



HAL
open science

Croissance et caractérisation des nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide

Rym Boukhicha

► **To cite this version:**

Rym Boukhicha. Croissance et caractérisation des nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112023 . tel-00595422

HAL Id: tel-00595422

<https://theses.hal.science/tel-00595422>

Submitted on 24 May 2011

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.

N° D'ORDRE



THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes »

Présentée et soutenue publiquement le 3 mars 2011 par

Rym BOUKHICHA

**Croissance et caractérisation de nanofils
de silicium et de germanium
obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultraviolette**

Membres du jury :

M. Thierry BARON
M. Daniel BOUCHIER
M. Jean-Luc BUBENDORFF
M. Michel GENDRY
M. Pere ROCA I CABARROCAS
Mme Vy YAM

Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Rapporteur
Président du jury
Co-encadrante

À Ammy Moldi,

إهداء إلى عمّي مولدي

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université Paris-Sud 11 au sein De l'équipe « Matériaux de la famille SiGeC et nanostructures » dirigé par M. Daniel Bouchier.

Tout d'abord, je tiens à remercier MM. Jean-Michel Lourtioz et Claude Chappert, directeurs successifs de l'Institut d'Electronique Fondamentale, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers les membres du jury : le président M. Pere Roca i Cabarrocas, M. Thierry Baron et M. Michel Gendry qui ont rapporté ce travail et M. Jean-Luc Bubendorff, qui l'a examiné.

J'aimerais remercier tout particulièrement M. Daniel Bouchier pour avoir pris la direction de ma thèse. Son esprit critique et les discussions fructueuses que nous avons eu m'ont beaucoup appris et ont permis le bon déroulement de ma thèse.

Je suis également reconnaissante à mon encadrante, Mme Vy Yam, pour la confiance qu'elle m'a accordée.

Je remercie tout particulièrement M. Gilles Patriarche de m'avoir fait profiter de ses compétences d'expert en microscopie électronique à balayage et en transmission.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'Institut des Sciences de Matériaux de Mulhouse dans le cadre du projet ANR Mag2wires. Je remercie MM. Carmello Pirri et Jean-Luc Bubendorff pour cette fructueuse collaboration.

Mes remerciements vont également aux membres de l'équipe « Matériaux de la famille SiGeC et nanostructures ». Un grand merci à Charles Renard pour m'avoir initié au domaine des nanotechnologies, pour sa gentillesse, sa patience et son sens de travail en équipe. Un grand merci à Frédéric Fossard pour son aide précieuse dans les manip d'épitaxie, son humour et sa bonne humeur. Je remercie également Laetitia Vincent pour son aide précieuse dans l'interprétation des résultats de microscopie. Merci à mon ami, ancien thésard de l'équipe, Davide Cammilleri pour la bonne ambiance dans notre bureau de Shirley et Dino. Un grand merci à M. Dominique Débarre pour les discussions scientifiques et autres pendant la pause déjeuner.

Je remercie tous les ingénieurs et les techniciens de la CTU-Minerve qui m'ont aidé à un moment ou à un autre et qui ont permis que j'acquière une expérience en technologie.

Je garderai longtemps en mémoire l'aide et la bonne humeur de tous mes collègues permanents, post-doctorants, thésards et stagiaires qui ont rendu ces trois années plus agréables, tout particulièrement et dans le désordre ; Luba, Cyrille, Thierry, Meriam, Fatma, Katia, André, Houssaine, Eric, Ahmad, Redouane, Samir, Lei, Nicoleta, Lorenzo, Maria, Véronique, Sylvain, José, Abdel, Cédric, Marie-Paule, David, Benoît, Annie, Sylvie, Patricia, Philippe, Elie, Johan, Nathalie, Pierre, Marion ...

Enfin, je n'aurais pas pu aboutir cette étape sans le support quotidien de ma famille et mes amis. Celles, ceux et celui que je remercie à la fin de ce texte, mais qui occupent la partie la plus importante de ma vie. Je voudrais remercier du fond du cœur mes parents, mes frères et mes cousins pour leurs encouragements.

Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher oncle 'Ammy Moldi'.

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Les nanofils : généralités	5
1.1. Les nanofils.....	5
1.1.1. Intérêts des nanofils.....	5
1.1.2. Elaboration des nanofils.....	6
1.1.3. Applications des nanofils	7
1.2. Différents modes de croissance des nanofils.....	10
1.2.1. Mode Vapeur – Liquide – Solide	10
1.2.2. Mode Vapeur – Solide – Solide	15
1.2.3. Mode Solide – Liquide – Solide	15
1.3. Mécanismes de la croissance	16
1.3.1. Le flux d'adsorption	20
1.3.2. Le flux de désorption	20
1.3.3. Le flux de diffusion de surface	23
1.4. Conclusion	24
Chapitre 2 : Moyens expérimentaux	25
2.1 Bâtis d'élaboration du catalyseur.....	27
2.1.1. Un évaporateur par canon à électrons (PLASSYS)	27
2.1.2. Un évaporateur par canon à électrons (DENTON)	27
2.1.3. Un bâti de croissance par MBE (MMS-IEF_Orsay).....	28
2.1.4. Un bâti de croissance par MBE (IS2M_Mulhouse)	29
2.2. Bâti d'épithaxie UHV-CVD pour la croissance des nanofils.....	29
2.3. Méthodes de caractérisation utilisées	34
2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	34
2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	35

Chapitre 3 : Etude du catalyseur d'or pour la croissance des nanofils **39**

3.1.	Formation de gouttes Au par démouillage d'un film mince d'or	44
3.2.	Formation de gouttes Au par évaporation sur un substrat chauffé	46
3.2.1.	Effet de la température du substrat	46
3.2.2.	Effet de l'épaisseur déposée	48
3.2.3.	Effet de la durée du recuit	49
3.3.	Gouttes Au organisées en bords de marches Si(111)	50
3.3.1.	Préparation de la surface Si(111)	50
3.3.2.	Organisation 2D des îlots d'or	52
3.4.	Gouttes d'or sur Ge(111)	53
3.4.1.	Effet de la température de recuit	54
3.4.2.	Effet de la durée du recuit	55
3.4.3.	Effet de l'épaisseur déposée	56
3.4.4.	Structure cristalline	57
3.5.	Conclusion :	58

