **réduction du diamètre limite de croissance**, en dessous de toutes les valeurs observées précédemment à 650°C (pour l'ensemble des flux de SiH<sub>4</sub> et de HCl accessibles expérimentalement)
- une **stabilisation de la croissance**, suffisante pour que ces fils de petit diamètre puissent pousser sur des longueurs de 500 nm environ.
- **l'apparition des branches**

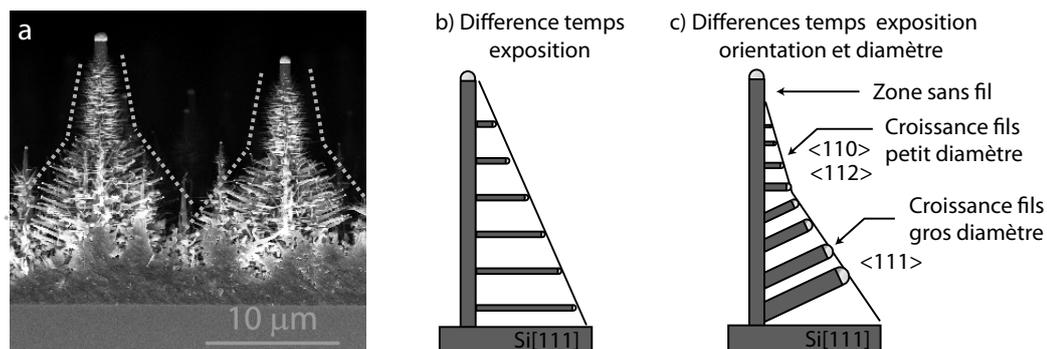
Cette modification importante des paramètres de la croissance peut être liée à un effet "interne" du TMA sur la croissance des fils, qui affecte directement le catalyseur et/ou les flux de silicium à sa surface.

A partir des résultats de l'analyse en composition chimique, figure 4.35, on peut faire l'hypothèse que les changements observés en présence du TMA sont dus à la formation d'un alliage ternaire AuAl-Si dans le catalyseur.

#### *b. Orientation et vitesse de croissance*

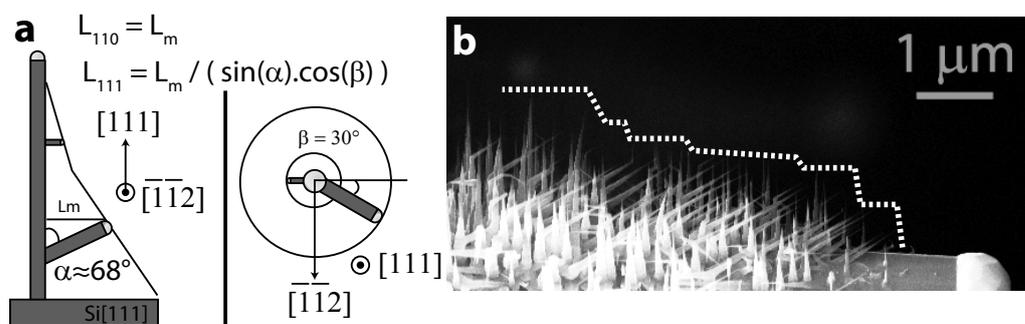
Les croissances des branches et du tronc sont réalisées ici en une seule étape. Les deux étapes classiques, diffusion des catalyseurs et croissance[70, 117], se déroulent donc simultanément.

Les branches inférieures poussent alors plus longtemps que les branches supérieures. Cet argument est en partie à l'origine de la forme en "sapin" des structures, visible à la figure 4.32 (p.145).



**FIGURE 4.38** – Influence du temps d'exposition et du diamètre des branches.[a] Observation SEM. [b] Modèle simple basé sur les différences de temps d'exposition. [c] Prise en compte des variations en diamètre et en orientation.

On observe cependant une rupture dans la variation en longueur à la figure 4.38, lors du changement de direction de croissance, entre les zones d'orientation  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Il est alors tentant d'évaluer la vitesse de croissance des branches selon leur orientation.



**FIGURE 4.39** – Tentative d'évaluation de la vitesse de croissance de branches.[a] Corrections géométriques. [b] Fil sans catalyseur et évaluation de la longueur des branches

La figure 4.39[a] présente les corrections géométriques à prendre en compte lors de l'évaluation de la longueur des branches. Le calcul de la vitesse nécessite aussi d'évaluer le temps de croissance de chaque branche. On se heurte alors rapidement au problème exposé à la figure 4.39[b].

Toutes les petites branches présentent une forme conique dans laquelle le catalyseur n'est pas forcément observé. L'arrêt de la croissance ne correspond donc pas obligatoirement à l'arrêt du dépôt, mais il peut être dû à la disparition du catalyseur. On peut donc associer une longueur à chaque branche mais le temps de croissance correspondant est très incertain.

La variation de la longueur est globalement croissante et les fils les plus longs se trouvent le plus loin du catalyseur principal. Cependant cette variation n'est que "croissante par morceau". Une variation linéaire moyenne, qui permettrait l'évaluation de la vitesse de croissance, n'est pas évidente (4.39[b]).

Ce problème est récurrent sur toutes les zones de la structure en branches. La longueur des branches est donc déterminée en même temps par la durée du temps d'exposition au  $\text{SiH}_4$  et la disparition des catalyseurs.

Dans ces conditions, il n'est pas possible de conclure de manière certaine sur la variation de la vitesse de croissance selon l'orientation ou le diamètre des branches.

### c. Fragmentation

La présence des branches semble indiquer en même temps deux phénomènes contradictoires. La diffusion de surface semble être efficace et permet de former les catalyseurs des branches à partir du catalyseur principal.

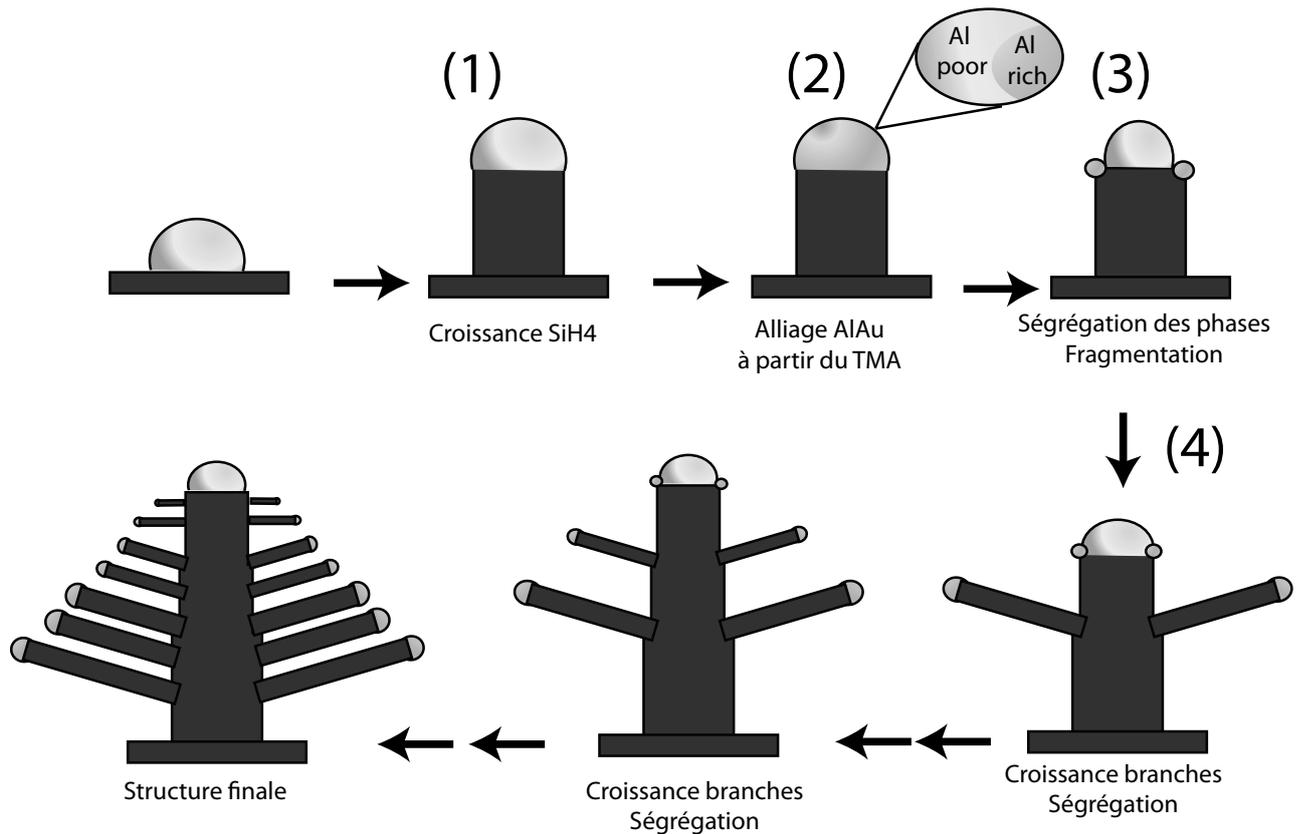
La croissance des petites branches est relativement stable sur des longueurs proches du micron. Les résultats des parties 4.2 et 4.3 montrent alors que cette stabilité n'est possible (à  $650^\circ\text{C}$ ) que si la diffusion de surface est bloquée.

On peut essayer de lever cette contradiction en étudiant le processus de création des catalyseurs en présence de TMA.

L'observation détaillée du résultat des croissances en une étape (directement  $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ , figures 4.32, 4.33, 4.34) montre que les branches supérieures sont beaucoup plus fines que les branches inférieures (branches du bas, diamètre  $\sim 200 \text{ nm}$ , branches du haut, diamètre  $\sim 10 \text{ nm}$ )

Cette variation en diamètre, dans un rapport de plus de 20 fois, est inattendue. On peut

alors proposer le modèle suivant, figure 4.40.



**FIGURE 4.40** – Modèle proposé pour la croissance de structure en branches à partir de catalyseurs d'or exposés à  $\text{SiH}_4 + \text{TMA}$ .

On décompose ici de manière virtuelle les actions du TMA et de  $\text{SiH}_4$  en plusieurs étapes :

1.  $\text{SiH}_4$  initie la croissance des fils et transforme le catalyseur d'or en une goutte liquide, à la composition proche de l'eutectique
2. la décomposition du TMA apporte de l'aluminium dans le catalyseur, qui se transforme en un mélange ternaire AlAu-Si
3. le mélange ternaire du catalyseur se sépare en deux phases sous l'effet de l'apport continu en TMA. On peut faire l'hypothèse d'une phase riche et d'une phase pauvre en aluminium.
4. la croissance d'une branche commence à partir du tronc avec ce nouveau catalyseur

On peut imaginer que la séparation de phase ne s'effectue qu'à partir d'une certaine concentration critique en aluminium. Le volume du catalyseur principal se réduisant à la formation de chaque nouvelle branche, le volume de la phase ségrégée diminue lui aussi entre chaque départ de branches.

Ce modèle permet donc d'expliquer la présence de branches de large diamètre à la base du tronc et de faible diamètre sur la partie supérieure.

En particulier, la formation des branches n'est pas due à une diffusion de surface importante qui formerait de gros catalyseurs mais à la ségrégation d'une fraction du catalyseur principal en une seule fois.

Il est alors possible que la diffusion de surface du mélange AlAu soit moins rapide que celle de Au seul, ce qui permet la croissance des branches de petit diamètre.

*d. Régime temporaire et stabilité*

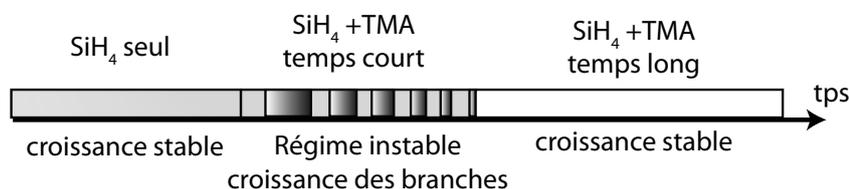
Le modèle de croissance présenté au paragraphe précédent souffre cependant d'un problème de stabilité.

Pour les temps de dépôt longs, le modèle précédent prédit la formation de branches de plus en plus petites. La croissance de branche n'est cependant plus observée en dessous d'un certain rayon de goutte, malgré l'apport continu en aluminium et en silane.

On peut alors considérer que la croissance des branches n'est possible qu'au dessus d'un certain rayon. Les branches sont alors remplacées par de petits clusters "AlAu", qui se ségrègent sans donner de branches.

La taille de ces clusters est alors très petite (quelques nanomètres) par rapport au catalyseur principal (figure 4.34[a]). Le volume de ce dernier peut alors être considéré constant et la croissance du tronc se poursuit.

Il existe donc un régime instable, durant lequel les branches sont créées, suivi d'un régime stable durant lequel la croissance du tronc se poursuit sans heurt.



**FIGURE 4.41** – Régimes stable et instable de la croissance en présence de TMA. La fragmentation du catalyseur principal et la croissance des branches associée se déroule dans le régime instable.

Suivant la taille des catalyseurs d'or utilisés initialement, ce régime temporaire peut mettre un terme à la croissance du fil. Les "gros" catalyseurs, issus d'un film d'or démouillé (figure 4.36), survivent à ce régime instable de fragmentation. On obtient alors une forme en "sapin" ( $d \sim 500 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ). Les "petits" catalyseurs, colloïdes de 100 nm (figure 4.37) se fragmentent sans qu'il reste un catalyseur principal. On obtient alors une forme en "palmier" ou en "feu d'artifice" ( $d \sim 200 \text{ nm}$ ).

#### 4.4.4 Conclusion sur les rôles de l'aluminium dans le catalyseur

L'introduction d'aluminium dans un catalyseur Au-Si suscite d'abord un régime instable durant lequel le catalyseur se fragmente. Si le catalyseur initial est assez gros, les fragments se font de plus en plus petits et on arrive de nouveau dans un autre régime de croissance stable.

Dans le régime de fragmentation, l'aluminium joue un rôle de **déstabilisation interne** par rapport au catalyseur principal.

Les nouveaux catalyseurs formés par fragmentation sont un mélange ternaire de AlAuSi. Cet alliage permet la croissance de fils jusqu'à des très petits diamètres ( $\sim 10 \text{ nm}$ ). Ce type de fil est impossible à faire croître en l'absence d'aluminium dans les mêmes conditions.

Pour la croissance des branches, l'aluminium joue donc un rôle de **stabilisateur interne** de la croissance.

## 4.5. Conclusion sur la croissance des nanofils de petit diamètre

Dans ce chapitre, l'accent a été mis sur les mécanismes de stabilisation/déstabilisation plutôt que sur l'étude de la vitesse de croissance. A plusieurs occasions, ce choix a été justifié par l'observation d'arrêts spontanés de croissance avant la fin de dépôt. Des mesures de vitesse réalisées à partir de la hauteur et du temps de dépôt auraient alors donné des résultats faux. La prise en compte des instabilités de croissance est donc essentielle et première dans toute analyse "hors du réacteur" (ex situ).

L'étude de la croissance des fils de petit diamètre a tout d'abord montré de grandes variations selon le type de catalyseur (colloïdes d'or ou film mince d'or). En étudiant les effets de HCl sur ces substrats, les différences ont pu être expliquées par la diffusion de surface de l'or sur le silicium.

L'environnement direct du catalyseur peut donc stabiliser (déstabiliser) la croissance, ce qui permet (interdit) la croissance des fils de petit diamètre. Cette interaction "catalyseur-environnement" ne change ni la vitesse de croissance, ni la cinétique du flux de silicium aux interfaces liquide-gaz et liquide-solide. Elle est donc extérieure au mécanisme de croissance VLS proprement dit. Pour cette raison, l'effet de l'environnement est dit **externe** au mode de croissance.

Pour HCl, on met en évidence un effet de stabilisation **externe**, qui s'opère par le blocage de la diffusion d'or en surface. Cet action est bénéfique pour la croissance des petits fils. Cet effet est cependant limité et HCl ne permet pas de faire croître des fils de diamètre inférieur à 20nm dans nos conditions expérimentales (650°, 20 mbar H<sub>2</sub>).

L'absence de croissance des fils de petit diamètre ( $d < 20$  nm) reste inexpliquée. Cette dernière peut être d'origine thermodynamique ou cinétique. En revanche la non-croissance de fils d'un diamètre supérieur à 20 nm s'explique dans nos conditions expérimentales par une limitation cinétique issue de la diffusion de surface du catalyseur.

La limite des 20nm peut être franchie avec l'utilisation de catalyseurs alliages or-aluminium (AlAu). On met alors en évidence un effet de stabilisation de Al dans le catalyseur AuSi. Cette stabilisation est dite **interne** car elle affecte directement la composition du catalyseur.

Lorsque l'apport de l'aluminium est réalisé par la phase gaz, sous la forme de TriMéthylAluminium (TMA), on observe un régime temporaire dans lequel l'aluminium entraîne la fragmentation du catalyseur principal. Pour ce régime particulier, l'aluminium joue un rôle de déstabilisateur **interne**.

La croissance de fils de 10 nm de diamètre sans changement de la pression partielle de silane indique que la limite à 20 nm n'est pas due à un effet de taille (Gibbs-Thompson) entre les phases gaz et solide. L'origine thermodynamique de la limite n'est cependant pas à exclure et il est possible que d'autres effets de taille interviennent.

Des propriétés caractéristiques de la croissance, telles que les diamètres limites de croissance et de stabilité, sont donc contrôlées en même temps par des paramètres *internes* et *externes* au mécanisme de croissance. Cette analyse peut être étendue à l'ensemble des traits caractéristiques des fils, afin de déterminer la nature *externe* ou *interne* de leur origine.

Le chapitre suivant présente ce type d'analyse pour la surface latérale des fils.

# Chapitre 5

## Maîtrise de la surface des fils de silicium

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Croissances radiale et axiale . . . . .</b>	<b>157</b>
<b>5.2</b>	<b>Catalyse de la croissance radiale et application à l'or . . . . .</b>	<b>157</b>
5.2.1	Mise en évidence de l'effet catalytique . . . . .	157
5.2.2	Application à la croissance des fils : croissance en 3 étapes . . . . .	159
5.2.3	Interprétation . . . . .	161
5.2.4	Conclusion sur l'effet catalytique de l'or . . . . .	162
<b>5.3</b>	<b>Facettage des fils et croissance radiale . . . . .</b>	<b>162</b>
5.3.1	Croissance en 2 étapes . . . . .	162
5.3.2	Interprétation . . . . .	164
5.3.3	Conclusion sur le facettage et la croissance radiale . . . . .	165
<b>5.4</b>	<b>Classification des types de facettage . . . . .</b>	<b>165</b>
5.4.1	Formalisme : facettes primaires et secondaires . . . . .	165
5.4.2	Facettage hexagonal et dodécagonal à 650°C . . . . .	166
5.4.3	Facettage hexagonal et triangulaire à 850°C . . . . .	168
5.4.4	Evolution des facettes primaires et secondaires . . . . .	169
<b>5.5</b>	<b>Compétition radiale et axiale : application à l'aluminium . . . . .</b>	<b>170</b>
5.5.1	Effet de l'aluminium à haute température . . . . .	170
5.5.2	Mesures de dopage . . . . .	173
5.5.3	Interprétation . . . . .	174
5.5.4	Conclusion sur la compétition des croissances radiale et axiale . . . . .	175
<b>5.6</b>	<b>Conclusion sur l'évolution de la surface des fils . . . . .</b>	<b>175</b>

---

## 5.1. Croissances radiale et axiale

Par abus de langage, on utilise souvent les termes croissance "catalysée" et "non-catalysée" pour distinguer la croissance à partir du catalyseur du fil des autres modes d'incorporation du silicium. La décomposition du silane sur la surface étant une situation de catalyse hétérogène (cf. 2.4.2 p.36), ces appellations ne sont pas vraiment appropriées.

On propose donc les appellations suivantes :

- croissance **axiale**, qui **augmente** le rapport d'aspect du fil  $R_a$   
 $R_a = \frac{L}{d}$  (longueur du fil sur la dimension latérale)
- croissance **radiale**, qui **réduit** le rapport d'aspect du fil

Tous ces types de croissance sont catalysés, mais par des catalyseurs différents.

Pour un fil de silicium obtenu par un mécanisme de croissance VLS standard, le flux de silicium à travers le catalyseur AuSi représente la croissance axiale. L'incorporation de silicium directement sur la surface du fil à partir de  $\text{SiH}_4$  est la croissance radiale.

---

## 5.2. Catalyse de la croissance radiale et application à l'or

Les résultats du chapitre 4, sur la croissance des fils de petits diamètres, insistent sur l'effet des processus de diffusion de surface. En l'absence d'une passivation adaptée de la surface, ou d'une température de croissance faible, les résultats expérimentaux montrent que l'or diffuse facilement sur la surface du silicium.

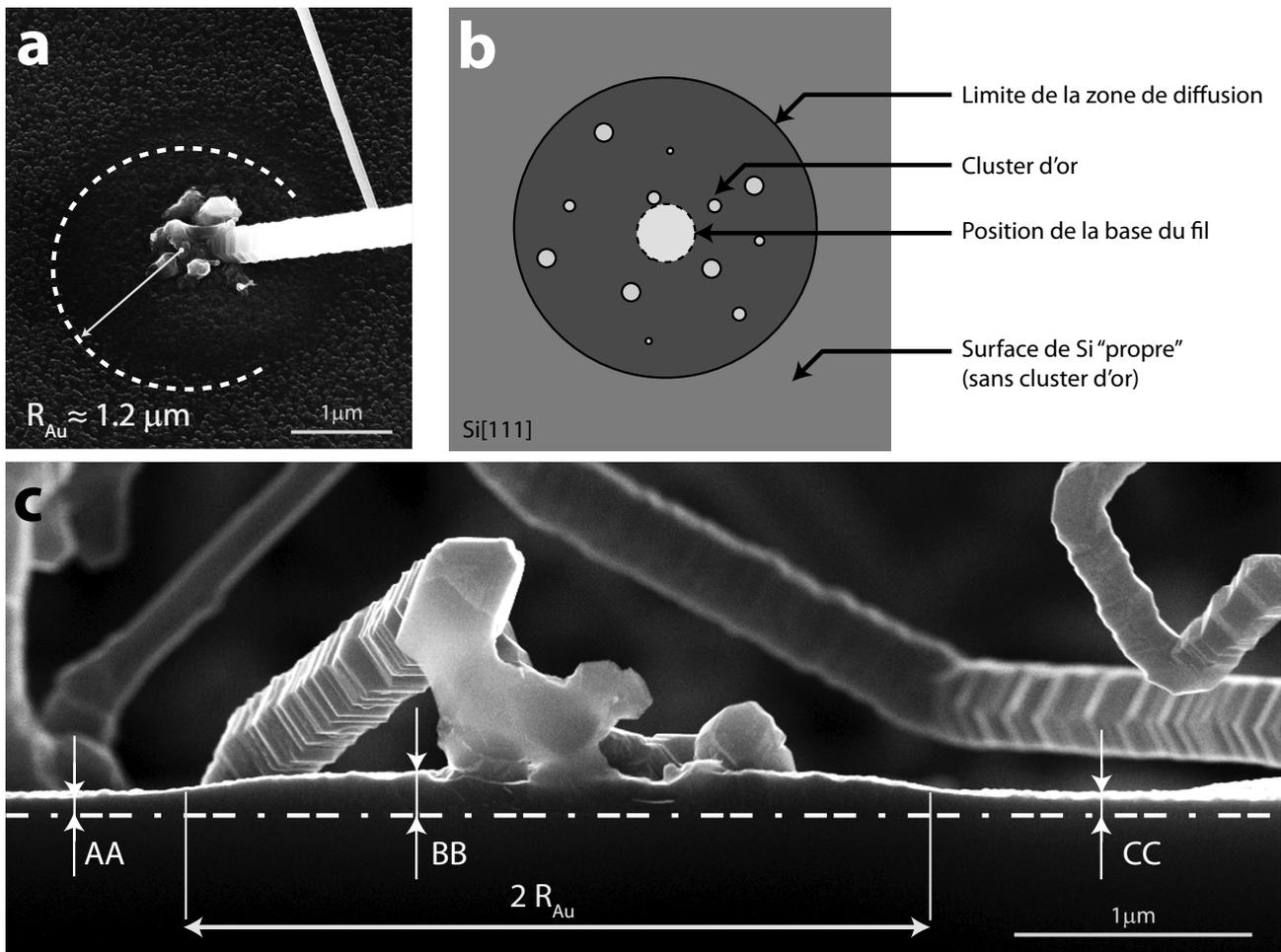
L'or est classiquement associé à la croissance axiale. Cependant il est présent en même temps dans le catalyseur principal du fil et sur la surface latérale. Les paragraphes suivants cherchent donc à évaluer l'influence de l'or présent sur les flancs des fils sur la structure des facettes et sur la vitesse de la croissance radiale.

### 5.2.1 Mise en évidence de l'effet catalytique

Lors des croissances de fils à partir de colloïdes, une zone de diffusion d'or a été observée autour de la base de chaque fil (voir figure 4.10 p.121).

La figure 5.1 rappelle une partie de ces résultats et montre une vue en coupe de cette zone.

La zone de diffusion d'or est caractérisée par la présence d'une "colline" de silicium. Le tableau 5.1 compare la hauteur de cette colline à la hauteur des films minces classiques en l'absence et en présence de HCl (2 sccm, figure 5.1).



**FIGURE 5.1** – Coupe d'une zone de diffusion d'or (650°C, 15 min, 50 sccm SiH<sub>4</sub>, 2 sccm HCl, 20 mbar). [a] Vue inclinée de la surface. [b] Représentation schématique de la zone. [c] Image en coupe d'une zone de diffusion d'or (AA=75 nm, BB=190 nm, CC=85 nm, R<sub>Au</sub>=1.4 μm). Extrait de Oehler et al.[116].

Conditions	radiale Si (ref)	radiale Si (HCl 2 sccm)	radiale Si+Au (HCl 2 sccm)	axiale Au
Epaisseur	140 nm	80 nm	190 nm	≈ 20 μm

**TABLE 5.1** – Epaisseur des films minces de silicium à 650°C (50 sccm SiH<sub>4</sub>, 15 min), sans HCl (ref), dans les conditions de la figure 5.1 (HCl 2 sccm), dans la zone de clusters d'or (Si+Au). Pour indication, la longueur moyenne d'un fil dans les mêmes conditions est rapportée (axiale Si).

La croissance radiale en présence de clusters d'or est donc plus efficace que la croissance radiale de référence ('radiale Si ref') et ce même en présence de HCl. L'augmentation reste cependant mesurée et on est très loin de la quantité de silicium déposé par croissance axiale.

Lors de la croissance des fils, l'or avait été associé à la catalyse de désorption de H<sub>2</sub> (cf. 3.6.5 p.89). On peut donc proposer un mécanisme identique pour la catalyse de la croissance radiale.

Lors de la croissance du film mince de référence, la vitesse est limitée par la désorption de H<sub>2</sub>

(cf. 2.5.3 p.44). En présence de clusters d'or, cette étape est facilitée et la vitesse de croissance est plus rapide.