Chapitre 4 : Croissance des nanofils de silicium **59**

4.1.	Croissance des nanofils de Si sur Si(111)	62
4.1.1.	Etude en fonction de la pression	64
4.1.2.	Etude en fonction de la température	68
4.2.	Diamètre critique de changement de direction des nanofils de silicium	72
4.3.	Evolution morphologique des nanofils de silicium : Facettage des parois et décoration aux nanoclusters d'or	80
4.3.1.	Aspects morphologiques des nanofils de silicium	81
4.3.2.	Evolution de la morphologie des parois de nanofils et distribution des nanoclusters d'or sur les faces	83
4.3.3.	Orientation des facettes et ancrage des nanoclusters d'or	87
4.3.4.	Discussion	90

4.4.	Localisation des nanofils dans des ouvertures Si(111) sur substrat Si(001)	98
4.4.1.	Procédé technologique	99
4.4.2.	Croissance des nanofils	102
4.5.	Conclusion	103
 Chapitre 5 : Croissance des nanofils de germanium		105
5.1.	Croissance des nanofils de germanium à partir du germane (GeH ₄).....	109
5.1.1.	Etude préliminaire et problèmes rencontrés	109
5.1.2.	Choix d'un gaz précurseur mieux adapté	113
5.2.	Croissance des nanofils de germanium à partir du digermane (Ge ₂ H ₆)	115
5.2.1.	Croissance des nanofils de germanium sur un substrat de silicium	115
5.2.2.	Croissance des nanofils de germanium sur un substrat de germanium : effet du diamètre.....	122
5.3.	Conclusion	133
 Conclusion générale et perspectives.....		135
 Références bibliographiques		139

Introduction Générale

Les nanosciences et nanotechnologies sont actuellement en plein essor et constituent un domaine transversal entre la physique, la chimie et la biologie. Les objets nanométriques ont des caractéristiques particulières. D'une part, ils peuvent être le siège d'effets de confinement de charges modifiant leurs propriétés de transport. D'autre part, le ratio surface/volume des nanostructures est élevé, ce qui leur confère notamment une réactivité chimique spécifique.

Parmi les nombreux nano-objets, les nanofils suscitent actuellement un grand intérêt pour leurs propriétés induites par leur structure unidimensionnelle. Ils sont intéressants tant sur le plan de la recherche fondamentale que du développement appliqué à l'échelle industrielle. Par ailleurs, les nanofils s'inscrivent dans la course vers la miniaturisation pour augmenter la densité d'intégration des composants microélectroniques dans les circuits intégrés. L'augmentation du nombre de transistors dans un espace toujours plus restreint, conformément à la loi de Moore, explique l'intérêt grandissant pour les nanodispositifs et en particulier pour les nanofils. Leur utilisation pour des applications nécessite de les étudier afin de maîtriser leur dimensionnement, leur positionnement, leur densité de distribution, leur forme et donc de comprendre leurs mécanismes de croissance.

Parmi les semiconducteurs, le silicium est le matériau le plus utilisé en électronique compte tenu de son abondance naturelle et de la facilité de son usinage. Le germanium quant à lui est plus coûteux à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, mais présente par exemple des propriétés de transport intéressantes avec notamment une mobilité des charges plus élevée que dans le silicium.

Le présent travail consiste à élaborer et à caractériser des nanofils de silicium et de germanium par épitaxie chimique en phase vapeur sous ultravide. J'ai mené ce travail au sein de l'Equipe Matériaux de la Famille SiGeC et Nanostructures de *l'Institut d'Electronique Fondamentale* à Orsay dans le cadre du projet blanc « Mag2wires ».

Dans le premier chapitre, je présente les applications des nanofils, les différentes façons de les synthétiser et les aspects thermodynamiques de leur croissance. Leur utilisation a été principalement développée dans les domaines de la microélectronique, de l'optoélectronique, de la détection biologique, de la thermoélectricité et de la spintronique.

Dans l'état actuel des choses, les nanofils ont pu être synthétisés dans une approche top-down et/ou bottom-up avec différents matériaux tels que le silicium, les alliages IV-IV et les éléments III-V.

Dans le deuxième chapitre, je présente les moyens expérimentaux utilisés pour mener à bien ce travail à savoir l'évaporation par canon à électrons et l'épitaxie par jet moléculaire pour l'élaboration des gouttes d'or catalytiques, l'épitaxie chimique en phase vapeur sous ultra vide pour la croissance des nanofils, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission pour la caractérisation.

Le mécanisme vapeur-liquide-solide étant un processus catalytique, le catalyseur qui est dans notre cas l'or joue un rôle important dans la croissance des nanofils. Dans le troisième chapitre, j'étudie la formation des gouttes d'or sur substrats de silicium et de germanium. Les gouttes d'or sont formées d'une part par démouillage de films minces d'or, et d'autre part par évaporation d'or sur substrats chauffés. Une collaboration avec le département Magnétisme, Micro et NanoStructure de l'*Institut d'Électronique Fondamentale* a permis d'avoir des gouttes d'or sur des bords de marches de substrat Si(111) vicinaux désorientés de 2%. Par ailleurs, une étude sur la formation des gouttes d'or par épitaxie par jet moléculaire sur substrat Ge(111) est menée en collaboration avec l'équipe Spectroscopie AFM-STM de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (anciennement LPSE).

Le quatrième chapitre présente mes travaux sur la cinétique de croissance de nanofils de Si sur substrats Si(001) et Si(111). Une étude en fonction de la pression et de la température a permis d'optimiser la formation des nanofils en termes de vitesse de croissance, de dimensions latérale et d'orientation cristallographique. Et plus particulièrement, je présente une discussion sur les aspects morphologiques des nanofils, le facettage des parois latérales et la distribution de nanoclusters d'or provenant de la diffusion du catalyseur le long des parois. Enfin, je propose une méthode pour localiser les nanofils dans des ouvertures nanométriques orientées $\langle 111 \rangle$ à partir d'un substrat Si(001) en combinant une approche top-down pour la réalisation des facettes (111) à l'approche bottom-up pour la fabrication des fils.

Dans le cinquième chapitre, j'expose mes travaux sur la cinétique de croissance de nanofils de germanium sur substrats de silicium et de germanium. Une étude sur la variation de la vitesse de croissance en fonction de la taille des gouttes d'or montre l'existence d'un diamètre critique en dessous duquel la croissance des nanofils de Ge ne démarre pas.

Chapitre 1

Les nanofils : généralités

Les études et les procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre définissent le domaine des nanosciences et des nanotechnologies. Dans ce contexte, les nanosciences sont l'étude des phénomènes et de la manipulation de la matière aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle. Les nanotechnologies, quant à elles, concernent la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par le contrôle de la forme et de la taille à une échelle nanométrique (2010). Les nanosciences et les nanotechnologies présentent plusieurs acceptations liées à la nature transversale de cette jeune discipline. En effet, elles utilisent des disciplines telles que l'optique, la biologie, la mécanique, la chimie, ou encore la microtechnologie.

Ce domaine en pleine évolution présente des risques environnementaux et sanitaires et des incertitudes liées à l'usage des nanoparticules. Il fait aussi l'objet d'interrogations éthiques et scientifiques (2010).

1.1. Les nanofils

La découverte des nanofils s'est faite en 1964 de façon non intentionnelle en croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD) de Si à partir d'agrégats d'or (Wagner, 1964). Les fils étaient alors de dimensions micrométriques et connus sous le nom de « whiskers ». D'autres types de métaux catalyseurs ont été par la suite utilisés . La croissance est alors qualifiée d'assistée par catalyseur ou encore catalysée.

1.1.1. Intérêts des nanofils

Les nanofils sont des structures unidimensionnelles mille fois plus fins que des cheveux. L'intérêt qui leur est porté s'est beaucoup développé. En effet, les nanofils présentent des propriétés remarquables vis-à-vis des problématiques de relaxation, de transport et de confinement électronique ou optique.

À l'échelle nanométrique, la matière présente des propriétés particulières qui peuvent justifier une approche spécifique. Il s'agit bien sûr des propriétés quantiques, mais aussi d'effets de surface/volume, ou encore d'effets de bord.

1.1.2. Elaboration des nanofils

Comme pour toutes les nanostructures, il existe deux approches permettant d'obtenir des nanofils :

- L'approche descendante « top-down » : c'est la méthode la plus utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables en des systèmes complexes. Elle permet d'obtenir des nanostructures à l'aide des techniques de lithographie, de gravure et de dépôt où la matière est sculptée. Cette méthode a l'avantage d'obtenir des nanostructures dont les propriétés sont celles du cristal utilisé au départ. Cependant, elle a un point faible qui est la mauvaise qualité morphologique due à la rugosité de surface après gravure. Cette méthode commence à atteindre ses limites du fait qu'il est difficile d'atteindre des dimensions de plus en plus petites avec les techniques de lithographie. Là, intervient le travail des chercheurs pour développer ce domaine en vue de réduire les dimensions des nanostructures.
- L'approche ascendante « bottom-up » : elle tire profit de l'auto-organisation des atomes pour former des structures et présente l'avantage d'obtenir des structures organisées avec une haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. Ceci fait qu'elle est une bonne alternative à l'approche top-down. Différentes méthodes en bottom-up ont été utilisées pour la synthèse de nanofils, elles peuvent être classées en des méthodes de croissance en solution et d'autres en phase vapeur (Rao, 2003). Les méthodes dites en solution incluent le dépôt électrochimique combiné à des templates (Zheng, 2001). L'avantage de ces méthodes est la production à grande échelle et à bas coût.

Les méthodes en phase vapeur ont été largement utilisés pour l'élaboration des nanofils. Elles incluent les méthodes physiques telles que l'ablation laser (Morales, 1998) et l'évaporation thermique (Pan, 2005) et les chimiques tel que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition). Elles permettent un meilleur contrôle de la morphologie des nanofils par rapport à celles en solution (Dick, 2008). Aujourd'hui, ce sont ces méthodes qui dominent la croissance des nanofils et sont utilisées pour produire des composants semiconducteurs intégrables dans des composants électroniques. Cependant de telles méthodes coûtent cher. Mais elles sont très avantageuse dans le sens où la gamme de précurseurs gazeux

permettant de faire croître différents types de matériaux est vaste et offre un contrôle de la croissance fournissant la possibilité de réaliser des structures complexes avec les nanofils.

Autant les méthodes de fabrication de nanofils sont multiples autant les types de matériaux produisant des nanofils le sont aussi. Citons les nanofils de métaux, les nanofils de carbures, les nanofils d'oxydes et les nanofils de semiconducteurs.

1.1.3. Applications des nanofils

Les propriétés uniques des nanofils en font des objets intéressants pour différentes applications dans les domaines suivants :

- **Microélectronique :**

En général, les nanofils peuvent être intégrés en tant que canaux de conduction dans des dispositifs électroniques. La petite section d'un nanofil estimée à quelques nm^2 implique que ses propriétés électroniques sont différentes de celles du matériau massif. Parmi les propriétés qui changent ou apparaissent, on retrouve la structure de bande, les phénomènes de transport balistique ou quasi balistique. La géométrie d'un nanofil facilite son intégration en tant que transistor à effet de champ (Bryllert, 2006).

Les nanofils de Si peuvent être utilisés comme « VS-FET » pour « Vertical Surround-Gate Field Effect Transistor » (Figure 1.1-a) (Schmidt, 2006). L'avantage de la méthode utilisée est qu'il n'y a pas besoin de polissage mécanique ni chimique qui serait critique à un diamètre de nanofils d'environ 40 nm et un rapport d'aspect de 10.

Pour les générations futures d'électronique ultra dense (Dick, 2006) les nanofils peuvent être utilisés comme des interconnexions 3D pour former des réseaux avec de nouvelles fonctionnalités.

La technologie basée sur les hétérostructures sous forme 1D a été employée pour fabriquer des transistors à électron unique (Thelander, 2003) et des mémoires à jonctions tunnel multiples (Thelander, 2005).