Dans le chapitre 4, HCl a été associé à une passivation plus efficace de la surface ( $[\text{Si} - \text{H}] \rightarrow [\text{Si} - \text{Cl}]$ ), qui bloque progressivement la croissance des films minces (cf. 4.2.6 p.125). La présence d'or permet ici de retrouver une vitesse de croissance radiale similaire (et même supérieure) à la croissance de référence sans HCl. On peut donc proposer un effet de "déchloration" de la surface, catalysé par la présence des clusters d'or.

D'une manière générale, le rôle de l'or peut donc être interprété comme un catalyseur de la "dépassivation" de surface, qu'elle soit de nature chlorée ( $\text{Si} - \text{Cl}$ ) ou hydrogénée ( $\text{Si} - \text{H}$ ).

*Remarque : en l'absence de résultats supplémentaires, on ne peut qu'envisager le rôle catalytique de l'or sur la décomposition de  $\text{SiH}_4$  (en plus de l'effet sur la "dépassivation" de surface). Si tel est le cas, les différences de principe entre la croissance radiale catalysée par  $\text{Si} + \text{Au}$  et la croissance axiale sont minimales, alors que les différences de volume de silicium déposé sont conséquentes.*

$V_{\text{radiale}}(\text{Si}) \simeq 1 \times 10^6 \text{ nm}^3$  (zone des clusters d'or : hauteur 190 nm et rayon 1.4  $\mu\text{m}$ )

$V_{\text{axiale}}(\text{Si}) \simeq 6 \times 10^8 \text{ nm}^3$  (fil : hauteur 20  $\mu\text{m}$  et rayon 100 nm)

*Il est alors envisageable de rapporter ces valeurs à la différence de quantité d'or disponible pour les croissances radiale et axiale, mais l'interprétation reste toujours délicate.*

### 5.2.2 Application à la croissance des fils : croissance en 3 étapes

En prenant soin de travailler en dehors des régimes d'instabilité<sup>1</sup>, il est possible de réaliser la croissance stable de fils, tout en variant le flux de HCl pendant l'étape de dépôt.

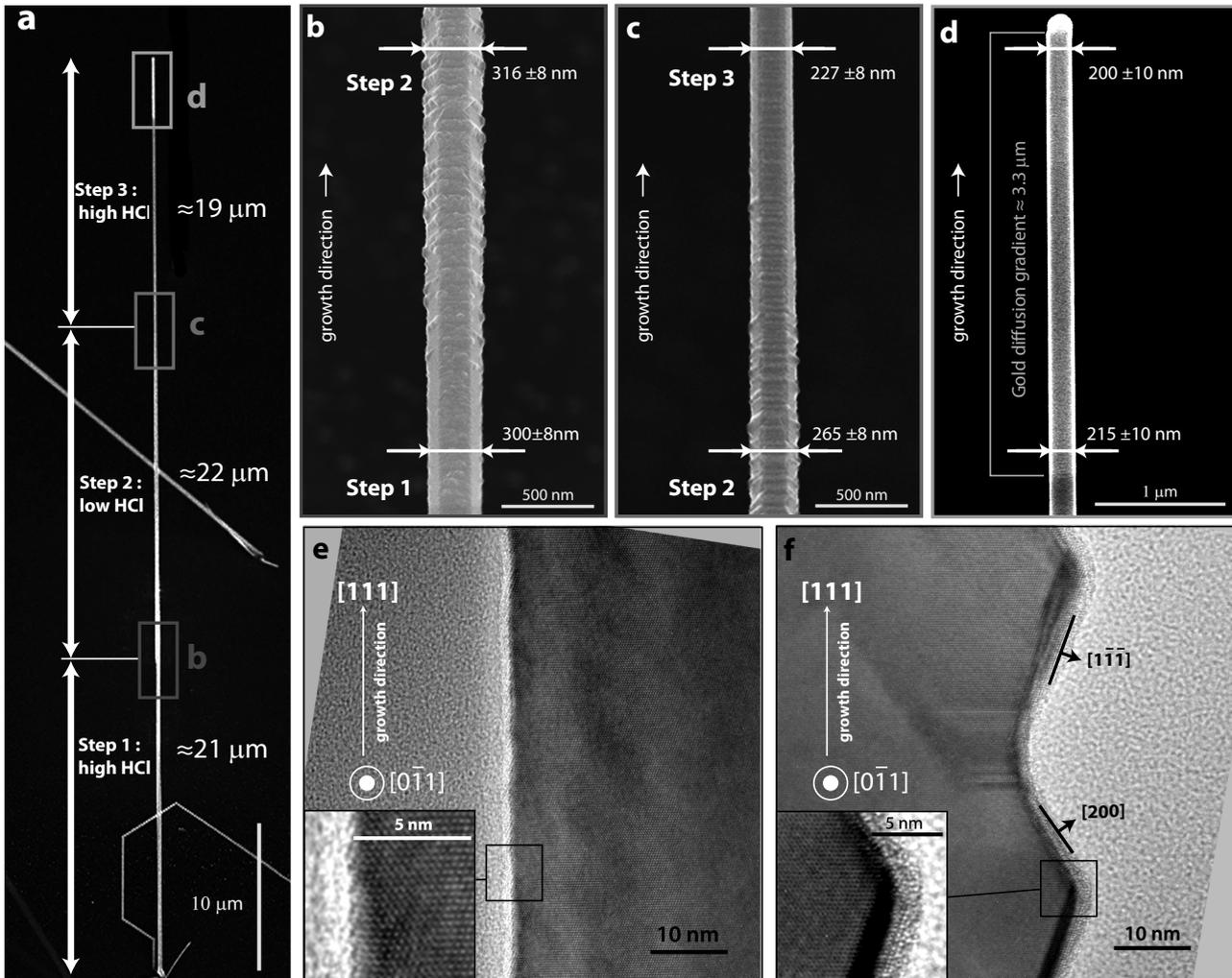
La figure 5.2 présente une croissance de fils en 3 étapes. On alterne ici des dépôts à *fort flux* de HCl (650°C, 50 sccm  $\text{SiH}_4$ , 20 sccm HCl), étapes 1 et 3, et un dépôt à *faible flux* de HCl (650°C, 50 sccm  $\text{SiH}_4$ , 5 sccm HCl), étape 2.

On peut alors faire plusieurs observations :

- les **3 segments** du fil (correspondant aux 3 conditions de dépôt) sont aisément identifiés par leurs différences d'état de surface.
- la **surface** du segment obtenu à *faible flux* de HCl (segment 2) présente de larges facettes orientées selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ , figure 5.2[f].
- la **surface** des segments obtenus à *fort flux* de HCl est comparativement plus "lisse", figure 5.2[e].
- la **crystallinité** des fils est très bonne et la direction de croissance de tous les segments est de type  $\langle 111 \rangle$ , figure 5.2[e] et [f].
- les **longueurs des segments** sont similaires. Le temps de croissance étant identique pour chaque segment (15 min), cette observation corrobore les résultats présentés en 4.2.2 (p.119) et confirme que la vitesse de croissance est indépendante du flux de HCl.
- l'extrémité du segment 3, figure 5.2[d], présente une **zone de clusters d'or** bien que la croissance de ce segment ait été réalisée en présence d'un fort flux de HCl.

Les résultats de Den Hertog et al.[134], obtenus dans le même réacteur, montrent que la présence de clusters d'or sur l'extrémité du fil (figure 5.2[d]) peut être expliquée par une diffusion

1. Transformation du catalyseur AuSi en un bulbe de Si, présenté à la partie 4.3.3 p.134

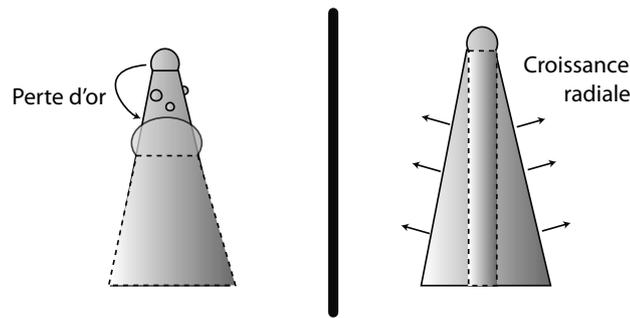


**FIGURE 5.2** – Croissance en 3 étapes, étapes 1 et 3 '*HCl fort flux*' (650°C, 50 sccm SiH<sub>4</sub>, 20 sccm HCl, 15 min), étape 2 '*HCl faible flux*' (650°C, 50 sccm SiH<sub>4</sub>, 5 sccm HCl, 15 min). [a] Vue générale de la structure en trois segments. [b] Image de la transition segment 1-2. [c] Image de la transition 2-3. [d] Détail de la zone du catalyseur. [e] Observation HRTEM d'un segment '*HCl fort flux*'. [f] Observation HRTEM d'un segment '*HCl faible flux*'. Extrait de Oehler et al.[133].

post-croissance de l'or, pendant la descente en température. Ces clusters d'or ne peuvent donc pas interagir avec SiH<sub>4</sub> lors du dépôt de silicium. Dans le cadre de cette étude sur la croissance radiale, cette zone de clusters d'or particulière peut donc être considérée comme un artefact.

La figure 5.2 nous permet donc d'associer l'absence de HCl lors de la croissance d'un segment avec l'existence de larges facettes sur la surface de ce segment.

On remarque aussi que le diamètre moyen du fil *augmente* lors de la transition entre les segments 1 et 2, figure 5.2[b]. Cette variation est inhabituelle car les deux effets classiques (croissance radiale et perte d'or du catalyseur par diffusion à la surface) conduisent tous les deux à une diminution du diamètre avec la hauteur du fil, figure 5.3.



**FIGURE 5.3** – Variations classiques du diamètre du fil ("tapering") par perte d'or ou croissance radiale.

### 5.2.3 Interprétation

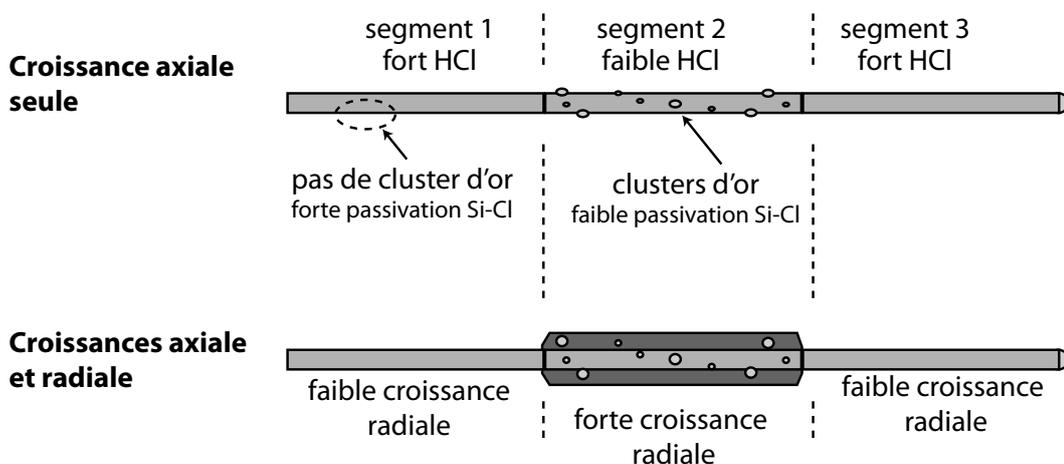
A partir des résultats présentés dans les paragraphes précédents et des conclusions issues du chapitre 4, on peut chercher à comprendre l'origine de la morphologie présentée par la croissance en 3 étapes (figure 5.2).

Tout d'abord, la présence de HCl est associée à une diminution de la vitesse de croissance radiale par un effet de chlorination (couches minces de silicium, 4.2.6 p.125). On peut donc faire l'hypothèse que la croissance radiale à la surface du segment '*HCl faible flux*' est plus importante que sur les segments '*HCl fort flux*'.

La chlorination de la surface est aussi associée à une diminution de la diffusion de l'or à la surface du silicium (cf. 5.2.1). On peut donc faire l'hypothèse que des clusters d'or sont présents sur la surface du segment '*HCl faible flux*'. Ces derniers catalysent alors la croissance radiale et permettent une évolution de la surface plus rapide sur le segment '*HCl faible flux*' que sur les segments '*HCl fort flux*'.

Ces deux hypothèses convergent vers l'augmentation de la vitesse de la croissance radiale sur le segment '*HCl faible flux*' :

- soit parce que sa surface est moins chlorée
- soit parce que sa surface présente des clusters d'or qui catalysent la croissance radiale



**FIGURE 5.4** – Action des croissances axiale et radiale sur la morphologie du fil. Influence de la présence de clusters d'or et de la passivation sur la vitesse de la croissance radiale.

La figure 5.4 sépare les actions des croissances radiale et axiale pendant l'étape de dépôt.

Quelle qu'en soit l'origine, l'existence d'une croissance radiale plus rapide sur le segment '*HCl faible flux*' explique de manière satisfaisante la morphologie observée à la figure 5.2.

### 5.2.4 Conclusion sur l'effet catalytique de l'or

En l'état, il est difficile de faire le choix entre les deux hypothèses proposées pour l'accélération de la croissance radiale : 'présence de clusters d'or' et 'chlorination de surface différente'. L'effet catalytique de l'or étant précisément la "dépassivation" de la surface (chlore ou hydrogène, 5.2.1), la différence entre ces deux hypothèses n'est possible qu'en décrivant précisément l'action de HCl sur une surface sans cluster (réversible/irréversible...).

L'hypothèse des clusters d'or est cohérente avec l'ensemble des résultats obtenus sur les fils présentés dans ce chapitre, ici avec les croissances à haut et bas flux de HCl (paragraphe 5.3.1 et 5.2.2), et plus tard avec des croissances sans HCl (paragraphe 5.4). Elle est aussi cohérente avec les résultats obtenus à partir des films minces (paragraphe 5.2.1).

Il est cependant probable que ces deux effets participent ensemble à l'augmentation de la vitesse de la croissance radiale sur le segment '*HCl bas flux*'.

---

## 5.3. Facettage des fils et croissance radiale

Les résultats du paragraphe précédent indiquent une action de la croissance radiale sur la forme des facettes observées à la surface des fils. La présence d'une forte croissance radiale est associée à la présence de larges facettes.

L'expérience suivante vise à mieux comprendre le lien entre la croissance radiale et la morphologie des facettes.

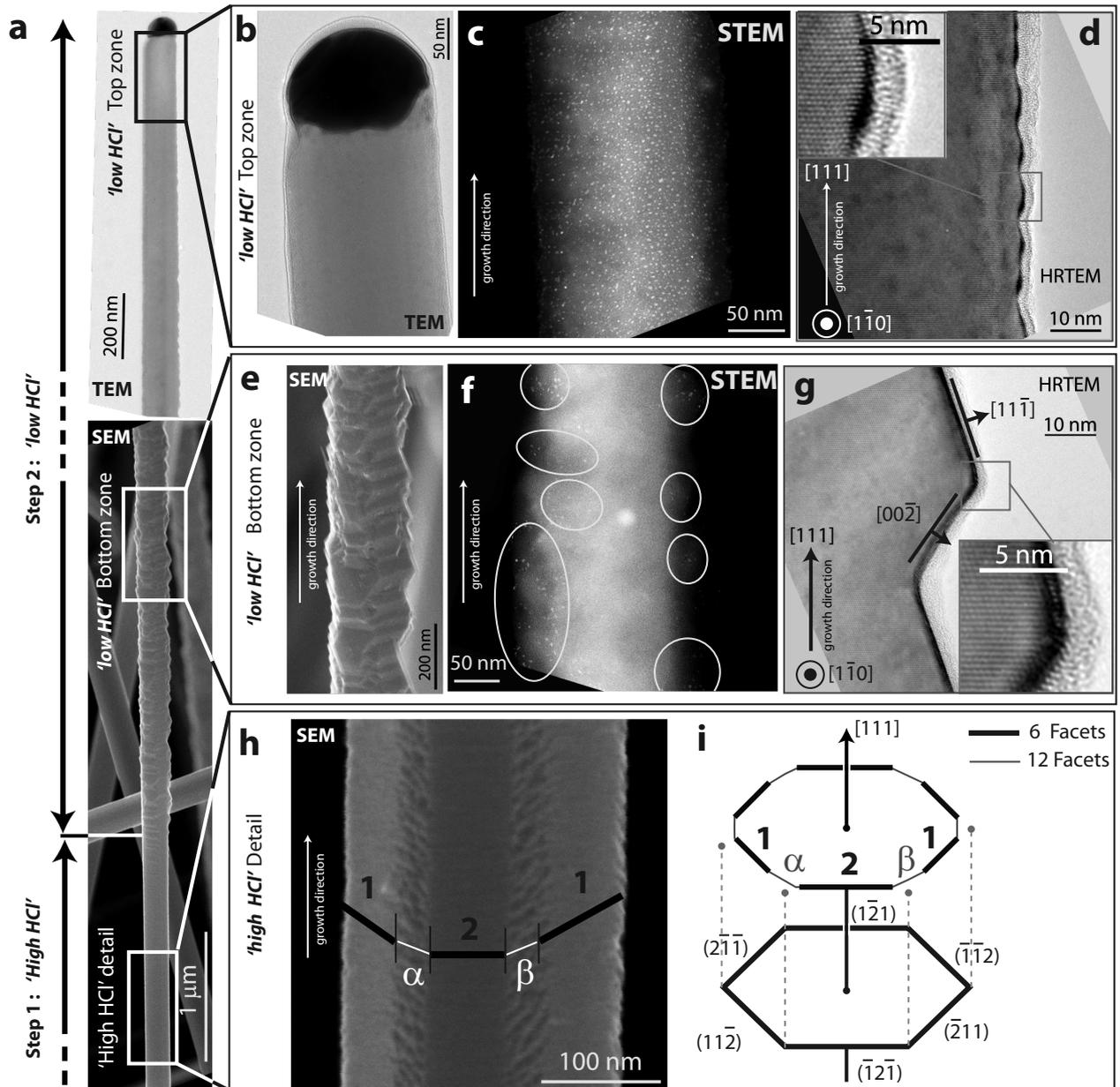
### 5.3.1 Croissance en 2 étapes

La figure 5.5 (p.163) présente le résultat d'une croissance en 2 étapes. L'étape 1 est réalisée avec un *fort flux* de HCl (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 100 sccm HCl, 15 min), l'étape 2 avec un *faible flux* de HCl (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 20 sccm HCl, 15 min).

De la même manière qu'à la partie précédente (croissance 3 étapes, figure 5.2), on identifie aisément les deux segments correspondant aux deux conditions de dépôt grâce à leurs différences d'état de surface.

Le segment '*HCl fort flux*' présente une surface "lisse" (figure 5.5[h]) tandis que le segment '*HCl faible flux*' présente de larges facettes, (figure 5.5[e]).

On remarque cependant que la taille des facettes diminue entre la base du segment '*HCl faible flux*' (figure 5.5[g]) et l'extrémité proche du catalyseur (figure 5.5[d]). A la base du segment, la taille des facettes est importante (>5 nm) et leur orientation est similaire à celle observée lors de la croissance en 3 étapes (figure 5.2). Près du catalyseur, les facettes sont très petites (<1 nm) et la mesure de leur orientation est difficile.



**FIGURE 5.5** – Croissance en deux étapes, étape 1 '*HCl fort flux*' (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 100 sccm HCl), étape 2 '*HCl faible flux*' (650°C, 20 sccm SiH<sub>4</sub>, 20 sccm HCl). [a] Vue générale de la structure. [b][c][d] Respectivement images TEM, STEM et HRTEM de la zone près du catalyseur du segment '*HCl faible flux*'. [e][f][g] Respectivement images SEM, STEM et HRTEM d'une zone loin du catalyseur du segment '*HCl faible flux*'. [h][i] Image SEM et schéma du facettage du segment '*HCl fort flux*'. Extrait de Oehler et al.[133].

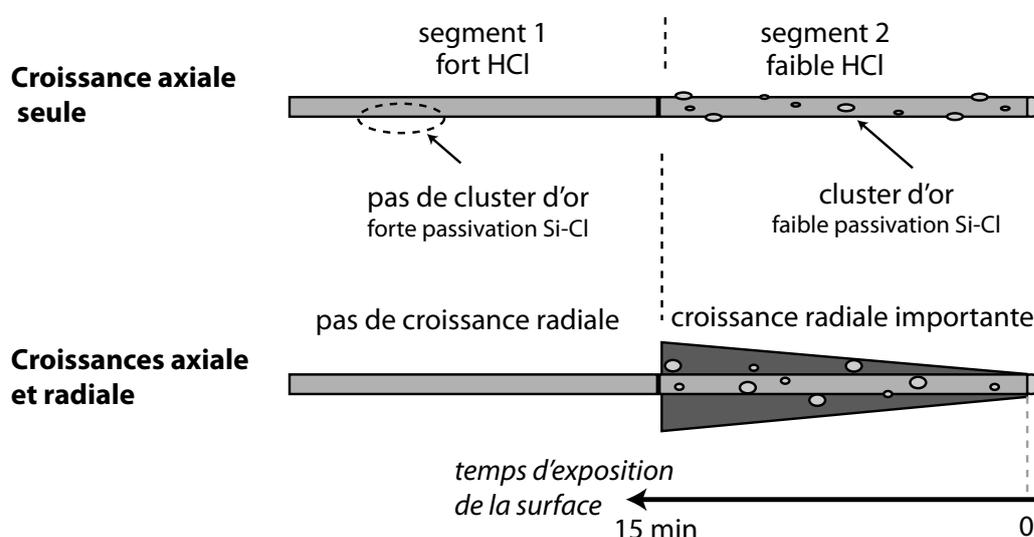
La forme prise par les facettes du segment '*HCl fort flux*' est inhabituelle. Elle consiste en 12 faces alors que les fils obtenus classiquement n'en comptent que 6 [135]. Les faces supplémentaires sont indiquées par les lettres grecques ( $\alpha, \beta$ ) et s'intercalent entre les 6 faces classiques.

Les observations en STEM (figures 5.5[c][f]) indiquent la présence de clusters d'or sur le segment '*HCl faible flux*'. Pour la zone proche du catalyseur (figure 5.5[c]), il est probable que les clusters proviennent d'une diffusion post-croissance à partir du catalyseur (cf. 5.2.2). En revanche l'observation STEM à la base du segment (figure 5.5[f]) est réalisée très loin du catalyseur ( $\simeq 10 \mu\text{m}$ ). Cette zone est donc hors de portée de la longueur de diffusion usuelle de l'or dans ces conditions ( $\simeq 2 - 3 \mu\text{m}$ ). Les clusters d'or observés sur cette zone sont donc présents directement lors de la croissance du segment '*HCl faible flux*'.

### 5.3.2 Interprétation

En première approche, la variation de taille des facettes entre la base et l'extrémité du segment '*HCl faible flux*' est surprenante car les conditions de croissance (température, pression partielles) sont inchangées entre le haut et le bas du segment.

Cependant la partie précédente (5.2) indique que la croissance radiale est particulièrement accélérée lorsque le dépôt est réalisé avec un flux de HCl faible et/ou que la surface présente des clusters d'or. Ces deux conditions étant réunies pour le segment '*HCl faible flux*', on peut donc proposer le modèle suivant, figure 5.6.



**FIGURE 5.6** – Influence du temps d'exposition sur l'épaisseur du dépôt de silicium du à la croissance radiale.

Les croissances radiale et axiale étant simultanées, le temps d'exposition de la surface augmente depuis l'extrémité du fil (catalyseur) jusqu'à la base du fil. Pour le segment '*HCl faible flux*', la vitesse de croissance radiale est importante. En conséquence, l'augmentation de la taille des facettes est bien visible sur la durée du dépôt (15 minutes).

A l'inverse, la croissance radiale est bloquée pour la surface du segment '*HCl fort flux*' et la taille des facettes n'évolue pas sur ce segment.

*Remarque : cet effet intervient également sur la croissance en 3 étapes présentée figure 5.2. Cependant l'étape 2 de cette structure ('HCl faible flux') dure 15 minutes et elle est suivie d'une autre étape de dépôt (15 minutes également).*

*L'étude du facettage du segment 'HCl faible flux' est donc possible dans l'intervalle d'expositions compris entre 15 minutes et  $15+15=30$  minutes. Sur cet intervalle, l'évolution existe mais elle est moins spectaculaire qu'entre 0 et 15 minutes (croissance en 2 étapes).*

### 5.3.3 Conclusion sur le facettage et la croissance radiale

Le facettage des fils dépend donc de l'épaisseur de silicium déposé par la croissance radiale sur la surface latérale des fils. Lorsque la croissance radiale est rapide (faible flux de HCl, présence d'or), l'évolution est rapide. En revanche, quand la croissance radiale est bloquée, la surface n'évolue pas et le facettage reste le même tout au long du fil.

Li et al.[136] observent des résultats similaires lorsque la croissance radiale est catalysée par le bore à la place de l'or.

Lors d'une croissance en une seule étape, on peut obtenir l'évolution temporelle du facettage du fil en observant la structure de la surface à partir du catalyseur (faible temps d'exposition de la surface) jusqu'à la base du fil (fort temps d'exposition).

---

## 5.4. Classification des types de facettage

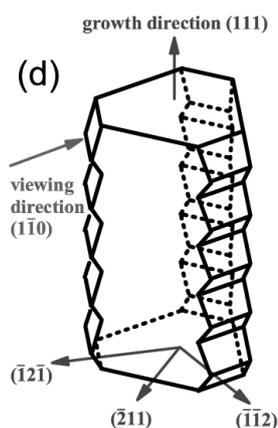
### 5.4.1 Formalisme : facettes primaires et secondaires

L'évolution des facettes observées au paragraphe précédent est particulièrement intéressante. En effet, les facettes de la figure 5.5 (p.163) grossissent à partir d'une section de fil (supposée) hexagonale jusqu'à la disparition totale de cette forme initiale (figure 5.5[e]).

On peut donc proposer une description des facettes, étagée sur plusieurs niveaux, qui permet de rendre compte l'évolution observée précédemment :

- on définit tout d'abord l'axe de croissance du fil
- au premier niveau, le fil est décrit par la forme simple de sa section (hexagonale, dodécagonale, ...). Cette première information se résume à l'orientation des **facettes primaires**, dont la normale est définie perpendiculaire à l'axe de croissance.
- au deuxième niveau, on ajoute la description des **facettes secondaires**. Cette information s'ajoute à celle des facettes primaires et décrit l'organisation des petites facettes observées sur les flancs du fil.

Ce formalisme est générique et peut s'appliquer sur n'importe quelle structure. Par exemple, le facettage en 'dent de scie' (sawtooth faceting) décrit par Ross et al.[135] peut être décrit de la manière suivante, figure 5.7 (p.166).



**direction de croissance** :  $[+1,+1,+1]$  abrégé en  $[111]$

**facettes primaires** :

$$\{ (11\bar{2}), (1\bar{2}1), (\bar{2}11) \}$$

$$\text{et } \{ (\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}2\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}) \}$$

**facettes secondaires** :

$$\text{type } \{113\} \text{ et } \{111\}$$

$$\text{sur les facettes primaires } \{ (\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}2\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}) \}$$

**FIGURE 5.7** – Description du facettage en "dent de scie" observé par Ross et al.[135] dans le formalisme des facettes *primaires* et *secondaires*. (Image extraite de Ross et al.[135]).