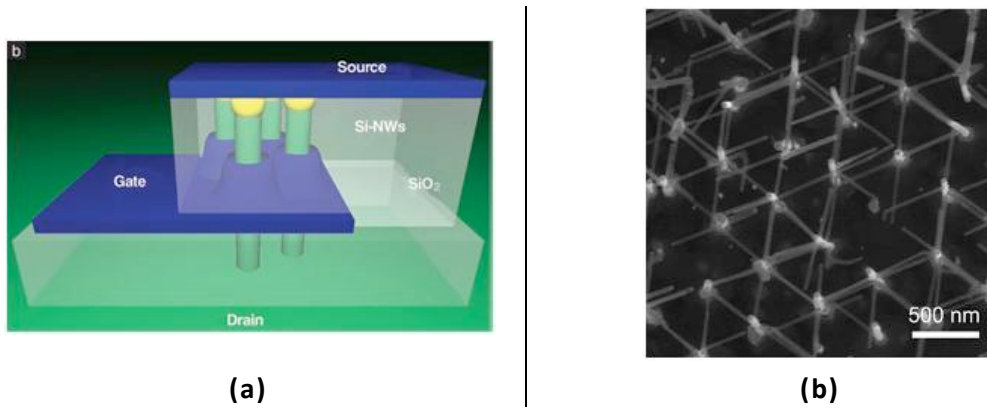


Figure 1.1 : (a) Image schématique 3D d'un VS-FET (Schmidt, 2006), (b) Image MEB d'interconnexion de nanofils InAs (Dick, 2006).

- **Optoélectronique :**

Des hétérostructures 1D peuvent être intégrées dans un nanofil de façon à former des boîtes quantiques. De telles structures peuvent fonctionner comme une source de photons uniques (Minot, 2007). Les nanofils peuvent aussi fonctionner comme des cavités laser (Zimmler, 2008). En plus, des matériaux intéressants pour des applications optiques et dont la croissance en volume révèle des défauts s'avèrent de cristaux parfaits sous la forme de nanofils, par exemple les nanofils de GaN et de AlGaN (Ristić, 2005).

Des nanofils semiconducteurs à superréseaux III-V et IV ont été synthétisés avec une composition de couches multiples de GaAs et GaP afin d'obtenir des nanofils à modulation de gap. Les mesures de photoluminescence, de transport électrique et les mesures d'électroluminescence (Figure 1.2) sur des nanofils uniques types n-Si/p-Si et n-InP/p-InP montrent les propriétés uniques de ces nanofils à superréseaux et proposent des applications potentielles allant des codes barres nanométriques jusqu'à des diodes électroluminescentes polarisées à l'échelle nanométrique (Gudiksen, 2002).

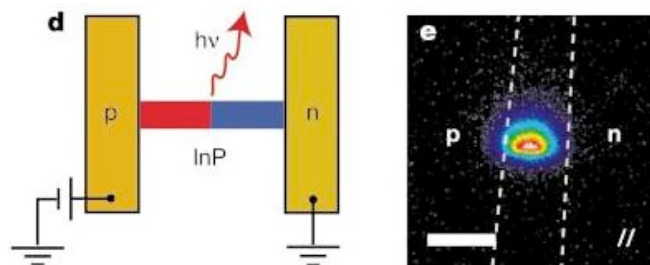


Figure 1.2 : L'image à gauche représente un schéma d'une DEL à nanofil InP. L'image de droite représente l'émission polarisée depuis la DEL selon l'axe du nanofil. Les pointillés représentent les bords de l'électrode. Barre d'échelle 3 μ m. (Gudiksen, 2002)

- **Détecteurs chimiques :**

Les nanofils occupent de plus en plus de place dans le domaine des sciences du vivant. Ils sont utilisés comme capteurs électriques ultrasensibles pour la détection d'espèces chimique et biologiques.

Les diamètres nanométriques des nanofils de taille comparable à celles des espèces chimiques et biologiques à détecter font d'eux un excellent transducteur primaire produisant un signal pouvant interférer avec des instruments macroscopiques.

En biologie et en chimie, l'intérêt porté pour les nanofils vient du fort rapport surface sur volume permettant une détection électrique très sensible de substances chimiques ou biologiques (Cui, 2001). La figure 1.3 montre la variation de la conductance du nanofil en fonction de son état lié ou non au virus (Patolsky, 2004).

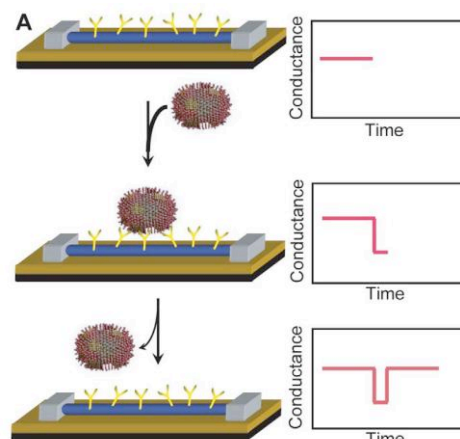


Figure 1.3 : Schéma d'un virus unique dans 2 états lié et non lié à la surface d'un nanofil dans un dispositif avec des anticorps avec la variation temporelle de conductance correspondante à chaque état (Patolsky, 2004).

- **Thermoélectricité :**

Les nanofils de silicium (Boukai, 2008), de tellure de bismuth (Lee, 2008) (Lim, 2005) (Zhou, 2005) et d'antimoniure d'indium (Uryupin, 2009) (Yang, 2010) ont montré la possibilité de fabrication de dispositifs thermoélectrique aussi bien pour la génération de l'électricité que la réfrigération. Ils présentent une figure de mérite thermoélectrique ZT élevée. L'électricité est obtenue par la conversion de la chaleur en utilisant l'effet Seebeck, l'inverse est possible en utilisant l'effet Peltier. Par exemple dans le cas des nanofils de Si, la figure de mérite peut être plus grande de deux ordres de grandeurs par rapport au matériau Si massif (Boukai, 2008). Typiquement, quand le diamètre décroît la conductivité électrique

décroit aussi. Dans le cas des semiconducteurs, la contribution électronique à la conductivité thermique est plus faible que la contribution phononique. La diffusion de bords et aux interfaces augmente dans les nanostructures ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique. Une autre conséquence de la réduction de taille est l'augmentation du coefficient de Seebeck à cause de la densité d'états élevée près du niveau de Fermi (Dresselhaus, 2007).

- **Spintronique :**

Les nanofils dopés présentent des applications potentielles dans le domaine du nanomagnétisme. En effet, le spin de l'électron peut transporter et stocker l'information. Une attention particulière est portée aux semiconducteurs magnétiques dilués (SMD) compatibles avec la technologie silicium.

La recherche d'hétérostructures semiconductrices avec des propriétés ferromagnétiques est actuellement en pleine expansion. Les matériaux magnétiques permettent la réalisation de mémoires permanentes et réinscriptibles. L'utilisation de nanomatériaux semiconducteurs ferromagnétiques peut être appliquée à l'électronique de spin avec notamment la réalisation de composants de type spin-FET (Datta, 1990).

1.2. Différents modes de croissance des nanofils

Dans les sous-paragraphes suivants nous présenterons les 3 principaux modes de croissance des nanofils, à savoir le mode vapeur-liquide-solide (VLS), le mode vapeur-solide-solide (VSS) et le mode solide-liquide-solide (SLS).

1.2.1. Mode Vapeur – Liquide – Solide

Le mécanisme de croissance des nanofils basé sur la méthode vapeur-liquide-solide (VLS) a été interprété pour la première fois par Ellis et Wagner (Wagner, 1964) et revu par la suite par Wagner (Wagner, 1966) et Givargizov (Givargizov, 1971).

Le point essentiel dans le mécanisme de croissance VLS est le fait que la goutte forme un alliage liquide à la température de croissance généralement supérieure à celle de l'eutectique. Tandis que les températures de fusion des matériaux massifs de Au, de Si et de Ge sont de 1063, 1412 et 938°C respectivement (Figure 1.4), les températures d'eutectique des alliages Au-Si et Au-Ge sont de 363°C et 356°C. La composition atomique en Si et Ge est

de 19% et 27%, respectivement. L'avantage de travailler dans de telles conditions est que le système est lié à la composition de l'eutectique et y revient dès qu'on le force à s'en écarter.

La croissance 1D des nanofils passe par 3 étapes :

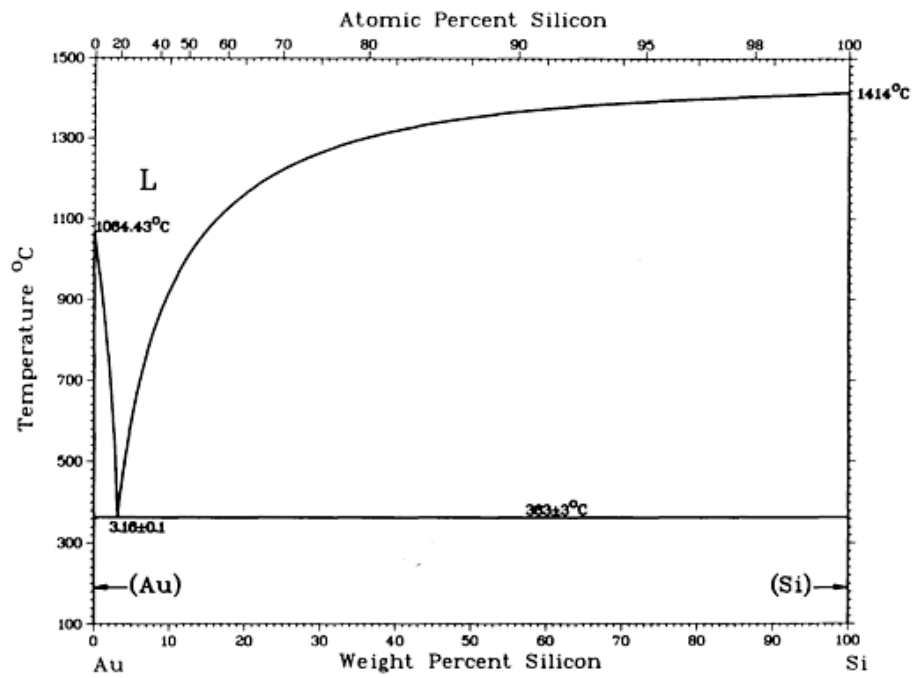
- (i) L'incorporation sélective des espèces à faire croître depuis la phase vapeur dans la goutte métallique
- (ii) La diffusion de ces espèces à travers et sur la surface de la goutte
- (iii) La cristallisation à l'interface entre la goutte et le substrat.

Dans ce mécanisme, le catalyseur métallique est sous forme de gouttes. La goutte est exposée à un flux de gaz précurseur (Vapeur). Pour des conditions de pression et de température données, les molécules se décomposent à la surface de la goutte. Les espèces volatiles se désorbent et l'espèce à faire croître s'incorpore et diffuse à l'intérieur de la goutte jusqu'à sursaturation. L'excès précipite à l'interface entre le liquide et le solide et participe à la croissance des nanofils.