L'axe de croissance des fils étant toujours de type  $\langle 111 \rangle$  pour les fils considérés (diamètre supérieur à 20 nm), il est possible de simplifier la notation. Dans la forme cubique, symétrie  $Fd\bar{3}m$ , les directions  $\langle 111 \rangle$  du silicium sont des axes  $\bar{3}$ .

L'ensemble des 6 facettes primaires pourrait donc être réduit à une seule facette, par exemple  $(11\bar{2})$ , et les autres déduites par les opérations de symétrie du groupe  $\bar{3}$ .

On observe cependant deux familles distinctes de facettes primaires : les facettes "lisses"  $\{ (11\bar{2}), (1\bar{2}1), (\bar{2}11) \}$ , et les facettes "structurées"  $\{ (\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}2\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}) \}$  qui présentent un facettage secondaire. Cette séparation est équivalente à une réduction de l'axe  $\bar{3}$  en un axe 3 simple (rotation de  $2\pi/3$ ).

Cet axe 3 simple, observé par Ross et al.[135], apparaît aussi dans nos observations. On simplifie donc la notation par rapport à cet élément de symétrie, en notant :

- $\{(11\bar{2})\}_{\text{eq}}$  la famille de facettes équivalentes par l'axe 3,  $\{ (11\bar{2}), (1\bar{2}1), (\bar{2}11) \}$
- $\{(\bar{1}\bar{1}2)\}_{\text{eq}}$  la famille de facettes  $\{ (\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}2\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}) \}$

A l'aide de ce formalisme, on peut décrire et surtout comparer des facettages simples (hexagonal, dodécagonal) et des facettages plus complexes ("dent de scie").

### 5.4.2 Facettage hexagonal et dodécagonal à 650°C

La surface des fils de silicium présente un facettage complexe même lors d'une séquence de dépôt simple<sup>2</sup> à partir de  $\text{SiH}_4$  (650°C,  $\text{H}_2$  3700 sccm,  $\text{SiH}_4$  20 sccm, 20 mbar, 45 min).

La figure 5.8 (p.167) présente l'évolution des facettes pour ce type de fil.

#### a. Facettage primaire

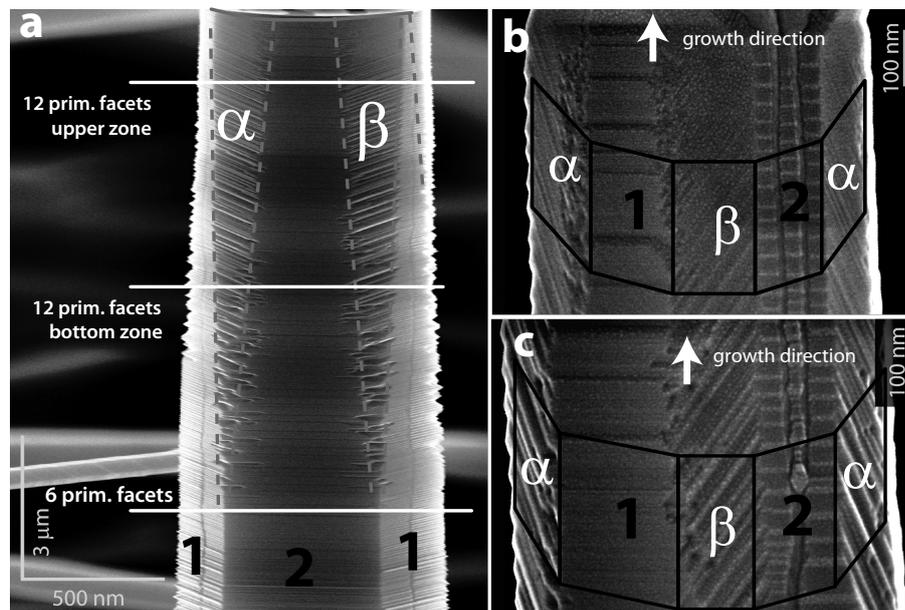
On observe tout d'abord que l'axe de croissance  $[111]$  est le même tout le long de la croissance de fil.

2. Une seule étape, sans HCl ni TMA

Le nombre de facettes primaires varie selon la hauteur du fil. Près du catalyseur on dénombre 12 facettes primaires, réparties en 4 familles de facettes équivalentes  $\{(1_{eq})\}$ ,  $\{(2_{eq})\}$ ,  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$ . Ce type de facettage primaire à 12 facettes est aussi observé par David et al.[137]

A la base du fil, il n'y a plus que 6 facettes primaires,  $\{(1_{eq})\}$  et  $\{(2_{eq})\}$ . Ce type de facettage primaire à 6 facettes est alors comparable à celui observé par Ross et al.[135]. On peut donc proposer d'assigner respectivement les familles  $\{(1_{eq})\}$  et  $\{(2_{eq})\}$  aux familles  $\{(11\bar{2})\}_{eq}$  et  $\{(\bar{1}\bar{1}2)\}_{eq}$ .

Lors de la croissance, les facettes primaires  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$  disparaissent symétriquement au profit des facettes primaires  $\{(1_{eq})\}$  et  $\{(2_{eq})\}$ . Par symétrie<sup>3</sup>, on s'attend à ce que les facettes  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$  soient respectivement  $\{(01\bar{1})\}_{eq}$  et  $\{(0\bar{1}1)\}_{eq}$ . David et al.[137] arrivent au même résultat à partir de l'analyse des clichés de diffraction des rayons X (GISAXS).



**FIGURE 5.8** – Evolution des facettes d'un fil de silicium obtenu à partir de  $\text{SiH}_4$  (650°C,  $\text{H}_2$  3700 sccm,  $\text{SiH}_4$  20 sccm, 20 mbar, 45 min). [a] Image SEM d'un fil vu de côté. La dimension verticale a été comprimée (20%) pour mieux montrer l'évolution des facettes. [b] Détail d'une zone à 12 facettes primaires proche du catalyseur. [c] Détail d'une zone à 12 facettes primaires loin du catalyseur. Extrait de Oehler et al.[133].

### b. Facettage secondaire

Un facettage secondaire est visible sur chaque facette primaire. Les facettes primaires de type  $\{(1_{eq})\}$  et  $\{(2_{eq})\}$  présentent un facettage secondaire de type "dent de scie" (sawtooth faceting)[135]. Les facettes primaires de type  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$  présentent un facettage secondaire de type "tilté" [137].

De la même manière que la facettage primaire se transforme le long du fil sous l'action de la croissance radiale, on observe une évolution du facettage secondaire en fonction de la distance avec le catalyseur.

3. Voir les croissances en étoile à 6 et 12 branches en présence de TMA, figure 4.34 (p.146)

Près du catalyseur, figure 5.8[b], les facettes primaires  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$  présentent un aspect assez lisse. Plus loin du catalyseur, figure 5.8[c], ces mêmes facettes primaires présentent de larges facettes secondaires.

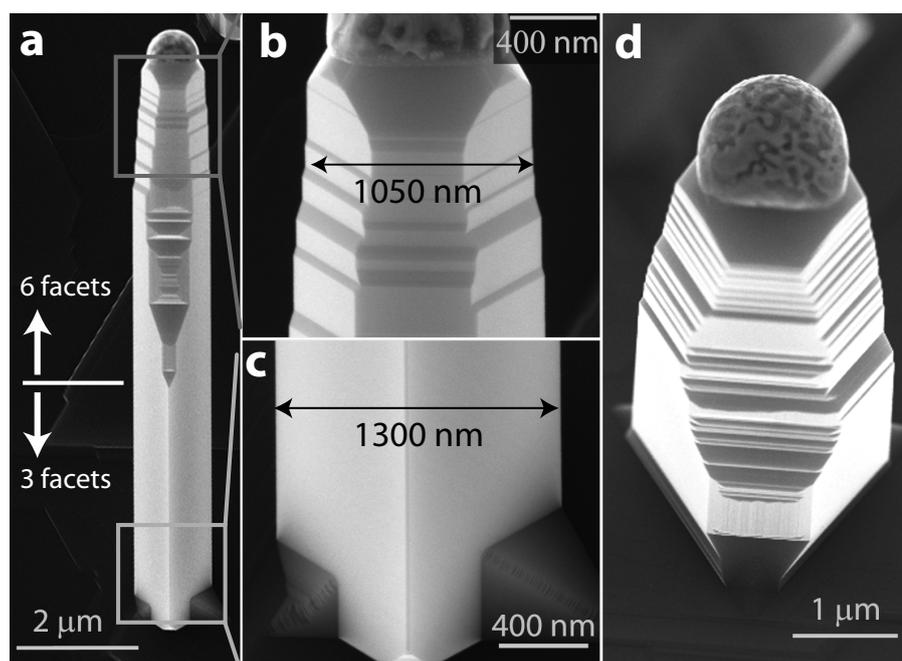
L'évolution des facettes secondaires est donc cohérente avec l'hypothèse d'un dépôt radial de silicium augmentant avec la durée d'exposition de la surface (cf. figure 5.6 p.164).

### c. Conclusion sur le facettage à 650°C

Pour les temps d'exposition croissants, on observe une réduction du nombre de facettes primaires ( $12 \rightarrow 6$ ) associée à une augmentation de la taille des facettes secondaires. Cette évolution particulière de la structure des facettes est appelée ici transition "dodécagone-hexagone".

### 5.4.3 Facettage hexagonal et triangulaire à 850°C

La croissance de fils peut aussi être réalisée à haute température (850°C). Dans ces conditions, le diamètre des fils est très large (supérieur au micron) et les fils présentent un autre type de facettage.



**FIGURE 5.9** – Evolution des facettes d'un fil de silicium obtenu à partir de  $\text{SiH}_4$  à 850°C (850°C,  $\text{H}_2$  3700 sccm,  $\text{SiH}_4$  20 sccm, 20 mbar, 45 min). [a] Vue générale de la forme du fil. [b] Détail de la zone près du catalyseur. [c] Détail de la zone à la base du fil. [d] Vue (presque) à la verticale d'un fil. Extrait de Oehler et al.[133].

On observe ici une autre évolution du nombre de facettes primaires. Il s'agit toujours d'une réduction, mais de 6 à 3 facettes.

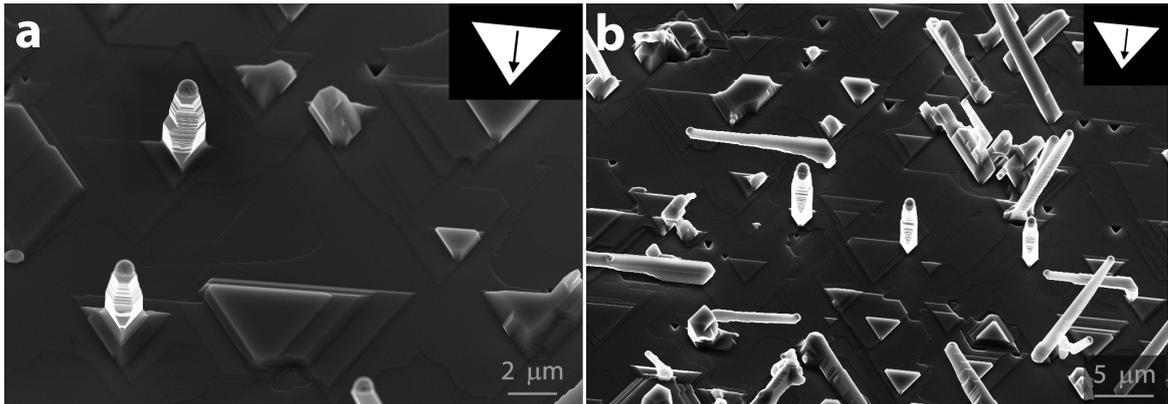
Tous les fils n'atteignent pas cependant cette forme triangulaire. Les fils de très gros diamètre, figure 5.9[d], s'arrêtent pour ces conditions de dépôt dans une situation intermédiaire

de type hexagone déformé ( 3 larges et 3 petites facettes primaires). La base du fil présente cependant une forme triangulaire marquée.

Cette évolution particulière de la structure des facettes est appelée ici transition "hexagone-triangle".

Avec seulement 3 facettes primaires, il est peu probable d'observer une autre réduction. On peut alors s'interroger sur l'émergence d'une seule famille de facettes alors que les deux familles  $\{(1_{eq})\}$  et  $\{(2_{eq})\}$  sont équivalentes cristallographiquement (axes  $\bar{3}$ ).

L'observation de l'environnement autour des fils, figure 5.10, apporte une réponse partielle à ce problème.



**FIGURE 5.10** – Environnement des fils après une croissance à 850°C dans les conditions de la figure 5.9. [a] Vue inclinée sur la surface du substrat autour de 2 fils triangulaires. [b] Vue générale de la structure de la surface. Extrait de Oehler et al.[133].

Le substrat de Si[111] utilisé pour la croissance de fil présente une très large majorité de terrasses triangulaires, orientées dans une seule de deux orientations possibles. Cette structuration est caractéristique d'un problème de découpe du wafer ("miscut"), qui décale l'axe [111] de la normale réelle du substrat.

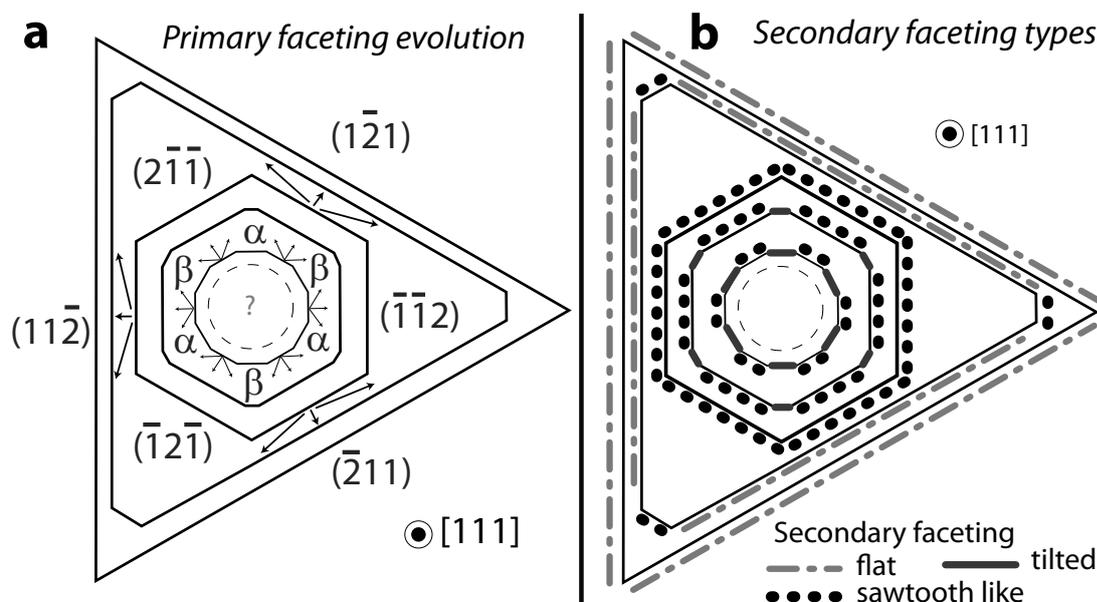
On observe ici que l'orientation des terrasses triangulaires du substrat est la même que celle adoptée par les fils. On peut donc proposer que l'orientation du substrat influe sur le type de facettage observé.

Cependant les croissances à 650°C sont réalisées sur des substrats provenant du même wafer et ne présentent pas cette caractéristique. L'action de substrat sur le facettage est donc incertaine et reste à confirmer.

#### 5.4.4 Evolution des facettes primaires et secondaires

La figure 5.11 résume l'ensemble des facettages primaires et secondaires observés, ainsi que les transitions possibles.

A partir d'un fil présentant 12 facettes primaires, on peut opérer une première transition "dodécagone-hexagone". Cette évolution réduit le nombre de facettes de 12 à 6. Pendant cette transition, la taille des facettes  $\{(1_{eq})\}$ ,  $\{(2_{eq})\}$  et  $\{(\alpha_{eq})\}$  et  $\{(\beta_{eq})\}$  n'est pas la même. Le section du fil prend alors une forme en dodécagone déformé, avec 6 larges et 6 petites facettes.



**FIGURE 5.11** – Evolution des facettes primaire et secondaire. [a] Transition et évolution du facettage primaire. [b] Type de facettage secondaire sur chaque facette primaire. Extrait de Oehler et al.[133].

De manière similaire on peut observer une transition de 6 à 3 facettes (hexagone-triangle). La section intermédiaire est alors un hexagone déformé.

Chaque famille de facettes primaires (orientation cristalline) présente un type propre de facettage secondaire. Le facettage secondaire évolue lui aussi avec le temps d'exposition en augmentant de taille. La seule exception est le facettage 'lisse' ("flat faceting"), ou plutôt l'absence de facette secondaire, observée sur les fils de section triangulaire à 850°C.

## 5.5. Compétition radiale et axiale : application à l'aluminium

Dans les parties précédentes, la catalyse de croissance radiale est réalisée par la présence de clusters d'or sur la surface du fil.

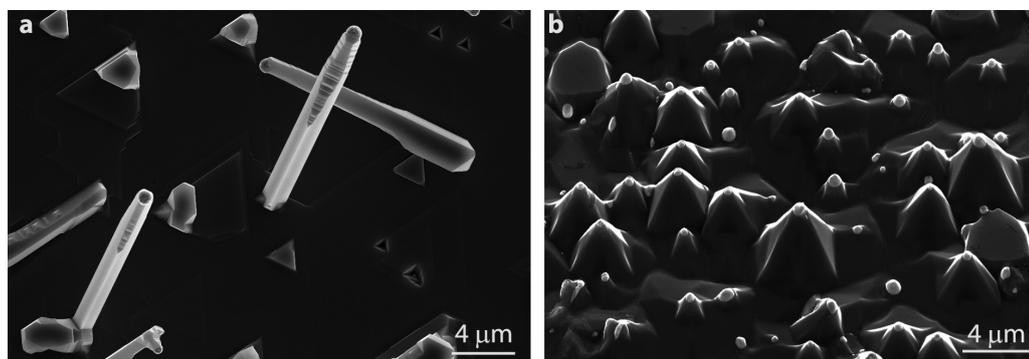
Afin de vérifier l'origine de cette croissance radiale, on peut introduire volontairement un autre catalyseur métallique dans le réacteur, ce qui modifie les vitesses de croissance. On choisit ici d'introduire de l'aluminium, sous la même forme gazeuse que dans le chapitre précédent, le TriMethylAluminium (TMA).

### 5.5.1 Effet de l'aluminium à haute température

Le TMA a été précédemment associé (paragraphe 4.4 p.141) à 650°C à une incorporation d'aluminium dans le catalyseur principal des fils et à la croissance de branches. Les expériences suivantes étudient les variations morphologiques associées à la présence du TMA lors de dépôts réalisés à plus haute température [750°C-850°C]

*a. Croissance à 850°C*

La figure 5.12 présente les structures réalisées avec et sans TMA à 850°C, à partir d'un film d'or de 2 nm déposé sur Si[111].



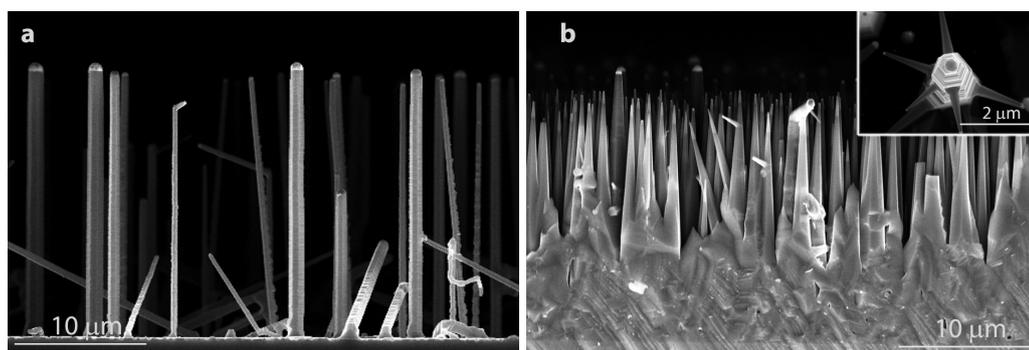
**FIGURE 5.12** – Croissance à 850°C ( $H_2$  3700 sccm,  $SiH_4$ , 20 sccm, 20 mbar, 40 min) sur Si[111]+2 nm Au. [a] Sans TMA, observation de larges "microfils". [b] Avec TMA ( $P_{TMA} = 4.3 \times 10^{-5}$  mbar,  $P_{TMA}/P_{Si} = 4.1 \times 10^{-4}$ ), observation de dômes arrondis de forme pyramidale. Extrait de Oehler et al.[131].

On observe tout d'abord que la croissance axiale est possible, même si le précurseur ( $SiH_4$ ) n'est pas le plus approprié pour ce type de dépôt à haute température (figure 5.12[a]). Les structures obtenues présentent un rapport d'aspect élevé (forme de fil) mais leur diamètre moyen est de plusieurs microns. Ce ne sont donc pas des "nanofils".

En présence de TMA, figure 5.12[b], le rapport d'aspect des structures est beaucoup diminué. Le ratio "hauteur sur base" des dômes est typiquement entre 1.5 et 2.

*b. Croissance à 750°C*

La figure 5.13 présente les structures réalisées dans les mêmes conditions que le paragraphe précédent à une température inférieure, 750°C.

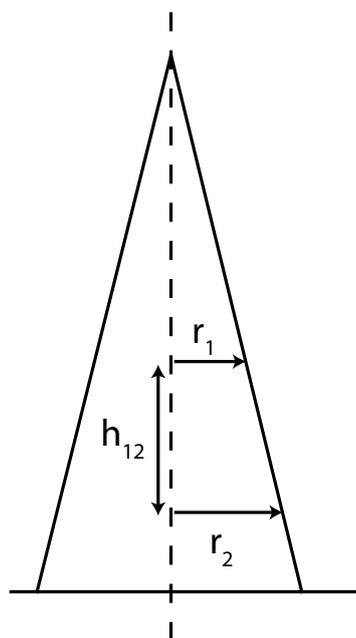


**FIGURE 5.13** – Croissance à 750°C avec et sans TMA. Les pressions partielles des réactifs sont identiques à celles de la figure 5.12. [a] Sans TMA, observation de larges nanofils ( $d \sim 1000 - 1500$  nm). [b] Avec TMA, observation de pointes de silicium. Présence de quelques branches sur les plus grosses pointes. Extrait de Oehler et al.[131].

La présence des fils, figure 5.13[a], indique que la croissance axiale est plus efficace que la

croissance radiale à 750°C. Cependant, à l'instar des résultats obtenus à 850°C, les structures observées ne sont toujours pas des nanofils, figure 5.13[a].

En présence de TMA, figure 5.13[b], le rapport d'aspect diminue. Cependant la diminution est moins spectaculaire qu'à 850°C. Les structures ont une forme caractéristique en pointe. Cette forme est typiquement dénommée "*tapered wire*", de l'anglais "*taper*", se resserrer.



On définit alors la "conicité" (*tapering rate*),  $T_r$ , qui permet de mieux définir le changement de morphologie que le simple rapport d'aspect ( $R_a$ ). La conicité, ou taux de resserrement, ne varie pas beaucoup sur la longueur du fil.

$$T_r = \frac{r_1 - r_2}{h_{12}} \quad (5.1)$$

Les croissances radiale (épaisseur du fil) et axiale (longueur du fil) étant simultanées,  $T_r$  est une mesure de l'efficacité relative de la croissance axiale par rapport à la croissance radiale.

FIGURE 5.14 – Définition de la conicité,  $T_r$ .

*c. Mesure de  $T_r$  en fonction de la température (650°C-850°C)*

Le tableau suivant récapitule les mesures de la conicité,  $T_r$ , en fonction de la température de croissance. Les mesures à 750°C et 850°C ont été réalisées à partir des figures 5.13 et 5.12. Le point à 650°C a été évalué à partir de l'observation de "branches" (cf. figure 4.32 p.145).

$T_r$	850°C	750°C	650°C
SiH <sub>4</sub>	0.03	$3.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
SiH <sub>4</sub> + TMA	0.6	0.07	$1.4 \times 10^{-2}$

TABLE 5.2 – Valeurs de la conicité ( $T_r$ ) en fonction de la température du réacteur, mesurés en présence et en absence de TMA. (H<sub>2</sub> 3700 sccm, SiH<sub>4</sub>, 20 sccm, 20 mbar, 40 min, P<sub>TMA</sub> =  $4.3 \times 10^{-5}$  mbar, P<sub>TMA</sub>/P<sub>Si</sub> =  $4.1 \times 10^{-4}$  ).

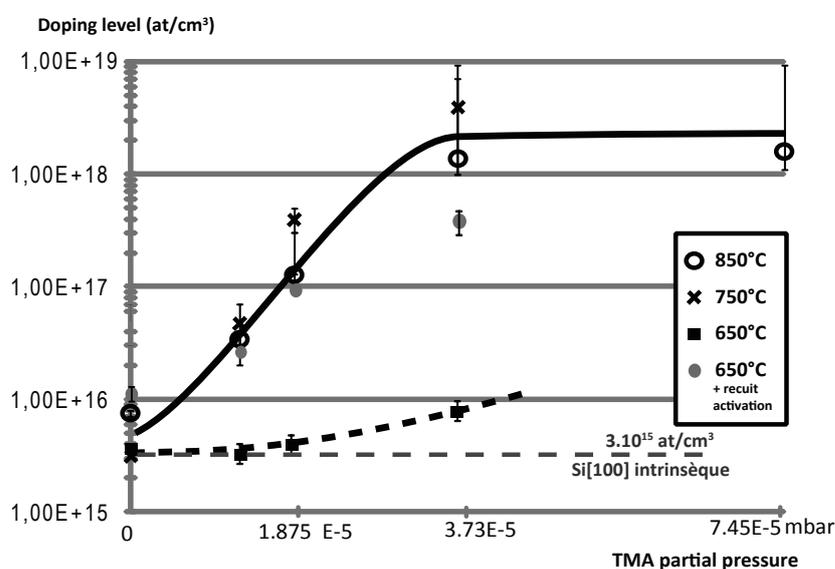
A température fixe, la présence du TMA est donc caractérisée par saut de la conicité d'environ 1 ordre de grandeur. Le rapport des conicités avec et sans TMA est toujours d'environ 10 mais l'ensemble des valeurs augmente avec la température.

### 5.5.2 Mesures de dopage

Afin de préciser le mode d'action du TMA sur la surface du silicium (croissance radiale), des mesures de dopage ont été réalisées sur des couches minces de Si exposées au TMA lors de leur croissance.

Afin de prévenir tout risque de dopage par diffusion, ces couches minces ont été déposées sur un substrat de Si[100] présentant un dopage intrinsèque ( $\simeq 3 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>). Les conditions de croissance sont les mêmes que pour les échantillons de fils précédemment présentés et utilisent plusieurs pressions partielles de TMA.

Les mesures de dopage ont été réalisées par méthode capacitive (électrode à goutte de mercure), sur les couches minces de silicium préalablement désoxydées (HF 1% 1min).



**FIGURE 5.15** – Mesure de dopage par méthode capacitive à électrode à goutte de mercure, C(V), de couches minces déposées sur Si[100] en présence de TriMethylAluminium (TMA).