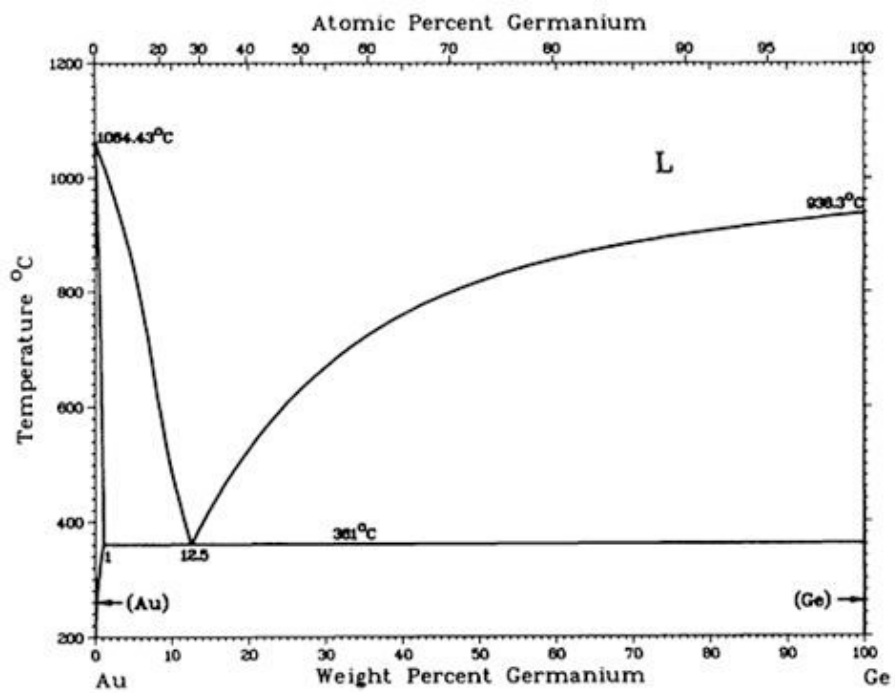
D'un point de vue énergétique, le substrat de Si massif représente l'état stable du silicium. Le silicium sous forme de nanofil se trouve dans un état « métastable » avec une énergie légèrement supérieure à celle du substrat et le silicium gazeux sous forme de silane se trouve dans un autre état métastable à un état d'énergie encore supérieur. Dans ces conditions, on admet facilement que la transition du silicium depuis le gaz vers le solide est une transition spontanée traduite par une minimisation de l'énergie libre.

L'action catalytique des métaux tel que l'or consiste à déclencher sélectivement une cinétique de dissolution des espèces à faire croître dans la goutte. En d'autres termes, la goutte d'or joue le rôle de catalyseur du fait qu'elle accélère la décomposition du silane qui aura de toute façon lieu en l'absence d'or mais selon une cinétique plus lente.

D'un point de vue énergétique, la goutte se trouve dans un état d'équilibre stable avec la phase gazeuse mais métastable avec la phase solide. De ce fait, elle absorbe les espèces de Si qui se décomposent et se chimisorbent à sa surface. A un certain moment, elle atteint un degré de sursaturation. D'où, la précipitation de l'excès de Si sous forme de nanofils. Le processus s'enchaîne tant que le système est alimenté en silane.



(a)



(b)

Figure 1.4 : (a) Diagramme de phase Au-Si, (b) Diagramme de phase Au-Ge.

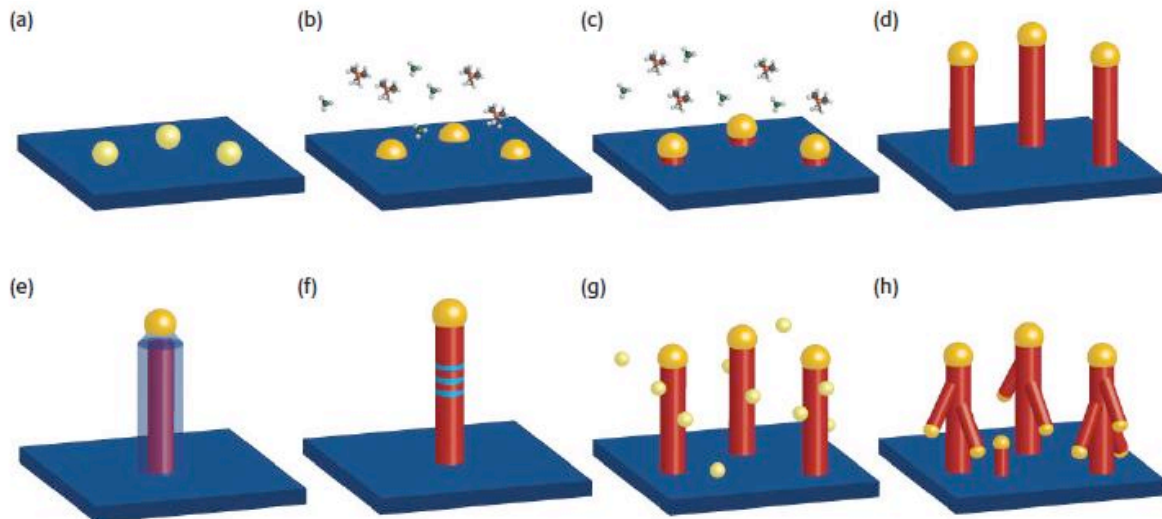


Figure 1.5 : Schéma représentatif du mécanisme VLS (a) Formation ou dépôt des gouttes catalytiques sur le substrat (b) Chauffage du substrat et envoi du gaz précurseur (c) sursaturation de la goutte, et cristallisation à l'interface goutte-substrat. (d) croissance de nanofils (e) favorisation de la croissance 2D, formation de structures core-shell (f) des nanofils avec des hétérostructures axiales à fines interfaces peuvent être formés en changeant de matériau à faire croître (g) Dépôt sur la surface des nanofils (h) Reprise de la croissance et formation de nanofils avec branches (Messing, 2009)

La Figure 1.5 présente un schéma du mécanisme VLS. Les gouttes catalytiques peuvent être formées par démouillage d'un film mince ou déposées par une solution de colloïdes sur le substrat (Figure 1.5-a). En chauffant le substrat à la température voulue et en envoyant le matériau à faire croître, un alliage est formé (Figure 1.5-b). Quand la sursaturation de la particule est atteinte, la nucléation se produit à l'interface entre la goutte et le substrat (Figure 1.5-c). La croissance du nanofil continue tant que le matériau à faire croître est fourni (Figure 1.5-d). En modifiant les conditions de croissance pour favoriser la croissance 2D, des hétérostructures radiales (ou core-shell) peuvent être formées (Figure 1.5-e). Des nanofils avec des hétérostructures axiales peuvent être formés en changeant de matériau à faire croître (Figure 1.5-f). Le dépôt de nouvelles gouttes à la surface des nanofils (Figure 1.5-g) et une reprise de la croissance donne des nanofils avec branches (**Figure 1.5-h**). Un aspect remarquable de la croissance VLS est le fait qu'elle est valable sur une large gamme allant du nanomètre au micromètre de diamètre, avec un grand rapport d'aspect longueur/diamètre des fils.