L'aluminium est un dopant de type P pour le silicium<sup>4</sup>. L'observation de ce type de dopage pour tous les échantillons permet de faire l'hypothèse que le dopage des couches minces est contrôlé par l'incorporation des atomes d'aluminium.

De manière générale, le taux dopage augmente avec la pression partielle du TMA, le précurseur de l'aluminium. Cette observation confirme donc l'hypothèse précédente. Pour les dopages importants, supérieur à  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>, la méthode de mesure capacitive n'est plus adaptée et le taux de dopage mesuré sature.

A 650°C, les taux de dopage mesurés sont beaucoup moins importants que pour les autres températures. Ces résultats ne signifient pas forcément qu'il y a moins d'aluminium dans la structure. En effet, la méthode de mesure ne détecte que les impuretés actives électriquement (dopage par substitution). Il est donc possible que des atomes d'aluminium soient présents dans la couche, mais pas dans les bonnes positions cristallographiques.

4. L'aluminium est dans la même colonne que le bore sur la classification périodique

Un recuit ( $850^{\circ}\text{C}$ , 800 mbar  $\text{N}_2$ , 3 min) permet d'activer électriquement une partie des dopants. Après ce traitement thermique, le taux de dopage des films minces obtenus à  $650^{\circ}\text{C}$  varie de manière similaire à ceux des échantillons à  $750^{\circ}\text{C}$  et  $850^{\circ}\text{C}$ . L'aluminium est donc présent dans les couches de Si pour toutes les températures de croissance comprises entre  $650^{\circ}\text{C}$  et  $850^{\circ}\text{C}$ .

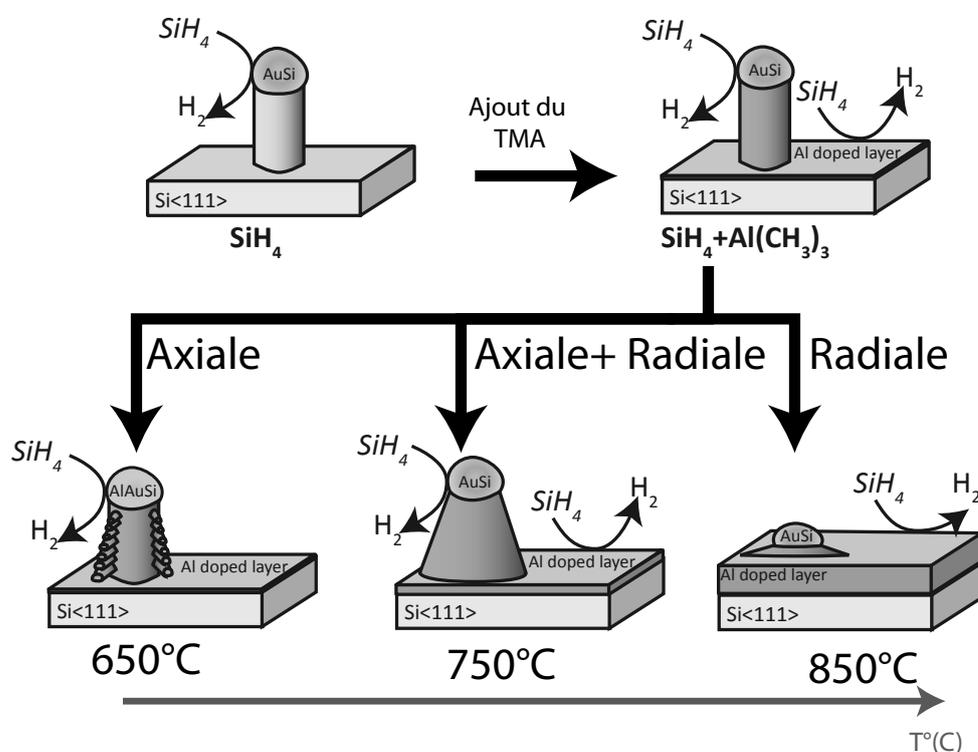
### 5.5.3 Interprétation

La présence d'aluminium à l'intérieur de la couche déposée, mise en évidence par les mesures de dopage, nous amène à considérer la présence d'aluminium à la surface du silicium lors de la croissance de la couche.

L'aluminium est un catalyseur efficace pour la croissance axiale des fils à partir du silane [125, 126]. On peut donc faire l'hypothèse qu'il conserve cette fonction de catalyseur, même sous la forme d'aluminium atomique à la surface du silicium. De cette manière, la surface solide de Si, catalyseur standard de la croissance radiale, est remplacée par un catalyseur potentiellement plus efficace (Si+Al).

On dispose donc de deux catalyseurs métalliques, l'aluminium pour la croissance radiale et l'or pour la croissance axiale.

L'efficacité des catalyseurs dépend de la température. La figure 5.16 relie la morphologie des structures après croissance et les efficacités relatives des croissances radiale et axiale selon les températures de croissance.



**FIGURE 5.16** – Efficacités relatives des croissances axiale et radiale, catalysées respectivement par l'or et l'aluminium, et morphologies des structures obtenues.

A haute température (850°C), les efficacités des croissances radiale (aluminium) et axiale (or) sont comparables. La forme en "fil" disparaît (très forte valeur de  $T_r$ ) et une forme de dôme est observée .

A une température intermédiaire (750°C), la croissance à partir de l'or (axiale) présente une meilleure efficacité. On retrouve un aspect de fil mais la conicité reste importante.

A plus basse température (650°C), la sélectivité de la croissance axiale par rapport à la croissance radiale se confirme et la conicité diminue. D'autres phénomènes, tels que la croissance des branches (voir figure 4.32 p145), apparaissent et se superposent à la variation de la sélectivité radiale/axiale.

Selon les efficacités relatives des croissances radiale et axiale, la forme des structures peut varier entre un dôme, une pointe ou un fil à flancs (presque) verticaux. Cette compétition entre les deux modes de croissance détermine la forme générale des structures obtenues.

*Remarque : en présence de TMA, le catalyseur de la croissance axiale n'est pas Au pur mais un mélange AuAl. Ce point précis ne change pas l'existence d'une croissance radiale catalysée par l'aluminium, mais peut affecter l'efficacité de la croissance axiale (différence chimique (Al,Au) et Au).*

#### 5.5.4 Conclusion sur la compétition des croissances radiale et axiale

Les expériences précédentes indiquent que la croissance radiale peut être catalysée de manière efficace par des éléments présents sur la surface du fil. Cette observation n'est pas nouvelle et la littérature rapporte que le dopage in-situ de type P (bore) des films minces de silicium est associé à une augmentation de la vitesse de croissance[118, 138, 139, 140]. Inversement le dopage de type N (phosphore) entraîne une diminution de la vitesse de croissance[118, 138].

L'observation d'une augmentation de la croissance radiale en présence d'aluminium (dopant de type P) est donc cohérente avec les résultats de la littérature.

A haute température, cette catalyse de la croissance radiale par l'aluminium entraîne des changements morphologiques importants (fils→pointes, fils→dômes).

Ces résultats corroborent les observations des parties 5.2, 5.3 et 5.4, bien que la croissance radiale ne soit pas ici catalysée par l'or mais par l'aluminium. L'existence de ce mode de croissance est donc démontrée pour un grand nombre de conditions expérimentales et peut être considérée comme une caractéristique universelle de la croissance des fils.

En l'absence d'autres informations, il est donc nécessaire d'envisager les deux modes de croissance, radiale et axiale, lors de la modélisation du processus de croissance.

---

## 5.6. Conclusion sur l'évolution de la surface des fils

En adoptant la même approche ("intrinsèque"/"externe") que le chapitre précédent pour l'étude des caractéristiques des fils, on peut résumer l'origine de la structuration de surface des fils avec deux phénomènes :

- la croissance à partir du catalyseur ("axiale"), "intrinsèque" selon le chapitre 4
- la croissance à partir de la surface ("radiale"), "externe" selon le chapitre 4

La croissance radiale est particulièrement importante dans l'évolution de la structure de la surface. Suivant la vitesse de croissance radiale et le temps d'exposition de la surface, les facettes observées sur les flancs des fils évoluent.

Dans le formalisme des facettes primaires et secondaires, explicité en 5.4.1, la croissance radiale tend à réduire le nombre de facettes primaires et à grossir le facettage secondaire. Plusieurs types de facettages primaires ont été isolés, dodécagonal, dodécagonal déformé, hexagonal, hexagonal déformé et triangulaire.

Tout ces types de facettages respectent une symétrie d'ordre 3, à relier à celle de l'axe  $\langle 111 \rangle$  de la croissance. On peut sur cette base envisager d'autres types de facettages primaires, par exemple à 24 facettes.

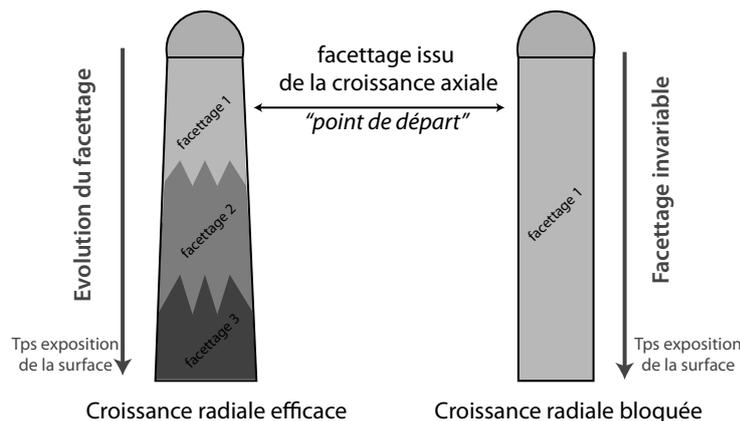
À première vue, on pourrait croire que cette modélisation du facettage s'oppose au modèle développé par Ross et al.[135] pour le facettage en "dent de scie". Dans leur interprétation, Ross et al. prédisent directement l'existence des facettages primaire et secondaire à partir des seuls paramètres du catalyseur (croissance axiale).

Cependant le modèle présenté ici ne contredit en rien cette analyse. Il indique juste que le facettage créé par la croissance axiale n'est que le point de départ de l'évolution de la surface. Suivant l'efficacité de la croissance radiale, les facettages primaire et secondaire évolueront plus ou moins vite vers les structures déterminés en 5.4.4.

Suivant les paramètres du dépôt toutes les transitions de facettage ne sont pas possibles, par exemple la transition hexagonal-triangle n'a été observée qu'à haute température (850°C). Dans certaines conditions, la croissance radiale augmente simplement la taille des facettes secondaires, sans changement du facettage primaire. On peut alors observer des facettes secondaires d'une largeur comparable au diamètre du fil, donnant à la structure un aspect "rugueux" et irrégulier.

Un blocage efficace de la croissance radiale (type HCl) permet de "geler" l'évolution de la surface et d'observer directement un facettage proche de celui créé par la croissance axiale.

La figure 5.17 résume l'idée principale sur l'évolution de la surface proposée dans ce chapitre.



**FIGURE 5.17** – Origine et évolution du facettage d'un fil selon l'efficacité de la croissance radiale et la durée d'exposition de la surface.

La maîtrise du facettage des fils passe donc en premier lieu par un contrôle efficace de la croissance radiale.

En l'absence d'éléments supplémentaires, l'étude du facettage des fils doit donc considérer les effets de la croissance axiale (dépendants de l'état catalyseur du fil) et de la croissance radiale (externes au mécanisme de croissance VLS).

# Conclusion générale

Au cours de cette étude sur les "*mécanismes de croissance associés aux nanofils de silicium*", plusieurs aspects ont été abordés.

Tout d'abord, une partie de cette étude s'est concentrée sur l'installation et le démarrage d'un nouveau réacteur CVD, ainsi que sur le développement des séquences de dépôt. Ce travail méthodique, rigoureux, sur la compréhension et la maîtrise du fonctionnement de tous les aspects du réacteur (four, tube, gaz, asservissement, alarmes, pompe, cabinets de gaz, Mass-Flow. . .) permet au laboratoire de disposer actuellement d'un équipement calibré et stable pour la croissance des nanofils.

Les séquences de dépôt génériques, développées pendant cette étude pour la synthèse de nanofils de silicium simples, sont maintenant utilisées pour la synthèse d'hétérostructures Si/SiGe ou de nanofils à jonction radiale.

Au delà des aspects techniques, cette calibration du réacteur permet de mettre en lumière les particularités de la croissance catalysée des nanofils de silicium. La comparaison des vitesses de croissance des fils et des films minces de silicium indique clairement les rôles du catalyseur dans la décomposition du précurseur du silicium et la 'dé-passivation' de la surface .

Le travail présenté ici permet aussi de faire le lien entre certaines croissances de nanofils de la littérature, réalisées à haute température à partir de chlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ) et d'autres obtenues à basse température à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ). L'interprétation des effets du chlore permet de mieux comprendre l'origine de certaines limites sur le diamètre des fils et les particularités de chaque type de précurseur (chloré/hydrogéné).

En particulier, on propose ici une démonstration expérimentale de l'existence d'un diamètre limite de croissance indépendant de la composition du catalyseur. Cette limitation, **externe** au mécanisme de croissance VLS, prend son origine dans la diffusion de surface du catalyseur et l'interaction de ce dernier avec son environnement direct.

Inversement, d'autres variations sont explorées en altérant directement la composition du catalyseur pendant la croissance. Cette évolution des paramètres **intrinsèques** du mécanisme de croissance déplace aussi les limites de croissance et de stabilité.

Cette analyse de l'origine "externe/intrinsèque" des caractéristiques des fils est tout d'abord appliquée à la stabilité des catalyseurs. Plusieurs régimes de croissance sont alors isolés et les transitions entre chaque régime étudiées.

Le cas du TriMéthylAluminium illustre assez bien les difficultés d'analyse avec un comportement stabilisant ou déstabilisant suivant le régime de croissance.

Dans une dernière partie, on étend cette analyse "externe/intrinsèque" à d'autres caractéristiques comme la structure des facettes de la surface latérale. On montre alors que le type de facettage dépend autant de la croissance issue du catalyseur du fil (croissance axiale, "intrinsèque") que de l'exposition de la surface aux gaz réactifs (croissance radiale, "externe").

Cette origine mixte du facettage met en avant l'importance de la compréhension de l'ensemble des mécanismes de croissance possibles dans le réacteur et pas seulement du mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide.

L'identification et la mesure des mécanismes de croissance sont donc les premières conditions d'une synthèse de nanofils réussie.

# Liste des publications

1. [accepted] 'The importance of the radial growth in the faceting of silicon nanowires' **F. Oehler** , P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, M. Den Hertog, J. Rouviere *Nano Lett.* 2010 \*
2. [accepted] 'Surface recombination velocity measurements of efficiently passivated gold-catalyzed silicon nanowires by a new optical method' O. Demichel, V. Calvo, A. Besson, P. Noé, B. Salem, N. Pauc, **F. Oehler** , P. Gentile, N. Magnéa *Nano Lett.* 2010 \*
3. 'The effects of HCl on Silicon Nanowire growth : surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter ' **F. Oehler** , P. Gentile, T. Baron, P. Ferret *Nanotechnology* (20) 2009 475307
4. 'The morphology of silicon nanowires grown in the presence of trimethylaluminium ' **F. Oehler** , P. Gentile , T. Baron, M. Den Hertog, J. Rouvière , P. Ferret *Nanotechnology* (20) 2009 245602
5. 'Recombination dynamics of spatially confined electron-hole system in luminescent gold catalyzed silicon nanowires' O. Demichel, V. Calvo, N. Pauc, A. Besson, P. Noe, **F. Oehler**, P. Gentile, N. Magnea *Nano Lett.* 2009, 9(7), pp 2575-2578
6. 'Control of gold surface diffusion on Si nanowires' M. Den Hertog, J. Rouviere, F. Dhalluin, P. Desré, P. Gentile, P. Ferret, **F. Oehler**, T. Baron *Nano Lett.* 2008, 8 (5), pp 1544-1550
7. 'Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires' O. Demichel, **F. Oehler**, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, N. Magnea *Appl. Phys. Lett.* 93, 213104 (2008)
8. 'Growth and low temperature photoluminescence of silicon nanowires for different catalysts' O. Demichel, **F. Oehler**, V. Calvo, P. Noé, A. Besson, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, N. Magnea *MRS 2009 Spring meeting proceedings* DOI 10.1557/PRC-1178-AA04-10
9. 'Photoluminescence of silicon nanowires obtained by epitaxial chemical vapor deposition' O. Demichel, **F. Oehler**, V. Calvo, P. Noé, N. Pauc, P. Gentile, P. Ferret, T. Baron N. Magnea *Physica E*, Volume 41, Issue 6, May 2009, Pages 963-965

## Posters

- 'Understanding the growth of Silicon Nanowires The Effects of HCl and TriMethylAluminium' (*4th Nanowire Growth Workshop NWG 2009*, Paris 2009)
- 'CVD growth of Silicon Nanotrees using Gold and Aluminum as metal catalysts' (*GdR Nanofils et Nanotubes Semiconducteurs - Workshop*, Autrans 2009)
- 'Shaping silicon nanowires during growth with the Reactive Gas Assisted Vapour-Liquid-Solid mechanism ...' (*Transalp'nano 2008*, Lyon 2008)
- 'Aluminium induced changes on gold and copper catalysed silicon nanowires ...' and 'Influence of CVD growth mode on silicon nanowires ...' (*MRS Fall Meeting*, Boston 2008)
- 'Controlled growth of Branched Silicon Nanowires using trimethylaluminium and silane as CVD gas precursors' (*E-MRS*, Strasbourg 2008)

---

## Communications orales

- 'The Benefits of HCl in the Growth of Silicon Nanowires by Chemical Vapour Deposition' (*MRS 2010 Spring Meeting - San Francisco*, 2010)
- [invité] 'CVD growth of Silicon Nanotrees using Gold and Aluminum as metal catalysts' (*GdR Nanofils et Nanotubes Semiconducteurs - Workshop*, Autran 2009)

---

## Brevet

- BD 10175 'Procédé de préparation de nanostructures par dépôt chimique en phase vapeur'

---

# Annexe A

## Angle de mouillage

### Sommaire

---

<b>A.1</b>	<b>Approche selon 'Neumann' . . . . .</b>	<b>181</b>
A.1.1	Intérêt physique . . . . .	181
A.1.2	Mise en place du calcul . . . . .	182
A.1.3	Cas $\alpha = 0$ . . . . .	182
A.1.4	Cas $\alpha$ quelconque . . . . .	183
A.1.5	Application numérique . . . . .	184
A.1.6	Application à la croissance . . . . .	185
A.1.7	Application au démarrage de croissance . . . . .	186
A.1.8	Comparaison avec l'expérience . . . . .	187
A.1.9	Conclusion . . . . .	188
<b>A.2</b>	<b>Résolution numérique de l'équation (3.21) du chapitre 3 . . . . .</b>	<b>189</b>

---

---

### A.1. Approche selon 'Neumann'

#### A.1.1 Intérêt physique

La relation de Neumann nécessite que les interfaces puissent se déformer afin de pouvoir minimiser l'énergie libre du système. D'un point de vue statique, cette condition n'est pas remplie si on considère le mouillage du catalyseur au bout du fil, car le fil solide de silicium n'est pas déformable vis à vis de la goutte liquide.

Cependant l'apport de matière fait évoluer l'interface solide. Si l'on considère le système "catalyseur + interface solide" lors de la croissance dans le référentiel en mouvement, les interfaces solides sont mobiles et leur mouvement peut être assimilé à une déformation. Le processus de croissance peut donc placer le système dans des conditions particulières qui vérifient l'équilibre thermodynamique décrit par le calcul de Neumann.

### A.1.2 Mise en place du calcul

Dans le but d'utiliser la relation de Neumann, égalité "vectorielle" des tensions de surface  $\vec{\gamma}_{ij}$  dans le plan perpendiculaire à l'interface, il est nécessaire de bien choisir les axes de projection utilisés.

En particulier, on peut choisir les axes définis par les deux interfaces : liquide-solide et solide-vapeur. Le passage à la limite  $\alpha \rightarrow 0$  donne par continuité la loi d'Young simple quand l'angle  $\alpha$  entre les deux facettes est nul. Pour  $\alpha \neq 0$  on a alors une description complète du plan.

L'intérêt principal de cette méthode est le calcul de  $\phi$ , l'angle de mouillage sur le fil, sans autres données que l'angle de mouillage sur une surface plane  $\theta$ . Les valeurs des énergies de surface,  $\gamma_{ij}$  ne sont pas nécessaires. Une valeur expérimentale de  $\theta$  peut être extraite de la littérature selon Ressel et al.[85]. On a donc  $\theta \in [38^\circ - 42^\circ]$ , selon la température pour des gouttes AuSi sur Si[111].

La relation suivante (A.1), loi d'Young, lie  $\theta$  aux énergies de surface.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (\text{A.1})$$

Le calcul est tout d'abord illustré dans le cas ( $\alpha = \pi/2$ ), figure A.1.[a], puis étendu à  $\alpha$  quelconque, figure A.1.[b].

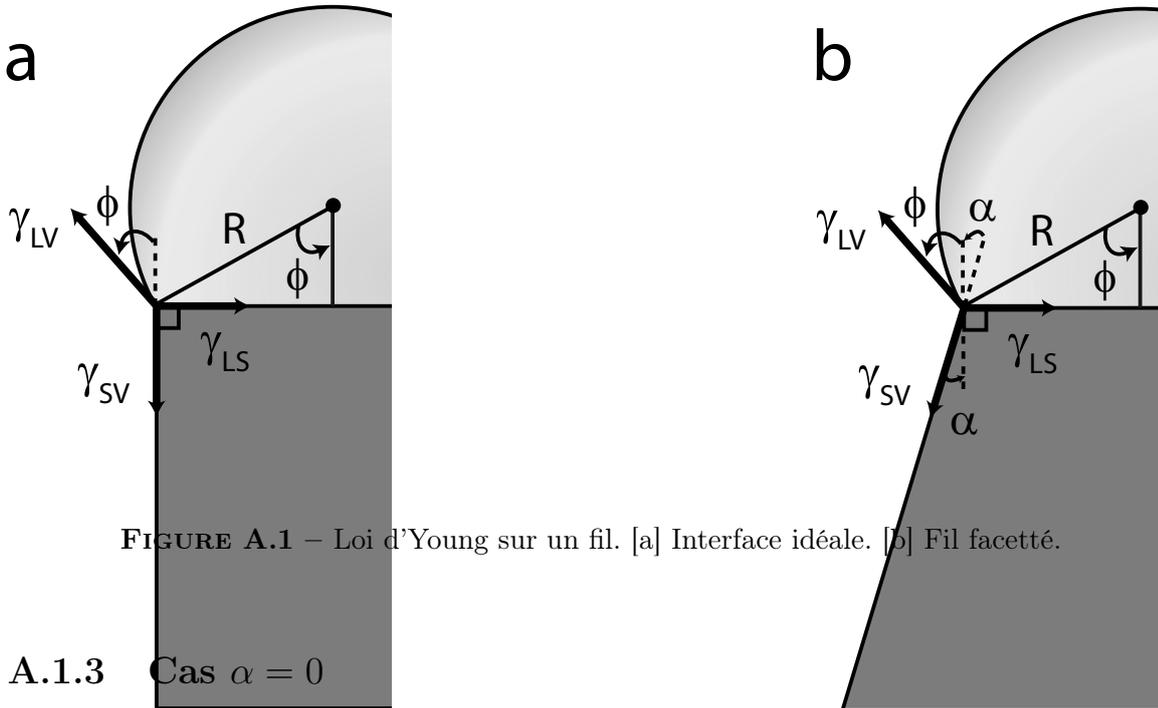


FIGURE A.1 – Loi d'Young sur un fil. [a] Interface idéale. [b] Fil facetté.

### A.1.3 Cas $\alpha = 0$

On remarque d'abord  $\phi \in [0, \pi/2]$  car  $\forall(i, j) \gamma_{ij} > 0$ .

La projection donne :

$$\begin{cases} \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \phi \\ \gamma_{LS} = \gamma_{LV} \sin \phi \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Dans la loi de *Young* (A.1)

$$\begin{aligned}\gamma_{SV} &= \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} \\ \Rightarrow \gamma_{LV}(\cos \phi - \sin \phi) &= \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \\ \Rightarrow \cos(\phi + \pi/4) &= \cos \theta \cdot \cos(\pi/4)\end{aligned}$$

L'application numérique avec  $\theta \simeq 40^\circ$  donne :

$$\begin{aligned}\cos(\phi + \pi/4) &= 0.525 \\ \phi &= \cos^{-1}(0.525) - \pi/4 \quad \text{dans } [0, \pi/2] \\ \phi &= 12.2^\circ\end{aligned}$$

Plus précisément  $\theta \in [38^\circ - 42^\circ] \Rightarrow \phi \in [11^\circ - 13^\circ]$

#### A.1.4 Cas $\alpha$ quelconque

Pour un fil quelconque ( $\alpha \neq 0$ ), le système A.2 devient :

$$\begin{cases} \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos(\phi + \alpha) + \gamma_{LS} \sin \alpha \\ \gamma_{LS} = \gamma_{LV} \sin \phi + \gamma_{SV} \sin \alpha \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Pour  $\alpha = \pi/2$  on a

$$\begin{cases} \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos(\phi + \pi/2) + \gamma_{LS} \\ \gamma_{LS} = \gamma_{LV} \sin \phi + \gamma_{SV} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Soit avec  $[\theta = \phi + \pi/2]$  et  $[\cos(\phi + \pi/2) = -\sin \phi]$  la loi de *Young* planaire (A.1)

En exprimant  $\gamma_{LS}$  dans le système (A.3) on a

$$\begin{cases} \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos(\phi + \alpha) + \sin \alpha \cdot (\gamma_{LV} \sin \phi + \gamma_{SV} \sin \alpha) \\ \gamma_{SV} \cdot \cos^2 \alpha = \gamma_{LV}(\cos(\phi + \alpha) + \sin \alpha \cdot \sin \phi) \\ \gamma_{SV} \cdot \cos \alpha = \gamma_{LV} \cdot \cos \phi \quad (\text{si } \alpha \neq \pm \pi/2) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{cases} \gamma_{LS} \cdot \cos \alpha = \gamma_{LV} \sin \phi \cdot \cos \alpha + (\gamma_{SV} \cdot \cos \alpha) \cdot \sin \alpha \\ \gamma_{LS} \cdot \cos \alpha = \gamma_{LV}(\sin \phi \cdot \cos \alpha + \cos \phi \cdot \sin \alpha) \\ \gamma_{LS} \cdot \cos \alpha = \gamma_{LV} \sin(\phi + \alpha) \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

$$(\text{A.7})$$

En introduisant (A.5) et (A.6) dans (A.1)

$$\begin{aligned}\gamma_{SV} \cos \alpha &= \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \cdot \cos \alpha + \gamma_{SL} \cos \alpha \\ \gamma_{LV} \cdot \cos \phi &= \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \cdot \cos \alpha + \gamma_{LV} \sin(\phi + \alpha)\end{aligned}$$

Soit

$$\boxed{\cos \phi - \sin(\phi + \alpha) = \cos \theta \cdot \cos \alpha} \quad (\text{valable pour } \alpha \neq \pm\pi/2) \quad (\text{A.8})$$

Le membre de gauche de l'équation (A.8) peut être mis sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \cos \phi - \sin(\phi + \alpha) &= \cos \phi - \cos(\phi + \alpha - \pi/2) \\ &= 2 \sin \left[ \frac{\phi + \alpha - \pi/2 - \phi}{2} \right] \sin \left[ \frac{2\phi + \alpha - \pi/2}{2} \right] \\ &= 2 \sin(\alpha/2 - \pi/4) \sin(\phi + \alpha/2 - \pi/4) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Dans l'équation (A.8) :

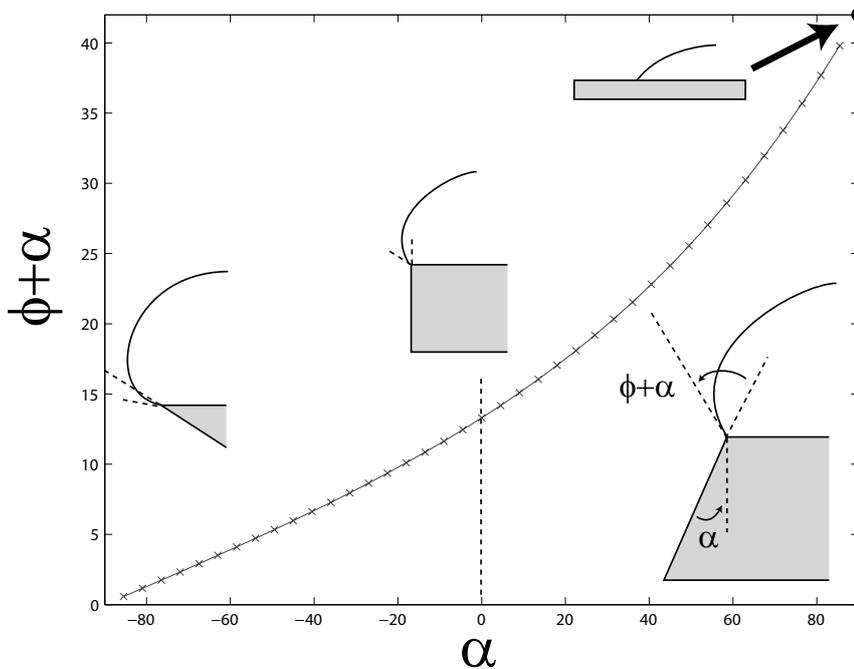
$$\begin{aligned} 2 \sin(\alpha/2 - \pi/4) \sin(\phi + \alpha/2 - \pi/4) &= \cos \theta \cos \alpha \\ \phi + \alpha/2 - \pi/4 &= \arcsin \left[ \frac{\cos \theta \cos \alpha}{2 \cdot \sin(\alpha/2 - \pi/4)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Soit :

$$\phi = \arcsin \left[ \frac{\cos \theta \cos \alpha}{2 \sin(\alpha/2 - \pi/4)} \right] - \alpha/2 + \pi/4 \quad (\text{A.11})$$

### A.1.5 Application numérique

L'application numérique de l'équation précédente pour  $\theta = 42^\circ$  et  $\alpha \in ] -\pi/2, \pi/2[$  est illustrée figure A.2.



**FIGURE A.2** – Tracé des variations de  $\phi$  et  $(\phi + \alpha)$  pour  $\theta = 42^\circ$  à partir de l'équation (A.11) et formes des interfaces associées.

On remarque qu'il existe une unique solution pour chaque  $\alpha$  dans l'intervalle considéré  $]-\pi/2, \pi/2[$  et que la solution raccorde par continuité la valeur  $\theta = 42^\circ$  pour  $\alpha = \pi/2$ , comme indiqué dans les hypothèses de départ (ce n'est pas une justification à posteriori du calcul mais une donnée initiale).

### A.1.6 Application à la croissance

Dans cette optique d'évolution vers l'équilibre, défini par les valeurs de  $\alpha$  et  $\phi$  de la figure A.2, on atteint ce dernier lorsque les angles  $\alpha$  et  $\phi$  ne varient plus (lors de la croissance).

On a donc  $\alpha_1 = \alpha_2$  par définition ce qui implique  $\phi_1 = \phi_2$ . La figure A.3 montre l'application de cette relation à la croissance des fils.

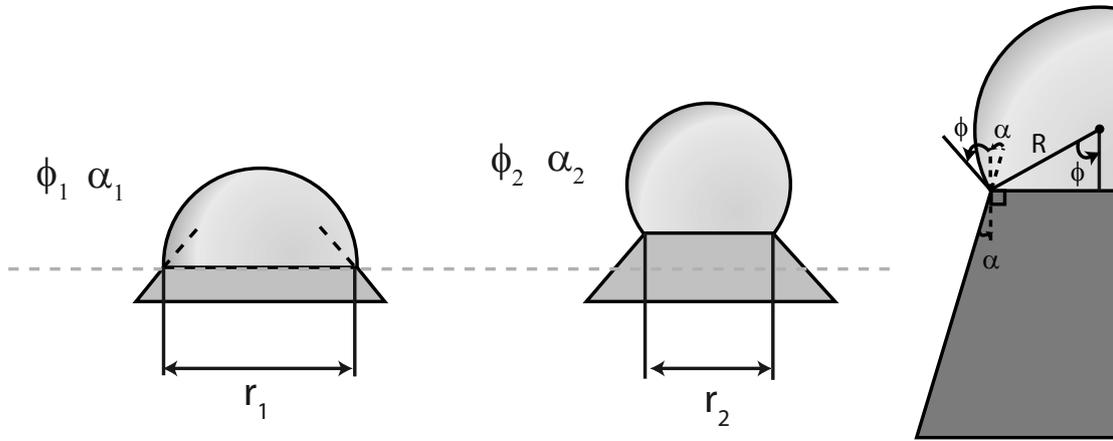


FIGURE A.3 – Implication sur la croissance stable des nanofils

Lors de la croissance, une autre contrainte s'applique : la conservation du volume d'or.

$$V = \frac{2\pi}{3}.R^3 + \frac{\pi}{3}.(3.h.R^2 - h^3) \quad (\text{A.12})$$

$$h = R \sin \phi \quad \text{et} \quad \phi \in [-\pi/2, \pi/2] \quad (\text{A.13})$$

$$V = \frac{\pi R^3}{3} . (2 + 3 \sin \phi - (\sin \phi)^3) \quad (\text{A.14})$$

On peut bien vérifier  $\phi = 0 \rightarrow V = 2/3\pi R^3$  (demi-boule) et  $\phi = \pi/2 \rightarrow V = 4/3\pi R^3$  (boule).

On a donc  $V_1 = V_2$  (conservation volume) et  $\phi_1 = \phi_2$  (équilibre). L'équation (A.14) donne donc :

$$R_1 = R_2 \quad (\text{A.15})$$

$$r = R \cos \phi \text{ et } \phi_1 = \phi_2 \quad (\text{A.16})$$

$$\Rightarrow r_1 = r_2 \quad (\text{A.17})$$

La conservation du volume et l'équilibre selon Neumann impose donc que la variation de taille de l'interface soit nulle. soit

$$\boxed{\delta r = 0} \quad (\text{A.18})$$

Pour une variation de hauteur du fil  $h_{fil}$  on a  $\frac{\partial r}{\partial h_{fil}} = \tan \alpha$ . La seule solution qui satisfait  $\delta r = 0$  est donc  $\alpha = 0$ .

En conclusion, la condition d'équilibre d'évolution des interfaces selon Neumann et la conservation du volume d'or impliquent une croissance telle que  $\alpha = 0$ , seule et unique solution d'équilibre du système.

Il ne peut donc croître que des fils "droits", la diminution (ou l'augmentation) de diamètre au cours de la croissance n'est donc possible qu'avec une perte (ou un gain) d'or.

### A.1.7 Application au démarrage de croissance

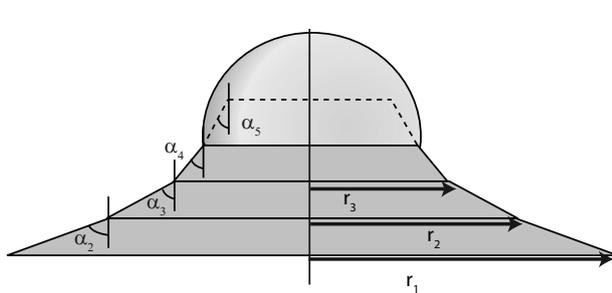
Le paragraphe précédent montre que la mobilité des interfaces apportées par la croissance détermine l'angle de mouillage quand le système a atteint l'équilibre. A long terme la seule solution est  $\alpha = 0$ .

On peut cependant déterminer l'évolution du système à la manière de Schmidt et al.[95]. Si on considère que l'équilibre est atteint rapidement (ie. l'apport de matière donne assez de mobilité à l'interface pour modifier sa forme) on peut calculer une évolution quasi-statique, pour laquelle chacun des pas est à l'équilibre. La seule différence entre le modèle de Schmidt et al.[95] et cette partie du développement est la relation entre  $\alpha$  et  $\phi$ .

Le modèle physique est donc le suivant :

- le système est à l'équilibre à la position 1
- l'arrivée de matière pousse le système hors équilibre
- le système évolue alors vers la nouvelle position d'équilibre, position 2

On peut calculer l'évolution du système de manière itérative selon l'algorithme suivant :



$$\begin{aligned} r_1 - r_2 &= \tan(\alpha_1).h \\ V_1 &= V_2 \\ \Rightarrow f(r_1, \phi_1) &= f(r_2, \phi_2) \\ \Rightarrow \text{d'où } \phi_2 &= \dots \\ \alpha_2 &= f(\phi_2) \text{ avec la courbe figure A.2} \\ \Rightarrow \text{d'où } \alpha_2 &= \dots \\ \text{itération suivante :} \\ r_2 - r_3 &= \tan(\alpha_2).h \end{aligned}$$

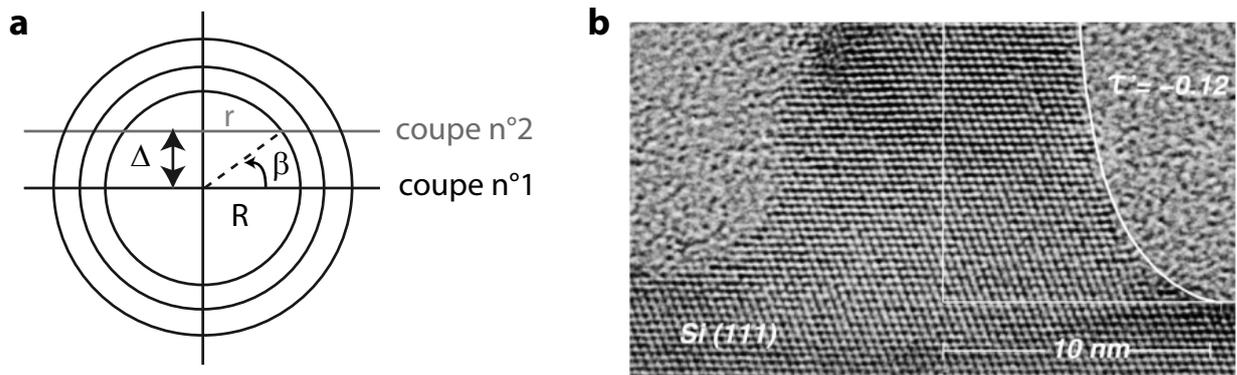
FIGURE A.4 – Illustration du calcul de la forme du fil par méthode itérative.

Si tout se passe bien le calcul doit converger vers  $\alpha \rightarrow 0$ .

Actuellement, ce calcul n'a pas été terminé par manque de temps.

### A.1.8 Comparaison avec l'expérience

Schmidt et al.[95] comparent leur résultat avec la coupe TEM d'un échantillon.



**FIGURE A.5** – [a] Problème de mesure issu de la coupe de l'échantillon. [b] Extrait de Schmidt et al.[95]

Il peut alors apparaître le problème suivant. Si la coupe de l'échantillon n'est pas réalisée au centre du fil (ce qui est une situation probable pour  $r_o=10$  nm), il existe un décalage entre les mesures selon l'orientation de la coupe. La relation de projection avec  $\Delta$  est complexe et sans autre données, il n'est pas possible d'obtenir un résultat clair.

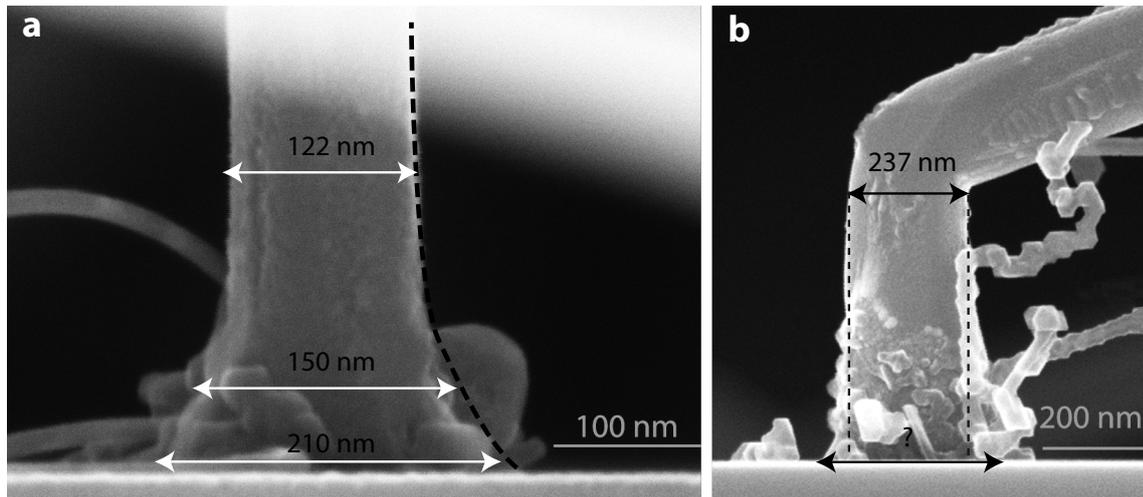
Si la méthode de mesure TEM n'est pas adaptée, les images SEM donnent des résultats exploitables (pour des fils assez larges).

Il faut cependant prendre plusieurs précautions :

1. les catalyseurs ne doivent pas échanger d'or entre eux lors de la croissance
2. le catalyseur ne doit pas perdre de l'or sur la surface pendant la croissance
3. la croissance radiale (silicium sur silicium) doit être négligeable (en particulier si la surface présente des clusters d'or)
4. la croissance doit être libre, sur Silicium et non-guidée par un pore

La condition (1) impose de travailler avec des catalyseurs localisés très espacés. La condition (4) privilégie l'utilisation de colloïdes. Les conditions (2) et (3) sont réunies lors de l'utilisation de HCl (cf. chapitre 4). En l'absence d'une seule de ces conditions, la mesure est faussée.

La figure A.6 présente deux nanofils dont la croissance respecte les conditions précédentes. La base est donc légèrement plus large, mais le démarrage du fil est parasité par d'autres débuts de croissance. On observe donc l'effet proposé mais il est difficile de le mesurer correctement.



**FIGURE A.6** – Image SEM de la base d'un nanofils obtenu sur Si[111] à partir de colloïdes. [a] Colloïde de 100 nm (650°C, SiH<sub>4</sub> 50 sccm, HCl 100 sccm, 15 min, Epigress). [b] Colloïde de 200 nm (650°C, SiH<sub>4</sub> 25 sccm, HCl 60 sccm, 15 min, Epigress).

### A.1.9 Conclusion

Dans cette approche, l'équilibre des tensions de surface s'exprime selon la relation de *Neumann*, grâce à l'effet de la croissance qui fait évoluer les interfaces vers leur forme d'équilibre. On montre alors qu'une croissance stable n'est possible que pour des fils présentant des flancs verticaux. Les variations de diamètre trouvent donc leur origine soit dans les pertes (ou les gains) d'or, soit dans l'effet de la croissance latérale.

L'approche proposée par Schmidt et al.[95] est intéressante mais il est difficile de conclure sur l'exactitude du phénomène physique proposé. Dans le cadre de l'hypothèse initiale (équilibre de Neumann atteint grâce à la croissance) on peut avoir :

- une évolution hors équilibre entre la situation initiale (goutte sur un plan) et la situation d'équilibre finale ( $\alpha = 0$ ) entre lesquelles le système évolue de manière indéterminée.
- une l'évolution quasi-statique, qui considère que l'équilibre est atteint à chaque instant.

L'intérêt principal de cette hypothèse supplémentaire est le calcul (numérique) de la forme du fil.

Les résultats expérimentaux, obtenus à partir d'échantillons réalisés dans des conditions expérimentales appropriées, n'apportent pas vraiment de réponse quand aux choix d'évolution proposés.

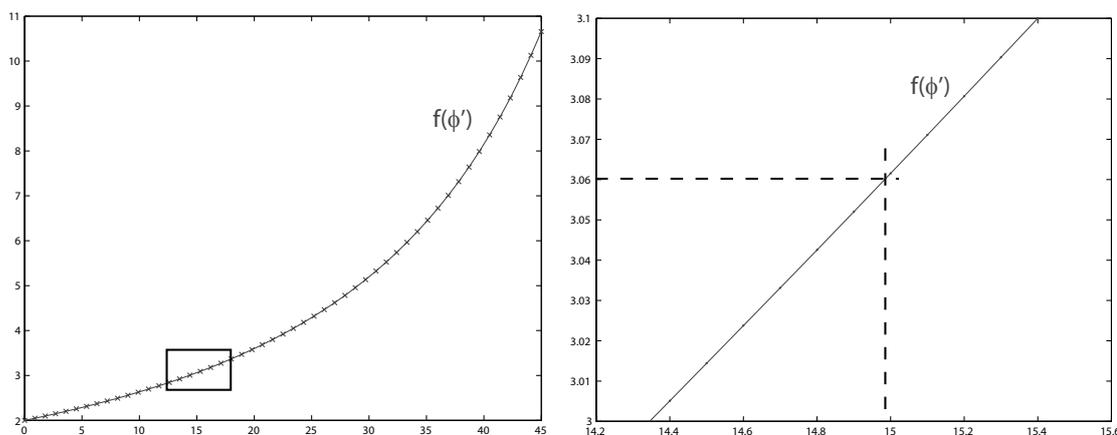
Du reste, tout ce calcul repose sur l'adéquation des hypothèses (relation de *Neumann*) et la validité du passage à la limite  $\alpha \rightarrow 0$ . Il n'est pas sûr que ces deux conditions soient vraies, mais ce développement aura permis de mettre en lumière quelques aspects de la modélisation de la croissance des nanofils.

## A.2. Résolution numérique de l'équation (3.21), chapitre 3

On avait trouvé au paragraphe 3.5 (p.71), l'équation suivante pour le calcul de l'angle de mouillage suivant des considérations uniquement géométriques.

$$3.06 = f(\phi') = \frac{2}{(\cos \phi')^3} + \frac{3 \tan \phi'}{(\cos \phi')^2} - (\tan \phi')^3 \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{2 + 3 \sin \phi' - (\sin \phi')^3}{(\cos \phi')^3} \quad (\text{A.20})$$



**FIGURE A.7** – Résolution graphique de l'équation (A.19).

Le tracé de cette fonction, figure A.7, pour  $\phi' \in [0, \pi/2[$  montre une variation croissante dans cet intervalle. On a donc une unique solution définie par  $\phi' = 15^\circ$ .

Cette solution est par ailleurs proche de la valeur du calcul de la partie précédente (A.1.3) qui donne  $\theta = \phi' \simeq 12^\circ$  pour un fil droit.

# Annexe B

## Thermodynamique

### Sommaire

---

<b>B.1</b>	<b>Mise en place des relations</b>	<b>190</b>
B.1.1	Définition de l'enthalpie libre	190
B.1.2	Potentiel chimique	191
B.1.3	Expression du potentiel chimique dans un mélange idéal	192
B.1.4	Equilibre chimique	193
<b>B.2</b>	<b>Méthode des potentiels des 'éléments chimiques'</b>	<b>194</b>
B.2.1	Problématique	194
B.2.2	Solution du problème : potentiel des 'éléments chimiques'	195
B.2.3	Application à la détermination du rayon critique	200
B.2.4	Données thermodynamiques de référence	201
B.2.5	Calcul de l'équilibre thermodynamique du système {Si,H,Cl}	201
<b>B.3</b>	<b>Potentiel chimique des systèmes de petite taille</b>	<b>203</b>
B.3.1	Approximation des systèmes sphériques	203
B.3.2	Potentiel du silicium dans le nanofils	203

---

### B.1. Mise en place des relations

#### B.1.1 Définition de l'enthalpie libre

##### *a. Corps pur*

L'enthalpie libre  $G$ , ou '*Gibbs energy*', est le potentiel thermodynamique adapté pour un système en équilibre avec un "pressostat" à la pression  $P$  et un "thermostat" avec la température  $T$ .

On peut écrire :

$$G(T, P) = H(T, P) - T.S(T, P) \quad (\text{B.1})$$

$$dG = VdP - SdT \quad (\text{B.2})$$

avec  $H(T, P)$  l'enthalpie du système ( $H = U + PV$ ) et  $S(T, P)$  l'entropie.

## b. Mélange

Pour un mélange, la composition  $(n_i, \dots, n_j)$  s'ajoute aux variables d'état  $(T, P)$ . On a donc  $G(T, P, n_i, \dots, n_j)$ . La décomposition de  $G$  en différentielle totale exacte s'écrit alors :

$$dG = T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} + P \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} + \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_j} \quad (\text{B.3})$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = V(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (\text{B.4})$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = -S(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (\text{B.5})$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \mu_i(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (\text{B.6})$$

Avec  $\mu_i(T, P, n_i, \dots, n_j)$  le potentiel chimique de l'élément  $i$  dans le mélange.

## B.1.2 Potentiel chimique

a. Extensivité de  $G$ 

$G$  est une fonction extensive vis à vis de la composition (quantité de matière)  $(n_i, \dots, n_j)$ . On peut donc additionner des systèmes identiques et obtenir la relation suivante :

$$G(T, P, \lambda n_i, \dots, \lambda n_j) = \lambda G(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (\text{B.7})$$

Cette caractéristique mathématique est appelée fonction homogène de degré  $\alpha = 1$ . De manière générale une fonction est homogène de degré  $\alpha$  si elle vérifie :

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^\alpha f(x, y) \quad (\text{B.8})$$

## b. Théorème d'Euler sur les fonctions homogènes

La théorème d'Euler sur les fonction homogènes de degré  $\alpha$  permet d'obtenir la relation suivante (eq B.9), illustrée ici pour une fonction de deux variables.

$$\alpha f(A, B) = A \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=A, y=B} + B \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=A, y=B} \quad (\text{B.9})$$

## c. Démonstration

La démonstration se base ici sur une fonction à deux variables,  $f(x, y)$ , mais est généralisable à une fonction de  $N$  variables.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=A, y=B} = \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[ \frac{f(\lambda A, B) - f(A, B)}{\lambda A - A} \right] \quad (\text{B.10})$$

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[ \frac{f(\lambda A, \lambda B) - f(A, B)}{(\lambda - 1)A} + \frac{f(\lambda A, B) - f(\lambda A, \lambda B)}{(\lambda - 1)A} \right] \quad (\text{B.11})$$

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[ \frac{(\lambda^\alpha - 1)F(A, B)}{(\lambda - 1)A} - \frac{B}{A} \cdot \frac{f(\lambda A, \lambda B) - f(\lambda A, B)}{(\lambda - 1)B} \right] \quad (\text{B.12})$$

$$= \left[ \lim_{\lambda \rightarrow 1} \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \lambda^\beta \right] \frac{f(A, B)}{A} - \frac{B}{A} \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=A, y=B} \quad (\text{B.13})$$

$$\Rightarrow \alpha \cdot f(A, B) = A \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=A, y=B} + B \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=A, y=B} \quad (\text{B.14})$$

d. Conséquence et expression de  $G$

Avec  $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$  on a :

$$G(T, P, n_i, \dots, n_j) = \sum_i n_i \cdot \mu_i(T, P, n_i, \dots, n_j) \quad (\text{B.15})$$

Remarque :  $\mu_i$  dépend de toutes les variables (et pas seulement de  $n_i$ ).

### B.1.3 Expression du potentiel chimique dans un mélange idéal

On se place ici dans le modèle des solution idéales, qui est la simple application aux phases condensées du modèle des gaz parfaits.

a. Variation en pression d'un gaz pur

Avec l'équation d'état des gaz parfaits on peut calculer la variation en pression de  $G$  pour un volume  $V$  contenant  $n$  moles d'un gaz pur.

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V = \frac{nRT}{P} \quad (\text{B.16})$$

$$\Rightarrow G(T, P) = G(T, P_0) + n \cdot RT \cdot \ln(P/P_0) \quad (\text{B.17})$$

$$= n \left( \frac{G(T, P_0)}{n} + RT \cdot \ln(P/P_0) \right) \quad (\text{B.18})$$

$$\Rightarrow n \cdot \mu(T, P) = n \left( \mu(T, P_0) + RT \cdot \ln(P/P_0) \right) \quad (\text{B.19})$$

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_0) + RT \ln(P/P_0) \quad (\text{B.20})$$

## b. Mélange de deux gaz

Les gaz parfaits n'interagissant pas on a :

$$G_{\text{mélange}}(T, P, n_1, n_2) = G_1(T, P_1, n_1) + G_2(T, P_2, n_2) \quad (\text{B.21})$$

$$= n_1 \left( \mu(T, P_1) + RT \ln(P_1/P_0) \right) + n_2 \left( \mu(T, P_2) + RT \ln(P_2/P_0) \right) \quad (\text{B.22})$$

$$\text{avec } P = P_1 + P_2 \quad (\text{B.23})$$

On a alors :

$$\mu_{1 \text{ mélange}}(T, P, n_1, n_2) = \mu_1(T, P_0) + RT \ln(P_1/P_0) \quad (\text{B.24})$$

Avec  $P_1$  en fonction de  $P$  :

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P \quad (\text{B.25})$$

On a alors :

$$\mu_{1 \text{ mélange}}(T, P, n_1, n_2) = \mu_1(T, P_0) + RT \ln(P/P_0) + RT \cdot \ln(x_1) \quad (\text{B.26})$$

$$\text{avec } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{B.27})$$

$$\text{soit } \mu_{1 \text{ mélange}}(T, P, n_1, n_2) = \mu_{1 \text{ pur}}(T, P) + RT \cdot \ln(x_1) \quad (\text{B.28})$$

Cette expression du potentiel chimique, issue du modèle des gaz parfaits, peut être appliquée aux phases condensées. Cette approximation est appelée l'approximation des *solutions idéales*. On a alors :

$$\mu_{1 \text{ mélange idéal}}(T, P, n_1, n_2) = \mu_{1 \text{ mélange idéal}}(T, P, x_1) = \mu_{1 \text{ pur}}(T, P) + RT \cdot \ln(x_1) \quad (\text{B.29})$$

*Remarque : la notation en  $(T, P, x_i)$  est trompeuse car les vraies variables d'état du système restent  $(T, P, n_i, \dots, n_j)$ , en particulier lors des opérations de dérivation ou d'intégration.*

## B.1.4 Equilibre chimique

## a. Formulation

Pour un système  $\Sigma$  constitué de deux sous systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  à l'équilibre mécanique et thermique l'expression de  $dG$  se réduit à :

$$dG = dG_1 + dG_2 = \sum_i dn_i^{(1)} \cdot \mu_i^{(1)} + dn_i^{(2)} \cdot \mu_i^{(2)} \quad (\text{B.30})$$

On autorise simplement les échanges entre  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  donc  $dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)} = dn_i$

$$dG = \sum_i dn_i \cdot (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) \quad (\text{B.31})$$

On doit avoir  $dG < 0$  pour une évolution vers l'équilibre (minimum de  $G$ ) ce qui revient à dire que la migration de matière se fait des hauts potentiels chimiques vers les bas potentiels chimiques.