La vitesse de croissance dépend de la pression du gaz précurseur et de la température de croissance. La modification de ces derniers, nous permet de réaliser des structures complexes. Des nanofils avec des hétérostructures radiales (core-shell) peuvent être obtenus en favorisant la croissance 2D à un moment précis de la croissance (Sköld, 2005). Aussi, des hétérostructures axiales peuvent être formées en allumant et éteignant le flux de gaz précurseur (Björk, 2002). Autrement, on peut obtenir des nanofils avec des

branches (nanoarbres) en redéposant de l'or sur le fil et en reconduisant la croissance (Dick, 2004).

Ces mêmes structures peuvent être obtenues en formant des nanoclusters d'or sur la surface latérale des nanofils dans un premier temps, qui serviront de catalyseur pour la croissance des branches dans un deuxième temps. De cette façon, des nanoarbres de silicium avec des branches de 2 nm de diamètre ont été obtenus en LPCVD (pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition) (Gentile, 2008).

Le front de croissance du nanofil présente une facette de superficie suffisamment petite pour supposer que la croissance se fait atome par atome. Après la formation d'un premier site de nucléation 2D, une monocouche se forme et ainsi de suite (Mutaftschiev, 1965). Un schéma illustrant la croissance des nanofils couche par couche est donné par la Figure 1.6 (cours F. Glas).

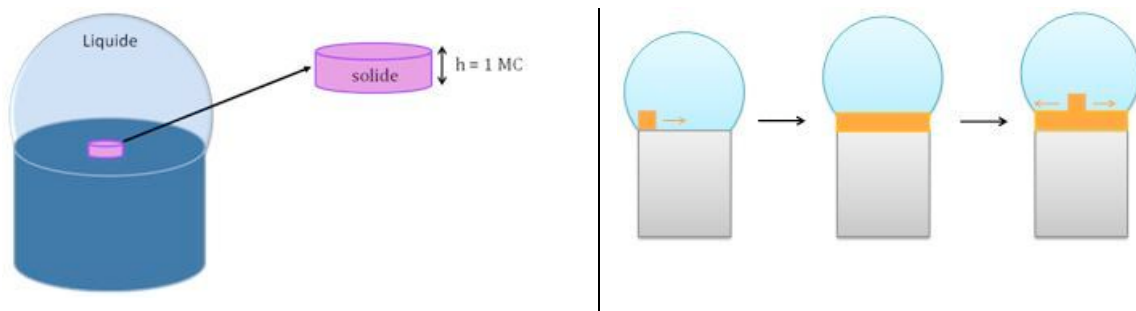


Figure 1.6 : Schéma de croissance couche par couche du nanofil.

Lors des premiers stades de croissance, la dissolution dans la goutte fixera le degré de sursaturation conduisant à la cristallisation. La nucléation au niveau de la goutte peut se faire à la surface de la goutte d'où des filaments (Figure 1.7) ou au niveau de l'interface liquide – solide ce qui conduit à une croissance épitaxiale dans une seule direction.



Figure 1.7 : Image MEB de croissance de Bi à partir de gouttes de Ga (Bhimarasetti, 2005)

1.2.2. Mode Vapeur – Solide – Solide

Le mécanisme de croissance VSS est similaire à celui de la VLS sauf que le métal catalyseur est dans un état solide pendant la croissance et non pas liquide. Généralement, on réussit à expliquer le processus de croissance des nanofils à l'aide d'un catalyseur métallique par le mécanisme VLS. Cependant, ce n'est pas le cas dans la croissance de nanofils de Si catalysée par Ti (Kamins, 2001). La température de croissance est de 600°C ce qui est très inférieur à la température de l'eutectique Ti-Si. Comme la température de croissance est trop basse pour que la goutte soit à l'état liquide et que tenir compte de la réduction de la température de l'eutectique due à un effet de taille n'est pas suffisante, les auteurs ont supposé que le catalyseur demeure à l'état solide pendant la croissance.

D'autre part, le mécanisme VLS ne peut expliquer la croissance par MOVPE (pour Metalorganic vapour phase epitaxy) de nanofils de InAs via des particules Au-In (Dick, 2005). Les auteurs ont conclu que la croissance de nanofils InAs catalysé par Au n'était possible que si la goutte Au-In est solide pendant la croissance. La particule Au ne jouerait pas le rôle de catalyseur pour la croissance mais présente une interface de basse énergie où la décomposition du matériau précurseur est favorable. Ceci fait qu'au niveau de la goutte, la vitesse de croissance est plus grande que sur le reste du substrat. Aussi pour la croissance de nanofils de GaAs et InAs, catalysée par Au, l'élément As n'est pas présent dans la goutte (on retrouve sa trace). Ceci prouve que la goutte présente un diagramme binaire nécessaire à la croissance.

Des gouttes PtSi ont été utilisées pour la croissance sub-eutectique de nanofils Si[001] sur des substrats Si(001) à l'aide du silane (Baron, 2006).

La croissance VSS de nanofils de germanium a été aussi réalisée à des températures sub-eutectiques à l'aide du digermane comme gaz précurseur. L'état du catalyseur et ainsi le mode de croissance dépend de la pression et de son histoire thermique. La croissance VSS est 10 à 100 fois plus lente que la VLS dans les mêmes conditions de température et de pression de digermane (Kodambaka, 2007).

1.2.3. Mode Solide – Liquide – Solide

Dans le mécanisme de croissance SLS, il n'y a pas de gaz précurseur pour l'espèce à faire croître. Par exemple pour les nanofils de Si, les atomes de Si diffusent à haute température depuis le substrat du Si jusqu'à l'alliage Au-Si. Les atomes de Si diffusent à l'intérieur de la

goutte jusqu'à sursaturation et cristallisation en tant que nanofils (Hourlier-Bahloul, 2007). Comme durant la croissance, le silicium est fourni seulement par le substrat, le processus de croissance est dit SLS.