L'équilibre  $dG = 0$  peut alors être obtenu de deux manières  $dn_i = 0$  ou  $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ .

Dans le cas  $dn_i = 0$  on interdit le transfert de matière entre les deux phases. Le calcul présenté n'a alors plus de sens.

L'équilibre "chimique" est les phases (1) et (2) est donc caractérisé par :

$$\forall i \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (\text{B.32})$$

Cet équilibre à deux phases peut être étendu à un équilibre multiphase en considérant chacun des équilibres internes à deux phases. A l'équilibre thermodynamique le potentiel chimique d'un élément est égal dans toutes les phases du système.

*Remarque : le calcul présenté ci-dessus nécessite que chacun des composants  $i$  soit présent dans toutes les phases du système global, à des concentrations diverses (possiblement très petites), mais jamais nulles. Si un des composants ne peut pas passer une interface, il n'y a alors plus d'égalité pour le potentiel chimique de ce dernier. La pression osmotique est une application classique de ce phénomène (on ne raisonne que sur le potentiel chimique du solvant).*

### b. Limitations

En présence d'un transfert de matière par réaction chimique, les concentrations de certains éléments peuvent être rigoureusement nulles dans certaines phases. Dans ces conditions il n'est *pas possible* de raisonner sur les potentiels chimiques avec de simples égalités.

Un exemple très concret est la définition du potentiel chimique de  $\text{SiH}_4$  (espèce volatile) comme composant d'une phase solide.

Ce problème vient directement d'une mauvaise interprétation du potentiel chimique. Dans le cas où un élément n'est pas présent dans toutes les phases, le potentiel chimique de cet élément n'est **pas** le potentiel thermodynamique du système. Il n'est alors simplement pas possible de décrire l'évolution du système avec ce paramètre.

*Remarque : cette limitation est particulièrement visible dans la formulation classique de l'effet Gibbs-Thompson, 4.1.2 (p.110). La présence de "silicium" en phase gaz est en effet assez douteuse. On peut cependant traiter ce problème de manière rigoureuse avec le formalisme de la partie suivante.*

---

## B.2. Méthode des potentiels des 'éléments chimiques'

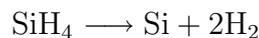
### B.2.1 Problématique

Le potentiel chimique, tel qu'il est défini à la partie B.1.1 ne convient pas à l'expression d'un transfert de matière générique.

En effet la conservation des *espèces chimiques* n'est qu'un cas particulier de la conservation

de la masse. De manière plus générale<sup>1</sup>, ce ne sont pas les *espèces chimiques* qui sont conservées mais les atomes, *éléments chimiques*.

Pour notre cas particulier



Ce n'est pas le  $\text{SiH}_4$  qui est conservé mais le nombre d'atomes de silicium ou d'hydrogène.

La solution classique consiste alors à définir une variable d'avancement chimique  $\xi$  et de dériver  $G$  par rapport à cette nouvelle variable.  $\xi$  représente alors un flux de matière générique se répartissant entre les différents composés.

## B.2.2 Solution du problème : potentiel des 'éléments chimiques'

### a. Formulation

L'approche en avancement chimique  $\xi$  n'est qu'un cas particulier d'une formulation plus générique du problème.

La conservation de la masse indique que les variables *naturelles* de la 'composition' ne sont pas les '*espèces chimiques*' (molécules  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) mais les '*éléments chimiques*' (atome Si et H). On réalise donc la transformation :

$$G(T, P, n_{\text{SiH}_4}, n_{\text{H}_2}) \rightarrow G(T, P, N_{\text{Si}}, N_{\text{H}}) \quad (\text{B.33})$$

On peut alors définir un '*potentiel des éléments chimiques*'  $\lambda$  à partir des ces nouvelles variables d'état.

$$G(T, P, N_{\text{Si}}, N_{\text{H}}) = N_{\text{Si}} \times \lambda_{\text{Si}} + N_{\text{H}} \times \lambda_{\text{H}} \quad (\text{B.34})$$

Cette méthode d'analyse est la base de toute les techniques de calcul d'équilibre thermodynamique chimique pour les systèmes multi-phases. Des implémentations de cette méthode ont été réalisées dans les programmes STAJAN par W.R. Reynolds en 1986[141] ou SOLGASMIX en 1975[142].

*'The element-potential method for chemical equilibrium analysis is a powerful technique that is virtually unknown in the thermodynamic community. It provides a superior mean for solution of complicated problems, especially those involving several phases. The concept of element potential is so useful that it should be included, if not preferred, in any advanced instruction on chemical equilibrium.'* W.R Reynolds 1986[141].

Dans le cas de l'équilibre liquide-solide  $\text{AuSi}_{\text{liquide}}/\text{Si}_{\text{solide}}$  les deux définitions des potentiels des '*éléments chimiques*' et des '*espèces chimiques*' coïncident. L'intérêt du potentiel des '*elements chimiques*' n'apparaît donc qu'à l'interface l'interface liquide/gaz.

---

1. Cette approche n'est pas encore universelle car les désintégrations radioactives ne sont pas traitées par ce modèle.

## b. Implémentation

Cette partie remet au goût du jour (avec les notations usuelles) le calcul de la préface de W.R Reynolds[141]. Les références récentes étant très concises sur le sujet [143] et les articles de référence difficiles à trouver[141, 142], le calcul est ici explicité complètement.

Le principe du calcul est démontré de manière générale. On illustre les étapes clefs de ce développement sur le système biphasique simple : (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>) phase gaz (g) et Si phase solide (s).

On cherche donc à minimiser  $G$  pour le système global (avec  $j$  l'indice des 'espèces chimiques')

$$G = \sum_j \mu_j \cdot n_j \quad (\text{B.35})$$

$$\text{avec } \mu_j = \mu_j^0(T, P) + RT \ln(x_j) \quad \text{et } j = \{\text{SiH}_4, \text{H}_2, \text{Si}\} \quad (\text{B.36})$$

$$G = \mu_{\text{SiH}_4}^{(g)} \cdot n_{\text{SiH}_4} + \mu_{\text{Si}_2\text{H}_6}^{(g)} \cdot n_{\text{Si}_2\text{H}_6} + \mu_{\text{H}_2}^{(g)} \cdot n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{Si}}^{(s)} \cdot n_{\text{Si}} \quad (\text{B.37})$$

*Remarque :  $x_i$  est relatif à la phase (s) ou (g). En particulier  $x_{\text{Si}} = 1$  dans notre exemple.*

On exprime alors les contraintes  $N_i = C^{ste}$  (conservation la quantité totale 'd'atome  $i$ ') qui lient les variations des  $n_j$  entre eux. Avec  $j$  l'indice des 'espèces chimiques' et  $i$  l'indice des 'éléments chimiques' on a :

$$N_i = \sum_j C_{ij} n_j \quad (\text{B.38})$$

$$N_{\text{Si}} = n_{\text{SiH}_4} + 2 \cdot n_{\text{Si}_2\text{H}_6} + n_{\text{Si}} \quad (\text{B.39})$$

$$N_{\text{H}} = 4 \cdot n_{\text{SiH}_4} + 6 \cdot n_{\text{Si}_2\text{H}_6} + n_{\text{H}_2} \quad (\text{B.40})$$

$$(\text{B.41})$$

Soit la matrice suivante pour les  $C_{ij}$   $j = \{\text{SiH}_4, \text{Si}_2\text{H}_6, \text{H}_2, \text{Si}\}$ ,  $i = \{\text{Si}, \text{H}\}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 1 \\ 4 & 6 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.42})$$

Dans ces conditions on cherche la distribution de  $n_{\text{SiH}_4}$ ,  $n_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ ,  $n_{\text{Si}}$  et  $n_{\text{H}_2}$  qui minimise  $G$  selon les contraintes de conservation de  $N_{\text{Si}}$  et de  $N_{\text{H}}$ .

En normalisant  $G$  par rapport à la température  $\bar{G} = G/RT$ , on a pour une variation arbitraire de composition  $dn_j$  :

$$d\bar{G} = \sum_j \left( \bar{\mu}_j^0(T, P) + \ln(x_j) \right) . dn_j + \sum_j \left( n_j \cdot \frac{1}{x_j} \right) . dx_j \quad (\text{B.43})$$

$$\frac{n_j}{x_j} = n_\phi \quad \text{et } n_\phi \text{ le nombre total de moles dans la phase } \phi \quad (\text{B.44})$$

$$\text{on a } \sum_j n_j \cdot \frac{1}{x_j} . dx_j = \sum_\phi \left( n_\phi \cdot \sum_j dx_j \right) \quad (\text{B.45})$$

$$\text{dans chaque phase } \phi \quad \sum_j x_j = 1 \Rightarrow \sum_j dx_j = 0 \quad (\text{B.46})$$

$$d\bar{G} = \sum_j \left( \bar{\mu}_j^0(T, P) + \ln(x_j) \right) dn_j \quad (\text{B.47})$$

On doit donc chercher  $d\bar{G} = 0$  selon les contraintes  $N_i = C^{ste}$  qui lient les  $dn_j$  entre eux.

$$dN_i = 0 = \sum_j C_{ij} . dn_j \quad (\text{B.48})$$

On peut donc utiliser le formalismes des multiplicateurs de Lagrange et chercher :

$$d\bar{G} = \sum_j \left( \bar{\mu}_j^0(T, P) + \ln(x_j) \right) dn_j - \sum_i \lambda_i \sum_j C_{ij} . dn_j \quad (\text{B.49})$$

Ce qui revient à l'équation suivante pour chaque 'espèce  $j$ '

$$\bar{\mu}_j^0(T, P) + \ln(x_j) - \sum_i \lambda_i C_{ij} = 0 \quad (\text{B.50})$$

D'ou l'expression de  $x_j$

$$x_j = \exp\left(-\bar{\mu}_j^0(T, P) + \sum_i \lambda_i C_{ij}\right) \quad (\text{B.51})$$

On peut alors se reporter aux équations B.36 et B.35 pour obtenir :

$$\mu_j(T, P)/RT = \sum_i \lambda_i \cdot C_{ij} \quad (\text{B.52})$$

$$G/RT = \sum_j n_j \cdot \left( \sum_i \lambda_i \cdot C_{ij} \right) \quad (\text{B.53})$$

$$G/RT = \sum_i \lambda_i \cdot \left( \sum_j C_{ij} \cdot n_j \right) \quad (\text{B.54})$$

$$G/RT = \sum_i \lambda_i \cdot N_i = \lambda_{Si} \cdot N_{Si} + \lambda_H \cdot N_H \quad (\text{B.55})$$

Les paramètres de Lagrange  $\lambda_i$  sont donc les potentiels des 'éléments chimique  $i$ '. Ils représentent l'augmentation du potentiel thermodynamique lors de l'ajout d'une mole d'atomes  $i$  (se répartissant de manière complexe entre les composants  $j$ ).

On vient donc de simplifier le problème de minimisation de G. Au lieu de 4 variables,  $j=\{\text{SiH}_4, \text{Si}_2\text{H}_6, \text{H}_2, \text{Si}\}$ , on a maintenant 2 variables,  $i=\{\text{Si}, \text{H}\}$ .

Cette simplification semble mineure pour cet exemple simpliste mais elle prend tout son sens quand il s'agit de minimiser G selon 16 variables de composition et 2 phases  $\{\text{Si}(s), \text{Si}(g), \text{H}_2, \text{H}(g), \text{Cl}_2, \text{Cl}(g), \text{HCl}, \text{SiH}, \text{SiCl}, \text{SiCl}_2, \text{SiCl}_3, \text{SiH}_4, \text{SiH}_3\text{Cl}, \text{SiH}_2\text{Cl}_2, \text{SiHCl}_3, \text{SiCl}_4\}$  ou simplement par rapport à  $\{\text{Si}, \text{H}, \text{Cl}\}$ .

Les  $\lambda_i$  ne sont pas une propriété caractéristique de l'atome  $i$  mais dépendent des 'espèces chimiques' considérées dans chaque phase. Comme le fait remarquer Reynolds, il s'agit là du principal obstacle à leur utilisation (en plus du caractère non-intuitif de leur définition par rapport à l'usage classique des potentiels des 'espèces chimiques').

On peut calculer les  $\lambda_i$  avec les équations suivantes :

$$N_i = \sum_j C_{ij} \cdot N_\phi \cdot x_j \quad \text{avec } N_\phi \text{ le nombre de mole total de la phase } \phi \quad (\text{B.56})$$

$$x_j = \exp(-\overline{\mu}_j^0(T, P) + \sum_i \lambda_i C_{ij}) \quad (\text{B.57})$$

$$\sum_{j \text{ dans } \phi} x_j = 1 \quad (\text{B.58})$$

Le système formé par les relations (B.56) (B.57) (B.58) comporte les  $i$  inconnues  $\lambda_i$  et  $\phi$  inconnues  $N_\phi$ . Les relations (B.56) et (B.57) donnent  $i$  équations et (B.58) représente  $\phi$  équations, le problème est donc bien posé.

### c. Calcul

Dans notre cas on se place dans les conditions du réacteur  $P=20\text{mbar}$ ,  $T=900\text{K}$  ( $\simeq 650^\circ\text{C}$ ).

$$x_{(\text{Si})_s} = \exp(-\overline{\mu}_{(\text{Si})_s}^0(T, P) + \lambda_{\text{Si}} \cdot C_{\text{Si}/(\text{Si})_s}) \quad \text{et } C_{\text{Si}/(\text{Si})_s} = 1 \quad (\text{B.59})$$

$$x_{(\text{SiH}_4)_g} = \exp(-\overline{\mu}_{(\text{SiH}_4)_g}^0(T, P) + \lambda_{\text{Si}} + 4 \cdot \lambda_{\text{H}}) \quad (\text{B.60})$$

$$x_{(\text{Si}_2\text{H}_6)_g} = \exp(-\overline{\mu}_{(\text{Si}_2\text{H}_6)_g}^0(T, P) + \lambda_{\text{Si}} + 6 \cdot \lambda_{\text{H}}) \quad (\text{B.61})$$

$$x_{(\text{H}_2)_g} = \exp(-\overline{\mu}_{(\text{H}_2)_g}^0(T, P) + 2 \cdot \lambda_{\text{H}}) \quad (\text{B.62})$$

$$x_{(\text{SiH}_4)_g} + x_{(\text{Si}_2\text{H}_6)_g} + x_{(\text{H}_2)_g} = 1 \quad (\text{B.63})$$

$$x_{(\text{Si})_s} = 1 \quad (\text{B.64})$$

On doit donc calculer  $\overline{\mu}_j^0(T, P)$  selon l'équation usuelle

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_j^0(T, P) &= \frac{1}{RT} \cdot \mu_j(T, P_0) + \ln(P/P_0) \\ &= \frac{1}{RT} \left( H - H^0(T, P_0) + H^0(T, P_0) - T \cdot S(T) \right) + \ln(P/P_0) \end{aligned}$$

*Remarque : pour les phases condensées on prend plutôt  $\mu_j(T, P) = \mu_j(T, P_0) + V_m(P - P_0)$ . Avec  $V_m$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $(P - P_0)$  en Pa.*

Les tables de référence [48] et [143] donnent avec  $T_0 = 298.15\text{K}$  et  $P_0 = 10^5\text{Pa} = 1\text{bar}$ .

Composé	$H^0(T_0, P_0)$ kJ/mol	$H - H^0(900\text{ K}, P_0)$ kJ/mol	$S(900\text{ K})$ J/K	$\overline{\mu}_j^0(900\text{ K}, 20\text{ mbar})$ mol <sup>-1</sup>	ref
H <sub>2</sub>	0	17.676	163.061	-21.16	[48]
SiH <sub>4</sub>	34.309	38.808	271.982	-26.8	[48]
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	80.3	68.887	393.111	-31.25	[143]
Si(s)	0	14.331	44.579	-7.36	[48]

Volume molaire du silicium,  $V_{mSi} = 12,06 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

**TABLE B.1** – Données thermodynamiques de référence pour le calcul des  $\lambda_i$ .

On trouve donc directement  $\lambda_{Si} = \overline{\mu}_{(Si)s}^0(T, P) = -7.36$

Les données thermodynamiques indiquent que H<sub>2</sub> prédomine largement dans la phase gaz (cf. tableau B.3).

On peut donc considérer que  $x_{H_2} = 1$ .

Soit  $\lambda_H = \overline{\mu}_{(H_2)g}^0(T, P)/2 = -10.58$

On peut alors calculer  $x_{SiH_4}$  et  $x_{Si_2H_6}$  :

$$x_{SiH_4} = \exp(26.8 - 7.36 - 4 \times 10.58) = \exp(-22.88) = 1.15 \times 10^{-10} \quad (\text{B.65})$$

$$x_{Si_2H_6} = \exp(31.25 - 2 \times 7.36 - 6 \times 10.58) = \exp(-46.95) = 4.07 \times 10^{-21} \quad (\text{B.66})$$

On confirme donc l'hypothèse de prédominance de H<sub>2</sub> ( $x_{H_2} = 1$ ).

L'équilibre thermodynamique à 650°C (900 K) et 20 mbar entre une phase de Si solide et un mélange gazeux (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>) est caractérisé par les pressions partielles suivantes :

Pression totale	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	P <sub>SiH<sub>4</sub></sub>	P <sub>Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>
20 mbar	20 mbar	$2.3 \times 10^{-9}$ mbar	$8.1 \times 10^{-20}$ mbar

**TABLE B.2** – Pressions partielles à l'équilibre thermodynamique entre une phase solide Si et un mélange gazeux (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>) à (650°C, 20 mbar).

En partant d'un mélange gazeux classique de la CVD (20 sccm SiH<sub>4</sub>, 2000 sccm H<sub>2</sub>) on a  $x_{SiH_4} = 9 \times 10^{-3}$  et  $P_{SiH_4} = 0.198$  mbar.

**L'intégralité du silicium contenu dans le silane passe dans la phase solide.**

*Remarque : ce type de calcul peut se faire 'à la main' dès qu'un composé prédomine largement dans une phase ( $x_j \simeq 1$ ).*

## d. Conclusion sur les potentiel des 'éléments chimiques'

La mise en place des potentiels des 'éléments chimiques' permet de définir rigoureusement le potentiel chimique du "silicium" en phase gaz et dans la phase solide<sup>2</sup>. Ce calcul permet de justifier l'approche de Givargizov[14] et la formulation classique de l'effet '*Gibbs-Thompson*'.

Dans la pratique, le potentiel de l'*élément chimique* est à peu près le potentiel chimique de l'espèce prédominante en phase gaz. Dans le cas présent, le potentiel de l'*élément chimique* silicium est donc celui du silane SiH<sub>4</sub> (cf. tableau B.3) dans la phase gaz et celui du silicium solide dans la phase solide.

Il est cependant important de bien saisir les différences fondamentales de modélisation entre ces deux formes de potentiel.

### B.2.3 Application à la détermination du rayon critique

Comme vu ci-dessus, la méthode des 'éléments chimiques' permet de calculer la composition à l'équilibre du système. On peut alors reprendre ces données pour calculer la valeur du rayon critique selon l'effet '*Gibbs-Thompson*'.

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma \cdot V_m}{r^*} \quad (\text{B.67})$$

*Remarque : voir la partie suivante B.3.2 pour la démonstration de cette expression.*

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> étant négligeable en phase gaz par rapport à SiH<sub>4</sub> (ainsi que toute autre espèce de type SiH<sub>x</sub>) on peut calculer la sursaturation  $\Delta\mu$  de la phase gaz par rapport au silane (cf. paragraphe 4.1.2 p.110) :

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln\left(\frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{SiH}_4 \text{ eq}}}\right) \quad (\text{B.68})$$

$$= 8.314 \times 900 \cdot \ln\left(\frac{0.198}{2.3 \times 10^{-9}}\right) = 1.36 \times 10^5 \text{ J/mol} \quad (\text{B.69})$$

On peut alors calculer le rayon critique en approximant  $\gamma_{\text{Si}}(s) = \gamma(\text{Si}_{\langle 111 \rangle}) = 1.060 \text{ J/m}^2$ [68] et le volume molaire du silicium,  $V_{m \text{ Si}} = 12,06 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma V_{m \text{ Si}}}{r^*} \quad (\text{B.70})$$

$$\Leftrightarrow r^* = \frac{2\gamma V_{m \text{ Si}}}{\Delta\mu} \quad (\text{B.71})$$

$$r^* = \frac{2 \times 12.06 \times 10^{-6} \times 1.06}{1.36 \times 10^5} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{B.72})$$

$$(\text{B.73})$$

2. On considère ici les phases solide et gaz séparément pour cette définition du potentiel de l'*élément chimique* silicium.

On calcule donc un rayon critique de 1.8 Å dans nos conditions de croissance usuelles, bien inférieur à la taille limite observée dans la partie 4.3 (20 nm). La maille du silicium cubique vaut  $\sim 5.4$  Å, la valeur de  $r^*$  trouvée correspond à environ 2 atomes de silicium, ce qui n'a pas de sens vis à vis de "l'énergie de surface" et des hypothèses thermodynamiques utilisées ici. On peut cependant conclure que l'effet Gibbs-Thompson, dans la présente formulation, n'est pas limitant pour la croissance des fils.

### B.2.4 Données thermodynamiques de référence

Le tableau B.3 (p.202) indique l'enthalpie de formation standard  $\Delta_r H^\circ(298.15\text{K})$  pour les composés du système {Si, H, Cl}.

L'enthalpie standard de formation est calculée à partir de la réaction suivante (à partir de l'état de référence des composés Si, H et Cl).



On constate que parmi tous les composés contenant du silicium seuls les chlorosilanes (et les composés proches,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ) présentent une enthalpie de formation positive. L'obtention de ces derniers en quantité importante est donc possible.

Pour les composés hydrogénés, le silane  $\text{SiH}_4$  est de loin la molécule la plus stable.

*Remarque : les composés  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3$  sont tellement réactifs que leurs données thermodynamiques ne sont pas répertoriées dans [143] ou [48].*

### B.2.5 Calcul de l'équilibre thermodynamique du système {Si,H,Cl}

Le système { Si,H,Cl } met en jeu des chlorosilanes. Les pressions partielles de ces derniers dans la phase gaz peuvent être importantes à l'équilibre thermodynamique. On utilise ici le programme STAJAN[141] pour obtenir la composition de la phase gaz à l'équilibre thermodynamique.

Le système considéré est formé par {Si(s),  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , HCl, SiH, SiCl,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ } dans la phase gaz et  $\text{Si}_{\text{solide}}$  (Si(s)) dans la phase solide.

La figure B.1 (p.202) présente l'évolution selon la température (450°C-1300°C) de la composition à l'équilibre du système présenté ci-dessus, dans les conditions classiques d'un dépôt dans notre réacteur CVD.

On observe qu'à basse température  $\text{SiCl}_4$  domine ( $\Delta_r H^0$  le plus faible) mais qu'à haute température  $\text{SiCl}_2$  est l'espèce majoritaire. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Bloem et al.[144, 145].

Composé	$\Delta_r H^\circ(298.15\text{K})$ (kJ/mol)
Si(s)	0
H <sub>2</sub>	0
Cl <sub>2</sub>	0
HCl	-92
SiH	377
SiCl	198
SiCl <sub>2</sub>	-169
SiCl <sub>3</sub>	-390
SiH <sub>4</sub>	34
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	80
SiH <sub>3</sub> Cl	-142
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-320
SiHCl <sub>3</sub>	-496
SiCl <sub>4</sub>	-663

TABLE B.3 – Données thermodynamiques de référence selon [143] et/ou [48].

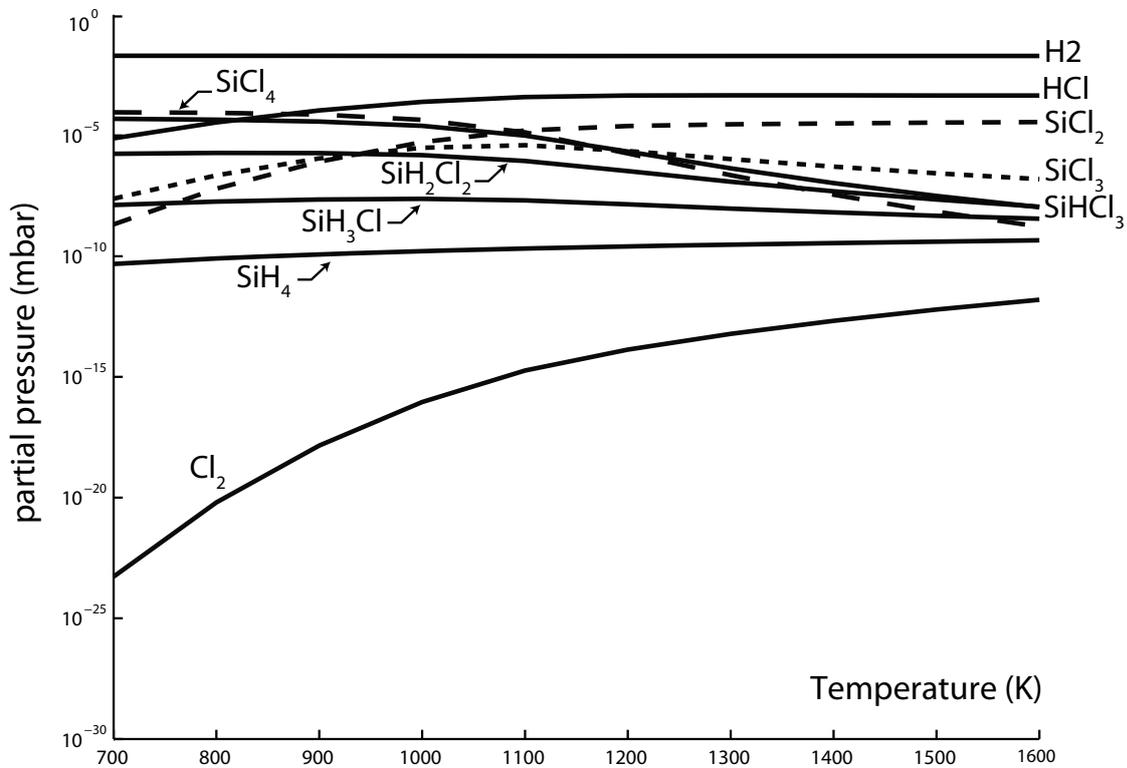


FIGURE B.1 – Composition à l'équilibre thermodynamique pour le système {Si(s), H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl, SiH, SiCl, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>} dans les conditions de dépôt suivantes ( 20 mbar pression totale, 100 sccm HCl, 25 sccm SiH<sub>4</sub>, 3700 sccm H<sub>2</sub>)

## B.3. Potentiel chimique des systèmes de petite taille

A partir d'une certaine taille la contribution de l'énergie surface à l'énergie totale n'est plus négligeable. On alors :

$$U_{small} = U_{vol} + \gamma \cdot A \quad (\text{B.74})$$

Avec  $U$  l'énergie interne du système,  $\gamma$  l'énergie par unité de surface et  $A$  l'aire de l'interface entre le système et son environnement. On peut alors calculer un nouveau potentiel chimique  $\mu_{small}$  qui dépend de la forme et de la taille du système

*Remarque : dans l'approximation présentée ici  $\gamma$  est indépendante de l'orientation de la surface.*

### B.3.1 Approximation des systèmes sphériques

Dans le cas d'un système en forme de sphère on peut réduire la description de la forme au seul rayon. Le système est alors décrit par les variables d'état  $(T, P, r)$ .

On définit la nouvelle énergie libre de 'Gibbs' (enthalpie libre) selon

$$G_{small}(T, P, r) = U_{small} + PV - TS \quad (\text{B.75})$$

$$G_{small}(T, P, r) = G(T, P) + \gamma A(r) \quad (\text{B.76})$$

On peut alors chercher l'enthalpie libre molaire :

$$\frac{\partial G_{small}}{\partial n} = \frac{\partial G}{\partial n} + \gamma \frac{\partial A(r)}{\partial n} \quad (\text{B.77})$$

$$A = \pi r^2 \quad n = \frac{4\pi r^3}{3V_m} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial A}{\partial n} = \frac{2V_m}{r} \quad (\text{B.78})$$

$$\frac{\partial G_{small}}{\partial n} = \frac{\partial G}{\partial n} + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad (\text{B.79})$$

$$\boxed{\mu_{small}(T, P, r) = \mu(T, P) + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r}} \quad (\text{B.80})$$

On peut alors identifier le terme  $V_m \cdot (2\gamma/r)$  à la discontinuité de pression de *Laplace*. Soit :

$$\mu_{small}(T, P, r) = \mu(T, P + \Delta P) \quad \text{et} \quad \Delta P = 2\gamma/r \quad (\text{B.81})$$

### B.3.2 Potentiel du silicium dans le nanofils

On peut effectuer le même raisonnement sur un système cylindrique de rayon  $r$  fixe et de hauteur variable  $h$

On a alors :

$$A = 2\pi r \cdot h \quad n = \frac{\pi r^2 h}{V_m} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial A}{\partial n} = \frac{2\pi r \cdot V_m}{\pi r^2} = \frac{2V_m}{r} \quad (\text{B.82})$$

Par un simple hasard mathématique, l'expression est donc exactement la même que pour le système sphérique.

On a donc :

$$\boxed{\mu_{Si \text{ nanofil}}(T, P, r) = \mu_{Si}(T, P) + \frac{2 \cdot \gamma_{Si} \cdot V_m}{r}} \quad (\text{B.83})$$

*Remarque : on vérifie bien la disparition du terme de surface pour  $r \rightarrow \infty$ .*

# Annexe C

## Oxydation et autres pollutions de surface

### Sommaire

---

<b>C.1 Oxydation</b> . . . . .	<b>205</b>
C.1.1 Résultat expérimentaux . . . . .	205
C.1.2 Interprétation . . . . .	207
C.1.3 Conclusion et nouvelle procédure d'expérience . . . . .	210
<b>C.2 Stockage en boîtes de plastique</b> . . . . .	<b>210</b>

---

D'ordinaire, on trouve dans le réacteur les gaz que l'on y a introduit. Il existe cependant des cas particuliers dans lesquels une fuite ou un élément du réacteur libère un autre matériau dans l'enceinte. Ce phénomène sera étudié dans la partie C.1.

De même, on suppose que les boîtes de stockage en plastique ne sont jamais propres et que le simple fait d'y stocker un échantillon entraîne un dépôt d'hydrocarbures. Cette couche d'hydrocarbure est facilement mise en évidence lors de l'observation SEM de vieux échantillons. Le faisceau d'électrons crée alors des pyramides de carbone sur les zones fortement exposées. Cependant quelques lots de boîtes peuvent révéler d'autres surprises, comme exposé dans la partie C.2.

---

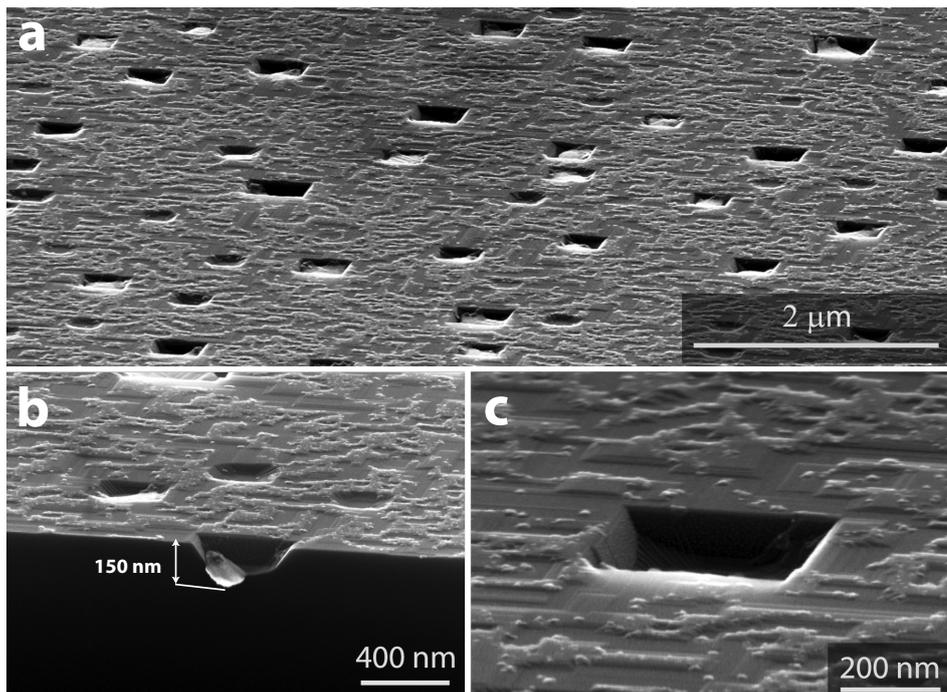
### C.1. Oxydation

Lors du démarrage du réacteur Easywire, nous avons pu constater des structurations de surface inhabituelles sur de simples échantillons de Si[100] recuits dans H<sub>2</sub>. Cette observation a été le point de départ d'une série d'expériences destinée à mettre en évidence le phénomène et à en éliminer la cause.

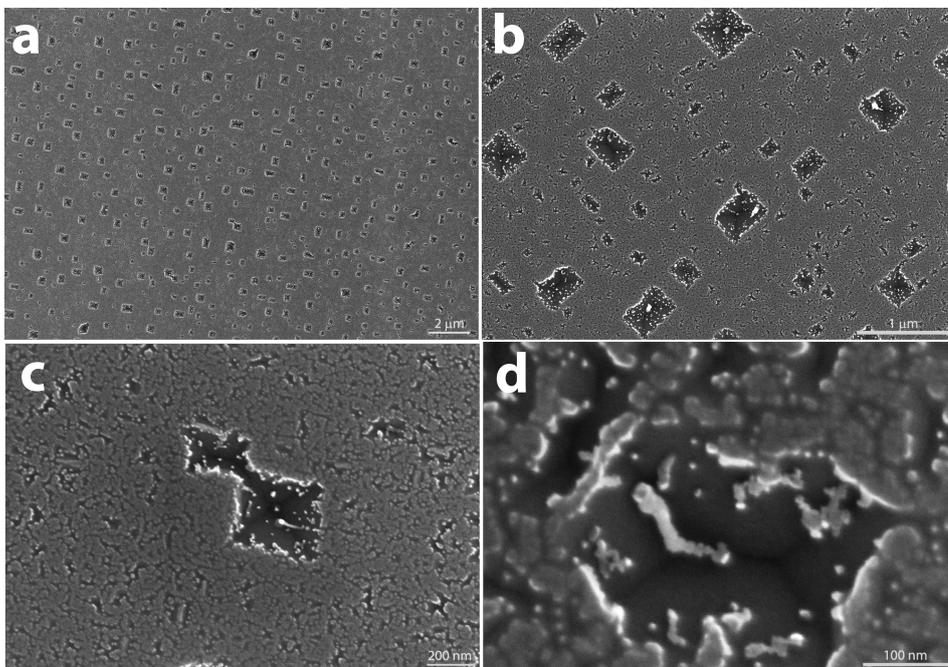
#### C.1.1 Résultat expérimentaux

*a. Si[100] + 2nm Au*

La figure C.1 montre le résultat d'un recuit sous H<sub>2</sub> à 850°C pendant 10 min sur un échantillon de Si[100] présentant une couche d'or de 2 nm d'épaisseur.



**FIGURE C.1** – Images SEM : Recuit 850°C H<sub>2</sub>, 10 min, sur Si[100]+2 nm Au. Apparition de trous rectangulaires sur toute la surface.



**FIGURE C.2** – Images SEM : Recuit 850°C H<sub>2</sub>, 15 min, sur Si[100] désoxydé.

Des trous extrêmement importants ( $>100$  nm de profondeur) se forment sur toute la surface du substrat. La surface en elle-même présente aussi une certaine rugosité, en plus des terrasses rectangulaires attendues.

Cette rugosité ne disparaît pas après une désoxydation chimique (HF), ce qui indique qu'elle est constituée de silicium. Il s'agit donc d'une surface de silicium désoxydée, avec des "trous" et une structuration de surface.

### b. Si[100]

Afin de préciser les résultats obtenus, la même expérience a été réalisée avec un échantillon de Si[100] simple (surface propre et désoxydée). La figure C.2 présente le résultat du recuit, où l'on retrouve le même type de structure.

De la même manière, une désoxydation chimique (HF) ne change pas l'état de surface et conserve les structures obtenues. On est donc en présence d'une surface de silicium désoxydée, présentant une structuration de surface particulière.

## C.1.2 Interprétation

En l'absence d'élément étranger, le silicium Si[100] ne se structure pas spontanément en "trous". Ces observations indiquent donc la présence d'une "pollution" qui réagit facilement avec Si et dont il est difficile de s'affranchir.

L'oxygène  $O_2$  ou l'eau  $H_2O$  sont des éléments chimiques très courants dont il est difficile de s'affranchir. Une hypothèse vraisemblable est que les trous observés dans les figures C.1 et C.2 sont dus à une interaction entre la surface de Si et un élément oxydant.

### a. Attaque de l'oxyde par $H_2$

Le recuit  $H_2$  est une manière classique de désoxyder la surface de Si en attaquant l'oxyde ( $SiO_2$ ) à partir de  $H_2$ . On peut donc proposer le mécanisme suivant :

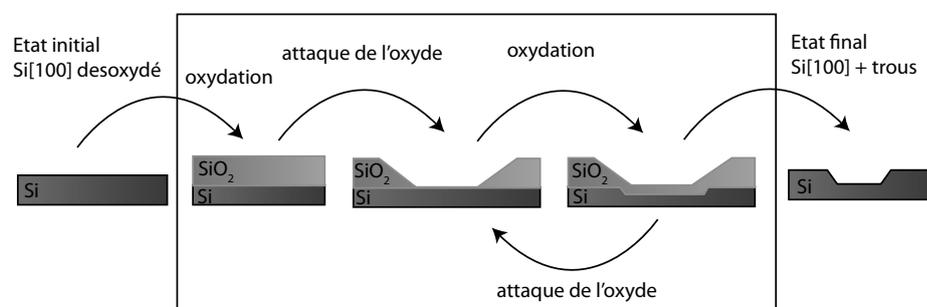
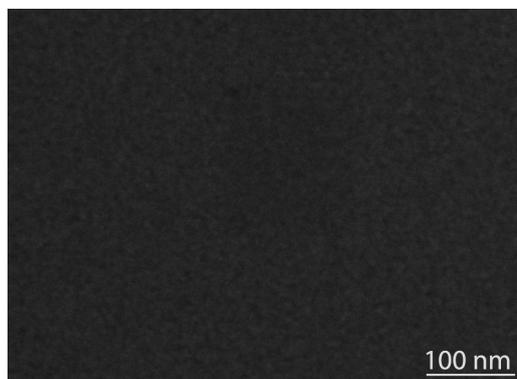


FIGURE C.3 – Mécanisme de gravure avec attaque de l'oxyde

Ce mécanisme est intéressant car il explique simplement l'apparition des "trous".

Plusieurs questions restent cependant en suspens : la réaction d'oxydation est-elle en mesure de faire apparaître des flancs nets, orientés suivant une certaine direction cristalline ? Peut-on réellement attaquer  $\text{SiO}_2$  à  $850^\circ\text{C}$  avec  $\text{H}_2$  dans nos conditions expérimentales ?

La réponse à la première question est difficile à tester en l'état. Il est cependant très simple de trouver expérimentalement la réponse à la deuxième question, en recuisant de la même manière un échantillon oxydé :  $\text{Si}[100] + 2 \text{ nm SiO}_2$ .



**FIGURE C.4** – Images SEM : Recuit  $850^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$ , 15 min, sur  $\text{Si}[100] + 2 \text{ nm SiO}_2$ . Images SEM identiques avant et après recuit.

La figure C.4 présente le résultat du même recuit sur un échantillon oxydé ( $\text{Si}[100] + 2 \text{ nm SiO}_2$ ). La surface est complètement lisse au SEM et on ne distingue pas de différence avant et après recuit. Ce résultat est confirmé par Kumigata et al.[146] qui montrent que l'attaque de  $\text{SiO}_2$  n'est possible qu'à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ .

Il n'est donc pas possible d'attaquer  $\text{SiO}_2$  avec  $\text{H}_2$  dans nos conditions expérimentales ( $850^\circ\text{C}$ , 10-20 minutes), ce qui infirme le modèle proposé ci-dessus.

### *b. Désorption de SiO*

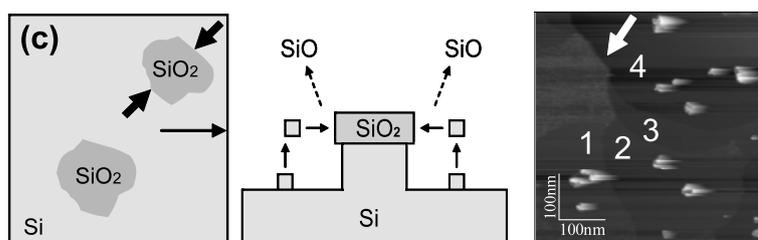
Comme  $\text{SiO}_2$  est stable (expérimentalement) vis à vis de la phase gazeuse et que seule la surface de Si désoxydée présente des trous, on considère dans cette partie une évolution de la surface uniquement.

Xue. et al[147] étudient l'évolution d'un substrat de silicium présentant un oxyde mince de silicium ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) chauffé sous ultra-vide (UHV, 'Ultra High Vacuum'). Ils observent alors la désorption de l'oxyde  $\text{SiO}_2$  sous la forme de SiO.

Ce mécanisme de désorption a déjà été étudié et mis en évidence dans les années 1990, par exemple par Johnson et al.[148] (et d'autres, voir les références de cet article).



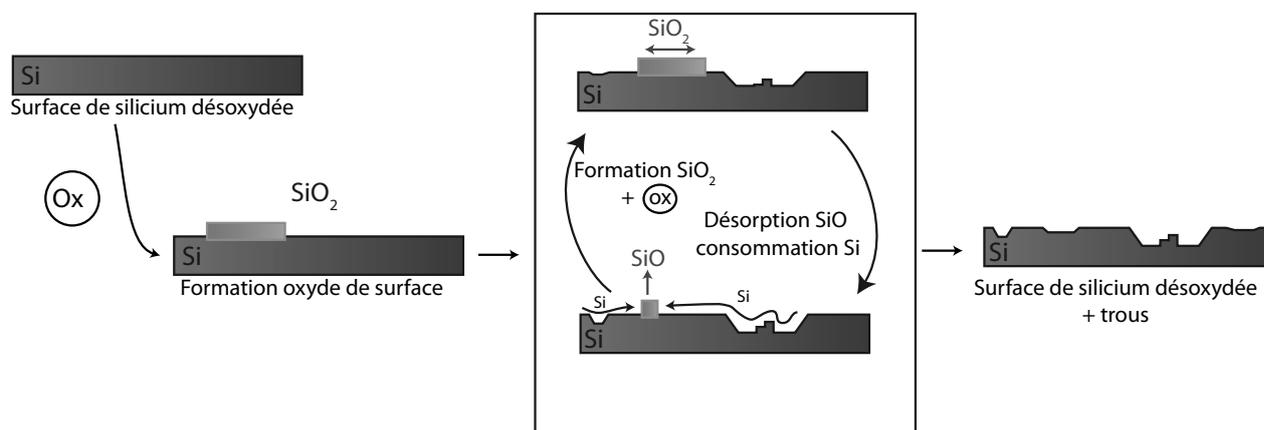
Il est donc possible de désorber  $\text{SiO}_2$  entre  $600^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  si la pression partielle de SiO est assez faible. Cette réaction consomme du silicium et crée des 'trous'.



**FIGURE C.5** – Mécanisme de désorption de  $\text{SiO}_2$  sous la forme de  $\text{SiO}$ . Extrait de Xue et al.[147].

L'apport de silicium se fait par diffusion de surface, faisant apparaître des zones d'attaque au niveau des sources de silicium (ie. les "trous"). Les directions cristallines particulières de ces dernières sont donc celles à partir desquelles la diffusion de surface du silicium est la plus lente (typiquement les plans denses de type  $\langle 111 \rangle$ ).

La figure C.6 propose un mécanisme pour la formation des trous sur nos échantillons de silicium désoxydés.



**FIGURE C.6** – Mécanisme de la formation des trous par diffusion de surface du silicium pour la désorption de  $\text{SiO}$ .

Ce mécanisme ne nécessite qu'une pression partielle faible de  $\text{SiO}$  et que la surface de silicium soit accessible (diffusion de surface). Elle est donc cohérente avec nos expériences, en particulier l'absence d'attaque d'un échantillon totalement oxydé.

*Remarque : l'oxyde formé pendant la formation des trous est pas nécessairement un oxyde de bonne qualité ( $\text{SiO}_2$  stoechiométrique), à l'inverse de l'oxyde thermique de 2 nm, de qualité micro-électronique, utilisé pour le substrat de l'expérience de référence, figure C.4.*

L'identification du mécanisme d'oxydation apporte donc une information fondamentale : il n'est pas nécessaire d'introduire un gaz dans le réacteur pour structurer la surface du silicium. Nous avons alors vérifié cette hypothèse par l'analyse d'un échantillon de  $\text{Si}[100]$  après un simple recuit UHV (pompage turbo  $P \sim 10^{-6}$  torr) réalisé dans le réacteur. On observe encore une structuration en "trous" rectangulaires, ce qui confirme cette analyse.

*Remarque : la présence des trous à l'emplacement exact de tous les catalyseurs d'or (figure C.1) indique une augmentation possible de la diffusion de surface et de la vitesse d'extraction du silicium à partir du liquide ( $\text{Au}, \text{Si}$ ).*

### C.1.3 Conclusion et nouvelle procédure d'expérience

Le mécanisme de formation des trous et les recuits UHV indiquent que la cause probable de structuration de surface n'est pas une pollution introduite par le flux de gaz, mais plutôt une pollution interne au réacteur.

La faible pression<sup>1</sup> des recuits UHV ( $P \sim 10^{-6}$  torr) indique qu'une fuite n'est pas l'hypothèse la plus probable (ce qui est corroboré par de multiples tentatives de détection de fuite avec He).

On peut alors s'interroger sur la stabilité même des composants du réacteur, en particulier celle du tube et du porte-échantillon, tous deux en quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Le quartz est en effet composé de silicium et d'oxygène. Il peut donc libérer des résidus oxydants durant les étapes de dépôt/recuit à haute température.

On peut limiter les effets de ce dégazage en procédant à un dépôt de silicium sur toutes les éléments en quartz exposés à des températures importantes lors du dépôt. Compte tenu de la géométrie du réacteur (LP-CVD à tube chaud), il s'agit simplement de décomposer  $\text{SiH}_4$  sur toutes les parois en quartz ( $\text{SiO}_2$ ) lors d'un dépôt à haute température ( $\sim 850^\circ\text{C}$ ).

Le silicium solide déposé agit alors comme une barrière de diffusion et une source alternative de Si pour la désorption de  $\text{SiO}$ .

La première étape après l'installation de tout nouvel élément en quartz dans le réacteur est un dépôt de silicium sur sa surface (500 nm-1000 nm environ).

Ce procédé de "passivation" des éléments en quartz mis en place, les étapes de recuit et de démouillage d'or s'effectuent alors sans autre surprise.

*Remarque 1/2 : le nettoyage du porte échantillon, entre les dépôts de silicium par CVD, afin de maintenir sa surface (en quartz) 'propre' n'est donc pas recommandé.*

*Remarque 2/2 : ce problème n'apparaît que pour les réacteurs CVD à parois chaudes ('hot-wall CVD') avec des éléments en quartz dans la zone chaude. Cette problématique est exactement à l'opposé des réacteurs CVD à parois froides ('cold-wall') utilisant un chauffage à lampes infrarouges. Pour ce type de réacteur les parois du tube doivent rester 'propres', exemptes d'un dépôt silicium.*

---

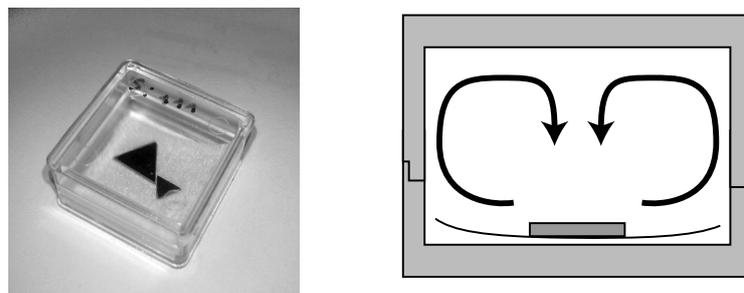
## C.2. Stockage en boîtes de plastique

L'excès de zèle dans le nettoyage des éléments en quartz du réacteur peut se manifester lors du stockage des échantillons.

La figure C.7 présente un boîte typique  $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 1.5\text{cm}$  servant au stockage des échantillons après croissance (lorsqu'ils ne sont pas utilisés pour d'autres mesures/caractérisations).

---

1. Il s'agit ici d'un réacteur LP-CVD, dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques de type "Viton", et non par des joints en cuivre tels que ceux utilisés dans les machines MBE. Le vide limite obtenu est donc très satisfaisant.

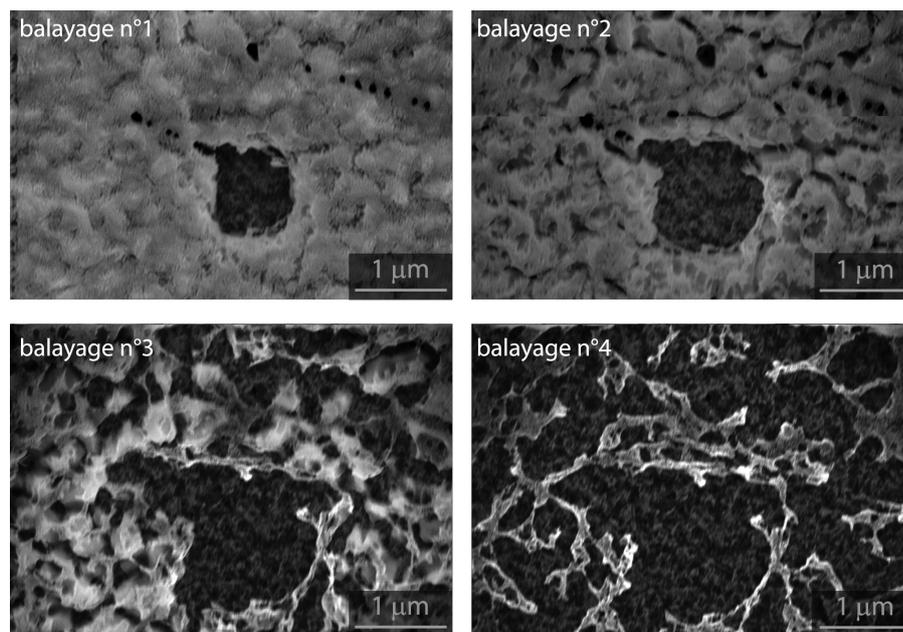


**FIGURE C.7** – Stockage dans les boîtes en plastique et re-circulation des solvants de nettoyage

Il peut arriver que ces boîtes en plastique ne soient pas propres. Il est alors tentant de les rincer avec de l'éthanol ou de l'isopropanol<sup>2</sup>. Cependant même après un séchage de plus d'une journée, il reste dans l'épaisseur des parois une certaine quantité de solvant.

Lors du stockage prolongé ( $\sim 1$  semaine) d'un échantillon dans ce volume fermé, la présence de cette petite quantité de solvant entraîne la formation d'un dépôt de polymère sur la surface de l'échantillon. Lors de l'observation SEM, cette couche de polymère se transforme sous l'effet du faisceau d'électron.

La figure C.8 montre une série de clichés de la même zone après plusieurs balayages successifs du faisceau d'électrons.



**FIGURE C.8** – Image SEM d'une couche de polymère se détruisant sous le faisceau d'électron (5keV).

Un simple nettoyage "à sec", avec un simple tissu d'essuyage, est donc quelquefois préférable à un nettoyage chimique.

*Remarque : ce type de boîte ne sert qu'au stockage après croissance. Avant l'introduction dans le réacteur, il est préférable d'utiliser des boîtes de type "fluoroware" pour le transport des substrats.*

2. Pas d'acétone, le plastique n'y résisterait pas.

# Bibliographie

- [1] Dietmar Seyferth. Dimethyldichlorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry. *Organometallics*, 20(24) :4978–4992, 2001. 3, 5
- [2] J. Czochralski. Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, "A new method for the measurement of crystallisation rate of metals". *Z. phys. Chem*, 92 :219, 1918. 3
- [3] G. K. Teal and J.B. Little. Growth of germanium single crystals. *Phys. Rev.*, 78 :647, 1950. 3
- [4] Wikipedia. Silicium <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>. *Wikipedia*, . :., . 4
- [5] G. Basile, A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, E. Vittone, and G. Zosi. Measurement of the silicon (220) lattice spacing. *Physical Review Letter*, 72(20) :3133, 1994. 6
- [6] Robert Hull, editor. *Properties of crystalline silicon*. INSPEC, 1999. 6, 81
- [7] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4eme edition*. Masson, 1997. 7
- [8] Monthieux Marc and Kuznetsov Vladimir L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44 :\*, 2006. 8
- [9] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430) :603–605, June 1993. 8
- [10] RS Wagner and WC Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89, 1964. 8, 49, 50, 96
- [11] RS Wagner, WC Ellis, KA Jackson, and SM Arnold. Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor. *Journal of Applied Physics*, 35(10) :2993, 1964. 8
- [12] RS Wagner and WC Ellis. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 233 :1053–1064, 1965. 8, 87, 96, 101, 103
- [13] GA Boostma and HJ Gassen. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. *J. Cryst. Growth*, 10 :223, 1971. 8, 55, 87, 88
- [14] E. I. Givargizov. Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth*, 31(1) :20–30, 1975. 8, 9, 87, 109, 112, 116, 200
- [15] Givargizov. Periodic Instability in Whisker Growth. *Journal of Crystal Growth*, 20 :217–256, 1973. 9
- [16] Givargizov. Ultrasharp tips for field emission application prepared by the vapor-liquid-solid growth technique. *Journal of Vacuum Science and Technology-Section B*, 11(2) :449, 1993. 9

- 
- [17] J. Westwater, DP Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction. *Journal of Vacuum Science and Technology-Section B*, 15(3) :554–557, 1997. 9
- [18] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, and K. Hiruma. Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers. *Applied Physics Letters*, 61(17) :2051–2053, 1992. 9
- [19] Masamitsu Yazawa, Masanari Koguchi, Akiko Muto, and Kenji Hiruma. Semiconductor nanowhiskers. *Advanced Materials*, 5(7-8) :577–580, 1993. 9
- [20] Alfredo M. Morales and Charles M. Lieber. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*, 279(5348) :208–211, 1998. 9, 96, 97
- [21] Peidong Yang, Ruoxue Yan, and Melissa Fardy. Semiconductor Nanowire : What’s Next ? *Nano Letters*, 10(5) :1529–1536, May 2010. 9, 14
- [22] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 293(5533) :1289–1292, 2001. 9, 11
- [23] Zhaohui Zhong, Deli Wang, Yi Cui, Marc W. Bockrath, and Charles M. Lieber. Nanowire Crossbar Arrays as Address Decoders for Integrated Nanosystems. *Science*, 302(5649) :1377–1379, 2003. 9
- [24] 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(7164) :885–889, 2007. 9, 13
- [25] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175) :163–167, 2008. 9, 14
- [26] K.A. Dick, K. Deppert, M.W. Larsson, T. Maartensson, W. Seifert, L.R. Wallenberg, and L. Samuelson. Synthesis of branched ‘nanotrees’ by controlled seeding of multiple branching events. *Nature Materials*, 3(6) :380–384, 2004. 9
- [27] Michael D. Kelzenberg, Shannon W. Boettcher, Jan A. Petykiewicz, Daniel B. Turner-Evans, Morgan C. Putnam, Emily L. Warren, Joshua M. Spurgeon, Ryan M. Briggs, Nathan S. Lewis, and Harry A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*, 9(3) :239–244, March 2010. 9
- [28] B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, M.D. Kelzenberg, N.S. Lewis, and H.A. Atwater. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas ( $> 1$  cm) with Au and Cu catalysts. *Applied Physics Letters*, 91 :103110, 2007. 9, 13, 64, 70, 103, 104, 106
- [29] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature*, 1(3) :186–189, 2006. 9, 142, 144
- [30] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chemical Reviews*, 110(1) :361–388, January 2010. 9, 49, 50, 57, 59, 60, 96, 103, 105
- [31] *ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors (Edition 2009)*. 10
- [32] G. Moore. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Electronics*, 38 :, 1965. 10
- [33] J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 6(5) :973–977, 2006. 11
-

- 
- [34] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gösele. Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor. *Small*, 2(1) :85–88, 2006. 11
- [35] 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. 11
- [36] O. Demichel, F. Oehler, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, and N. Magnea. Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires. *Applied Physics Letters*, 93 :213104, 2008. 12
- [37] Arthur Zhang, Hongkwon Kim, James Cheng, and Yu-Hwa Lo. Ultrahigh Responsivity Visible and Infrared Detection Using Silicon Nanowire Phototransistors. *Nano Letters*, \* :-, May 2010. 12
- [38] Yongquan Qu, Lei Liao, Rui Cheng, Yue Wang, Yung-Chen Lin, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Rational Design and Synthesis of Freestanding Photoelectric Nanodevices as Highly Efficient Photocatalysts. *Nano Letters*, 10(5) :1941–1949, May 2010. 12
- [39] Erik C. Garnett and Peidong Yang. Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29) :9224–9225, July 2008. 13
- [40] B.M. Kayes, H.A. Atwater, and N.S. Lewis. Comparison of the device physics principles of planar and radial pn junction nanorod solar cells. *Journal of Applied Physics*, 97 :114302, 2005. 13, 106
- [41] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature*, 3 :31–35, 2008. 13
- [42] Taeseup Song, Jianliang Xia, Jin-Hyon Lee, Dong Hyun Lee, Moon-Seok Kwon, Jae-Man Choi, Jian Wu, Seok Kwang Doo, Hyuk Chang, Won Il Park, Dong Sik Zang, Hansu Kim, Yonggang Huang, Keh-Chih Hwang, John A. Rogers, and Ungyu Paik. Arrays of Sealed Silicon Nanotubes As Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, 10(5) :1710–1716, May 2010. 13
- [43] Daniel M. Dobkin and Michael K. Zuraw, editors. *Principles of Chemical Vapour Deposition*. Kluwer Academic Publisher, 2003. 19, 29, 30, 31, 36, 39, 55
- [44] Donald L. Smith. *Thin Film deposition*. Mc Graw Hill, 1995. 28, 35, 36, 38, 39
- [45] *Fluent Material Database and Documentation (Fluent 6.0)*. 28, 29, 30
- [46] M. Klein, H.J.M. Hanley, F.J. Smith, and P. Holland. Tables of Collisions Integrals and Second Virial Coefficient for the (m,6,8) Intermolecular Potentiel Function. *National Standard*, \* :\*, 1974. 28, 30
- [47] *Air Liquide Encyclopedia* <http://encyclopedia.airliquide.com/>. 29
- [48] M.W. Chase, National Institute of Standards, and Technology (US). *NIST-JANAF thermochemical tables*. American Chemical Society, 1998. 34, 199, 201, 202
- [49] Andrei A Onischuk and Viktor N Panfilov. Mechanism of thermal decomposition of silanes. *Russian Chemical Reviews*, 70(4) :321, 2001. 35, 36, 38, 39
- [50] JM Jasinski and SM Gates. Silicon Chemical Vapor Deposition One Step At a Time : Fundamental Studies of Silicon Hydride Chemistry. *Accounts of chemical research*, 24(1) :9–15, 1991. 35, 36, 38
- [51] WLM Weerts, M. De Croon, and GB Marin. The Kinetics of the Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Silicon from Silane. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 :1318, 1998. 36, 39
- [52] M.K Farnaam and D.R Olander. The surface chemistry of the thermal cracking of silane on silicon (111). *Surface Science*, 145(2-3) :390 – 406, 1984. 36
-

- 
- [53] G. Valente, C. Cavallotti, M. Masi, and S. Carra. Reduced order model for the CVD of epitaxial silicon from silane and chlorosilanes. *Journal of Crystal Growth*, 230(1) :247–257, 2001. 36, 37, 38, 126
- [54] J. H. Comfort and R. Reif. Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon from Silane at Low Temperature : I Very Low Pressure Deposition. *Journal of Electrochemical Society*, 136(8) :2386, 1989. 38, 39
- [55] W.A.P. Claassen and J. Bloem. Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon. III. The SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system. *Journal of Crystal Growth*, 51(3) :443–452, 1981. 39
- [56] Matthew J. Bierman, Y. K. Albert Lau, Alexander V. Kvit, Andrew L. Schmitt, and Song Jin. Dislocation-Driven Nanowire Growth and Eshelby Twist. *Science*, 320(5879) :1060–1063, 2008. 49
- [57] E. Gil-Lafon, J. Napierala, D. Castelluci, A. Pimpinelli, R. Cadoret, and B. Gérard. Selective growth of GaAs by HVPE : keys for accurate control of the growth morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 222(3) :482 – 496, 2001. 49
- [58] Byung-Sung Kim, Tae-Woong Koo, Jae-Hyun Lee, Duk Soo Kim, Young Chai Jung, Sung Woo Hwang, Byoung Lyong Choi, Eun Kyung Lee, Jong Min Kim, and Dongmok Whang. Catalyst-free Growth of Single-Crystal Silicon and Germanium Nanowires. *Nano Letters*, 9(2) :864–869, February 2009. 50
- [59] C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, and F. M. Ross. Structure, Growth Kinetics, and Ledge Flow during Vapor-Solid-Solid Growth of Copper-Catalyzed Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 10(2) :514–519, February 2010. 52, 103
- [60] 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*, 7 :372–375, 2008. 52, 72, 80, 99, 100
- [61] C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Bruley, J. Tersoff, S. Kodambaka, E. A. Stach, and F. M. Ross. Formation of Compositionally Abrupt Axial Heterojunctions in Silicon-Germanium Nanowires. *Science*, 326(5957) :1247–1250, 2009. 52, 80, 106, 144
- [62] VG Dubrovskii, NV Sibirev, RA Suris, GE Cirlin, JC Harmand, and VM Ustinov. Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires : Vapor pressure versus high vacuum deposition. *Surface Science*, 601(18) :4395–4401, 2007. 54
- [63] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.É. Cirlin, V.M. Ustinov, M. Tchernycheva, and J.C. Harmand. Effect of deposition conditions on nanowhisker morphology. *Semiconductors*, 41(7) :865–874, 2007. 54
- [64] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, and T. Y. Tan. Silicon nanowhiskers grown on <111>Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 84(24) :4968–4970, 2004. 54
- [65] S. Kodambaka, J. Tersoff, MC Reuter, and F.M. Ross. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. *Physical Review Letters*, 96(9) :96105, 2006. 55, 114
- [66] D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, and E. R. Pike. Thin alloy zone crystallisation. *Journal of Materials Science*, 2(1) :46–62, January 1967. 55
- [67] Thomas R. Anthony. Grain-driven zone melting. *Journal of Applied Physics*, 56(2) :477–485, 1984. 55
-

- 
- [68] V. Nebol'sin, A. Shchetinin, A. Korneeva, A. Dunaev, A. Dolgachev, T. Sushko, and A. Tatarenkov. Development of lateral faces during vapor-liquid-solid growth of silicon whiskers. *Inorganic Materials*, 42(4) :339–345, 2006. 56, 200
- [69] Dunaev A. I. Nebol'sin V. A. and Zavalishin M. A. Effect of the Line Tension at the Vapor-Liquid-Solid Boundary on the Growth of Silicon Nanocrystals. *Inorganic Materials*, 44 :559–562, 2008. 57
- [70] F. Dhalluin, P.J. Desré, M.I. den Hertog, J.L. Rouvière, P. Ferret, P. Gentile, and T. Baron. Critical condition for growth of silicon nanowires. *Journal of Applied Physics*, 102 :094906, 2007. 59, 151
- [71] T Tanaka and S Hara. Thermodynamic Evaluation of Binary Phase Diagrams of Small Particle Systems. *Z. Metallkd.*, 92(5) :467, 2001. 59
- [72] JR Sambles. An electron microscope study of evaporating gold particles : the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558) :339–351, 1971. 59
- [73] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13(6) :2287–2298, Jun 1976. 59
- [74] Jiang Yanfeng and Zhang Yamin. Influence of the gold particule size on the melting temperature of VLS grown silicon nanowire. *Journal of Semiconductors*, 31 :012002, 2010. 59
- [75] Edwin J. Schwalbach and Peter W. Voorhees. Phase Equilibrium and Nucleation in VLS-Grown Nanowires. *Nano Letters*, 8(11) :3739–3745, November 2008. 59, 60
- [76] T. Haxhimali, D. Buta, M. Asta, P. W. Voorhees, and J. J. Hoyt. Size-dependent nucleation kinetics at nonplanar nanowire growth interfaces. *Phys. Rev. E*, 80(5) :050601, Nov 2009. 60
- [77] S.M. Roper, S.H. Davis, S.A. Norris, A.A. Golovin, P.W. Voorhees, and M. Weiss. Steady growth of nanowires via the vapor-liquid-solid method. *Journal of Applied Physics*, 102 :034304, 2007. 60, 112
- [78] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross. Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature. *Science*, 316(5825) :729–732, 2007. 60, 80
- [79] S. Sharma, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams. Synthesis of thin silicon nanowires using gold-catalyzed chemical vapor deposition. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, A 80 :1225–1229, 2005. 63, 117, 119
- [80] H. Schmid, M. T. Bjork, 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(2) :024304, 2008. 64, 88
- [81] B. Fuhrmann, H. Leipner, H. Hoche, L. Schubert, P. Werner, and U. Gösele. Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy. *Nano Letters*, 5(12) :2524–2527, 2005. 64
- [82] P. Manandhar, E. A. Akhador, C. Tracy, and S. T. Picraux. Integration of nanowire devices in out-of-plane geometry. *Nano Letters*, \* :–, May 2010. 67
- [83] V. Glazov and O. Shchelikov. Volume changes during melting and heating of silicon and germanium melts. *High Temperature*, 38(3) :405–412, May 2000. 72
- [84] R M Waghorne, V G Rivlin, and G I Williams. Structure of liquid alloys of the Au-Si and Au-Ge systems. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(2) :147–156, 1976. 72, 77
-

- 
- [85] B. Ressel, KC Prince, S. Heun, and Y. Homma. Wetting of Si surfaces by Au–Si liquid alloys. *Journal of Applied Physics*, 93 :3886, 2003. 73, 76, 182
- [86] E Guyon, J Prost, C Betrencourt, C Boulet, and B Volochine. Beware of surface tension. *European Journal of Physics*, 3(3) :159–168, 1982. 73
- [87] P. Roura. Thermodynamic derivations of the mechanical equilibrium conditions for fluid surfaces : Young’s and Laplace’s equations. *American Journal of Physics*, 73(12) :1139–1147, 2005. 73
- [88] L. Boruvka and AW Neumann. Generalization of the classical theory of capillarity. *The Journal of Chemical Physics*, 66 :5464, 1977. 73
- [89] P. Chen, J. Gaydos, and A. W. Neumann. Contact Line Quadrilateral Relation. Generalization of the Neumann Triangle Relation To Include Line Tension. *Langmuir*, 12(24) :5956–5962, January 1996. 73, 74
- [90] Oleg G. Shpyrko, Reinhard Streitel, Venkatachalapathy S. K. Balagurusamy, Alexei Y. Grigoriev, Moshe Deutsch, Benjamin M. Ocko, Mati Meron, Binhua Lin, and Peter S. Pershan. Surface Crystallization in a Liquid AuSi Alloy. *Science*, 313(5783) :77–80, 2006. 73, 115
- [91] P. Roura and Joaquim Fort. Local thermodynamic derivation of Young’s equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(2) :420 – 429, 2004. 74
- [92] K. W. Schwarz and J. Tersoff. From Droplets to Nanowires : Dynamics of Vapor-Liquid-Solid Growth. *Phys. Rev. Lett.*, 102(20) :206101, May 2009. 74
- [93] B. Widom. Line Tension and the Shape of a Sessile Drop. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(9) :2803–2806, March 1995. 74
- [94] B. A. Pethica. The contact angle equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 62(3) :567 – 569, 1977. 74
- [95] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of line tension. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 80(3) :445–450, 2005. 74, 186, 187, 188
- [96] N. Li, TY Tan, and U. Gösele. Chemical tension and global equilibrium in VLS nanostructure growth process : from nanohillocks to nanowires. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 86(4) :433–440, 2007. 74
- [97] B. Bokhonov and M. Korchagin. In situ investigation of stage of the formation of eutectic alloys in Si-Au and Si-Al systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 312(1-2) :238 – 250, 2000. 76
- [98] 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(7080) :69–71, 2006. 80, 87
- [99] ASM, editor. *ASM Handbook : Volume 3 : Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992. 82, 97, 98, 99, 102, 103
- [100] 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. 87
- [101] Won Il Park, Gengfeng Zheng, Xiaocheng Jiang, Bozhi Tian, and Charles M. Lieber. Controlled Synthesis of Millimeter-Long Silicon Nanowires with Uniform Electronic Properties. *Nano Letters*, 8(9) :3004–3009, September 2008. 87
- [102] Florian Dhalluin. *Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d’intégration*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2009. 87, 88, 93, 109
-

- 
- [103] Kok-Keong Lew and Joan M. Redwing. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates. *Journal of Crystal Growth*, 254(1-2) :14 – 22, 2003. 88
- [104] Laurence Latu-Romain, Celine Mouchet, Cyril Cayron, Emmanuelle Rouviere, and Jean-Pierre Simonato. Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method. *Journal of Nanoparticle Research*, – :–, 2007. 88, 120
- [105] J. Kikkawa, Y. Ohno, and S. Takeda. Growth rate of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(12) :123109, 2005. 88
- [106] Billel Kalache, Pere Roca i Cabarrocas, and Anna Fontcuberta i Morral. Observation of Incubation Times in the Nucleation of Silicon Nanowires Obtained by the Vapor-Liquid-Solid Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(7) :L190–L193, 2006. 95
- [107] Hemanth Jagannathana, Yoshio Nishi, Mark Reuter, Matthew Copel, Emanuel Tutuc, Supratik Guha, and Rafael P. Pezzi. Effect of oxide overlayer formation on the growth of gold catalyzed epitaxial silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 88 :103113, 2006. 95
- [108] S. Sharma, TI Kamins, and R.S. Williams. Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 267(3-4) :613–618, 2004. 98, 126
- [109] Vincent T. Renard, Michael Jublot, Patrice Gergaud, Peter Cherns, Denis Rouchon, Amal Chabli, and Vincent Jousseau. Catalyst preparation for CMOS-compatible silicon nanowire synthesis. *Nature Nanotechnology*, 4(10) :654–657, October 2009. 101, 103, 105
- [110] C C Büttner, N D Zakharov, E Pippel, U Gösele, and P Werner. Gold-enhanced oxidation of MBE-grown silicon nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 23(7) :075040, 2008. 101
- [111] 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 :233111, 2006. 101, 105
- [112] H. Jeong, T.E. Park, H.K. Seong, M. Kim, U. Kim, and H.J. Choi. Growth kinetics of silicon nanowires by platinum assisted vapour-liquid-solid mechanism. *Chemical Physics Letters*, 467(4-6) :331 – 334, 2009. 103
- [113] O. Demichel, F. Oehler, V. Calvo, P. Noe, A. Besson, N. Pauc, P. Gentile, and N. Maigne T. Baron. Growth and low temperature photoluminescence of silicon nanowires for different catalysts. *MRS Spring Proceedings*, \* :1178–AA04–10, 2009. 103
- [114] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret, and T. Baron. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees. *Nanotechnology*, 19(125608) :125608, 2008. 109, 128, 129
- [115] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter dependence of the growth velocity of silicon nanowires synthesized via the vapor-liquid-solid mechanism. *Physical Review B*, 75(4) :45335, 2007. 109, 111, 112, 116
- [116] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, and P. Ferret. The effect of HCl on silicon nanowires growth : surface chlorination and existence of a "diffusion-limited minimum diameter". *Nanotechnology*, 20 :475307, 2009. 118, 122, 123, 129, 158
- [117] G.S. Doerk, N. Ferralis, C. Carraro, and R. Maboudian. Growth of branching Si nanowires seeded by Au–Si surface migration. *Journal of Materials Chemistry*, 18(44) :5376–5381, 2008. 124, 151
- [118] J.M. Hartmann, L. Clavelier, C. Jahan, P. Holliger, G. Rolland, T. Billon, and C. Defranoux. Selective epitaxial growth of boron-and phosphorus-doped Si and SiGe for raised sources and drains. *Journal of Crystal Growth*, 264(1-3) :36–47, 2004. 126, 175
-

- 
- [119] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell University Press, 1960. 126
- [120] Prashanth Madras, Eric Dailey, and Jeff Drucker. Spreading of Liquid AuSi on Vapor-Liquid-Solid-Grown Si Nanowires. *Nano Letters*, 10(5) :1759–1763, May 2010. 129
- [121] Prashanth Madras, Eric Dailey, and Jeff Drucker. Kinetically Induced Kinking of Vapor-Liquid-Solid Grown Epitaxial Si Nanowires. *Nano Letters*, 9(11) :3826–3830, November 2009. 135
- [122] Magnus T. Borgstrom, George Immink, Bas Ketelaars, Rienk Algra, and BakkersErik P.A.M. Synergetic nanowire growth. *Nature Nanotechnology*, 2(9) :541–544, September 2007. 137, 139
- [123] ST Boles, EA Fitzgerald, CV Thompson, CKF Ho, and KL Pey. Catalyst proximity effects on the growth rate of Si nanowires. *Journal of Applied Physics*, 106 :044311, 2009. 137, 139
- [124] M. Hansen and K. Anderko. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill New York, 1958. 142, 143, 144
- [125] Yue Ke, Xiaojun Weng, Joan M. Redwing, Chad M. Eichfeld, Thomas R. Swisher, Suzanne E. Mohny, and Youssef M. Habib. Fabrication and Electrical Properties of Si Nanowires Synthesized by Al Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Growth. *Nano Letters*, 9(12) :4494–4499, December 2009. 142, 174
- [126] Brent A. Wacaser, Mark C. Reuter, Maha M. Khayyat, Cheng-Yen Wen, Richard Haight, Supratik Guha, and Frances M. Ross. Growth System, Structure, and Doping of Aluminum-Seeded Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 9(9) :3296–3301, September 2009. 142, 174
- [127] Michael Hoch. The ternary system aluminum-gold-silicon. *Journal of Alloys and Compounds*, 220(1-2) :27 – 31, 1995. Proceedings of the 5th International Meeting on Thermodynamics of Alloys. 143, 144
- [128] U. Forsbreg, O. Danielsson, A. Henry, M.K. Linnarsson, and E. Janzen. Aluminum doping of epitaxial silicon carbide. *Journal of Crystal Growth*, 251 :340–350, 2003. 144
- [129] J.O. Carlsson, S. Gorbalkin, D. Lubben, and JE Greene. Thermodynamics of the homogeneous and heterogeneous decomposition of trimethylaluminum, monomethylaluminum, and dimethylaluminumhydride : Effects of scavengers and ultraviolet-laser photolysis. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 9 :2759, 1991. 144
- [130] Shi-Woo Rhee. Chemical Vapor Deposition of aluminium for ULSI applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 12(1) :1–11, 1995. 144
- [131] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, M. Den Hertog, J. Rouvière, and P. Ferret. The morphology of silicon nanowires grown in the presence of trimethylaluminium. *Nanotechnology*, 20 :245602, 2009. 145, 146, 148, 171
- [132] 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. 147
- [133] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, M. Den Hertog, and J.L. Rouviere. The importance of the radial growth in the faceting of silicon nanowires. [*accepted*] *Nano Letters*, \* :\*, 2010. 160, 163, 167, 168, 169, 170
-

- 
- [134] Martien I. den Hertog, Jean-Luc Rouviere, Florian Dhalluin, Desre, Pierre J., Pascal Gentile, Pierre Ferret, Fabrice Oehler, and Thierry Baron. Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires. *Nano Letters*, 8(5) :1544–1550, 2008. 159
- [135] F.M. Ross, J. Tersoff, and M.C. Reuter. Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires. *Physical Review Letters*, 95(14) :146104, 2005. 164, 165, 166, 167, 176
- [136] F. Li, P.D. Nellist, and D.J.H. Cockayne. Doping-dependent nanofaceting on silicon nanowire surfaces. *Applied Physics Letters*, 94 :263111, 2009. 165
- [137] T. David, D. Buttard, T. Schulli, F. Dallhuin, and P. Gentile. Structural investigation of silicon nanowires using GIXD and GISAXS : Evidence of complex saw-tooth faceting. *Surface Science*, 602 :2675–2680, 2008. 167
- [138] B. Mehta and M. Tao. A Kinetic Model for Boron and Phosphorus Doping in Silicon Epitaxy by CVD. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 :G309, 2005. 175
- [139] Shigemitsu Maruno, Taisuke Furukawa, Takumi Nakahata, and Yuji Are. A Chemical Mechanism for determining the influence of boron on silicon epitaxial growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 :6202–6207, 2001. 175
- [140] PJ Hay, RC Boehm, JD Kress, and RL Martin. Theoretical studies of H<sub>2</sub> desorption processes in chemical vapor deposition of boron-doped silicon surfaces. *Surface science*, 436(1-3) :175–192, 1999. 175
- [141] W. C. Reynolds. The element potential method for chemical equilibrium analysis : implementation in the interactive program STANJAN. Technical report, Stanford University, 1986. 195, 196, 201
- [142] G. Eriksson. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multi-phase systems. *Chemica Scripta*, 8 :100 – 103, 1975. 195, 196
- [143] Isan Bahrin. *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, 1995. 196, 199, 201, 202
- [144] J. Bloem and W.A.P. Claassen. Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon. II. The SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system. *Journal of Crystal Growth*, 50 :807–815, 1980. 201
- [145] J. Bloem, W.A.P. Claassen, and W.G.J.N. Valkenburg. Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon. IV. The SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system and the SiHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> system. *Journal of Crystal Growth*, 57 :177–184, 1982. 201
- [146] Koichi Kumigata and Yuichi Hirofuji. H<sub>2</sub> enhanced Epitaxial Regrowth of Polycrystalline Silicon through Natural Oxide Layers on Silicon Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24 :518–523, 1985. 208
- [147] K Xue, J B Xu, and H P Ho. Nanoscale in situ investigation of ultrathin silicon oxide thermal decomposition by high temperature scanning tunneling microscopy. *Nanotechnology*, 18(48) :485709, 2007. 208, 209
- [148] K. E. Johnson and T. Engel. Direct measurement of reaction kinetics for the decomposition of ultrathin oxide on Si(001) using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 69(2) :339–342, Jul 1992. 208



## Résumé

Les nanofils de silicium présentent un fort potentiel technologique, qui ne se révèle que lorsque la taille des objets est bien maîtrisée. L'obtention de ces structures par Dépôt Chimique en phase Vapeur est réalisée par croissance catalysée à partir de précurseurs du silicium chlorés ou hydrogénés.

On détaille ici les effets du chlore sur la passivation des surfaces de silicium et des flancs des nanofils. Cette passivation ralentit la diffusion du catalyseur (Au) sur la surface mais ne change pas la cinétique de la croissance (axiale) du fil. On obtient ainsi une croissance reproductible et stable de nanofils notamment pour les diamètres supérieurs à 20 nm. L'effet du chlore est également visible sur les flancs des nanofils, où les facettes évoluent plus ou moins vite selon la vitesse de croissance radiale.

La passivation de la surface des nanofils permet donc la stabilisation de leur croissance et le contrôle de leur morphologie.

**Mots clefs :** Silicium, Croissance, Dépôt Chimique en phase Vapeur, Nanofils, Catalyseur, Chlore, Or.

## Abstract

Silicon nanowires hold many technological promises but require a strict dimension and shape control. Growth of silicon nanowires can be performed by Chemical Vapour Deposition using gold catalysts and silicon precursors, with and without chlorine.

We identify here the roles of chlorine on the growth stability and the wire morphology. The silicon surface is shown to chlorinate in the presence of chlorine, which reduces the gold migration on the wire surface without changing the (axial) growth kinetics. Growth conditions that use chlorine are then suitable for the stable growth of small diameter silicon nanowire down to 20 nm whereas chlorine-free growth can be unstable. The effect of chlorine is also visible on the wire sidewalls, where the facets evolution depends on the radial growth speed.

Passivation of the surfaces is then a key point to stabilize the growth of wires and to control their morphology.

**Keywords :** Silicon, Growth, Chemical Vapour Deposition, Nanowire, Catalyst, Chlorine, Gold.