Par ailleurs, il existe le processus Solution –LS où une solution précurseur remplace un gaz précurseur dans le mécanisme VLS. Cette méthode présente l'avantage de produire des nanofils de très faible diamètre (Wang, 2006).

1.3. Mécanismes de la croissance

La croissance des nanofils via le mécanisme VLS fait intervenir des aspects thermodynamiques et des aspects cinétiques.

La stabilité de la goutte est contrôlée par un équilibre entre les tensions d'interface et de volume, comme illustré dans la Figure 1.8. Les tensions d'interface solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide sont représentées par α_S , α_L et α_{SL} respectivement. Sous certaines conditions de croissance, la goutte est en équilibre mécanique avec la surface du front de croissance du nanofil.

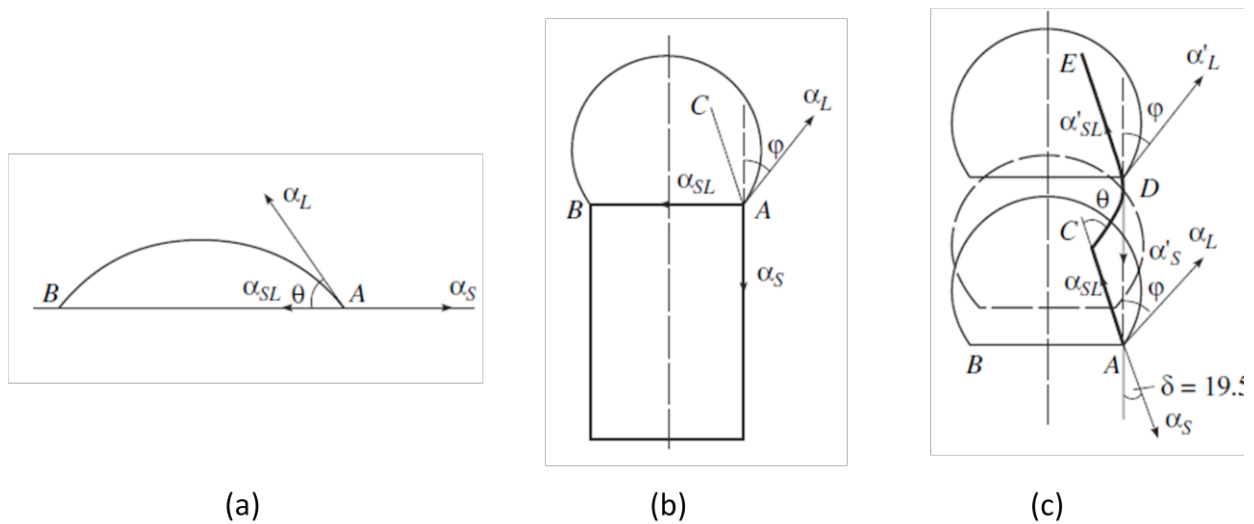


Figure 1.8 : Schéma illustrant le facettage des nanofils durant la croissance à partir d'une goutte liquide (a, b) configurations d'équilibre de la goutte sur une surface et au sommet d'un nanofil. (c) facettage des parois latérales du fil (Nebol'sin, 2006)

La croissance de nouvelles facettes est toujours accompagnée par une minimisation de l'énergie libre de Gibbs et la condition pour que la croissance se poursuive est que la goutte mouille la surface de la nouvelle facette de front de croissance.

Une goutte symétrique donnera des nanofils cylindriques ou coniques. La croissance peut aussi se faire en spirale. Dans ce cas, l'hypothèse de la stabilité mécanique de la goutte ne peut pas être utilisée. L'instabilité de la surface du front de croissance avec la goutte qui engendrera une asymétrie périodique peut expliquer la forme en spirale.

Une croissance hélicoidale (Figure 1.9) peut être observée suite à une asymétrie périodique et régulière. Ce type de morphologie peut être aussi expliqué par une fluctuation de la température et du flux gazeux (Givargizov, 1973).

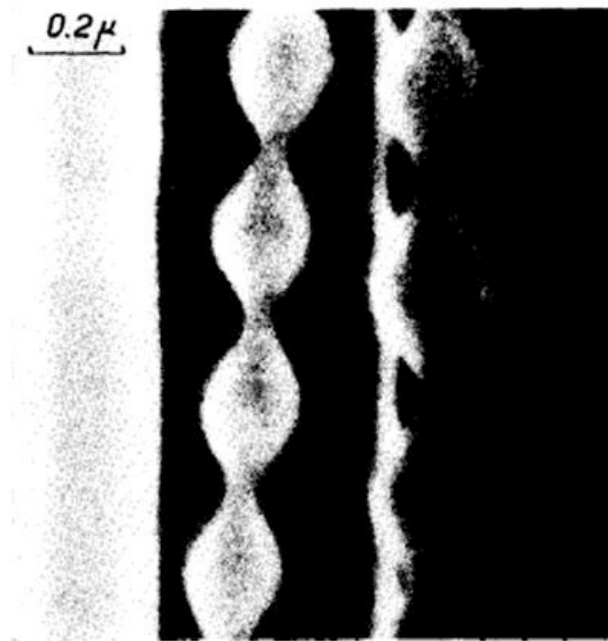


Figure 1.9 : Forme hélicoidale de croissance de nanofils de silicium (Givargizov, 1973)

Par ailleurs, la dissymétrie de la goutte par rapport à la direction de croissance peut être expliquée par une interaction entre les différentes énergies d'interface agissant de façon non uniforme de part et d'autre de la goutte. La plupart du temps, dans le mécanisme de croissance VLS, le rayon du catalyseur (R) dépasse le rayon du nanofil (r) et sera exprimé par le critère de stabilité de Nebol'sin (Nebol'sin, 2003) :

$$R=r \sqrt{\frac{1}{1-\left(\frac{\sigma_{ls}}{\sigma_{lv}}\right)^2}} \quad (1.1)$$

avec :

- R : le rayon de la goutte
- r : le rayon du nanofil
- σ_{ls} : l'énergie d'interface liquide-solide
- σ_{lv} : l'énergie d'interface liquide-vapeur

Dans le cas où les nanofils sont oxydés après croissance, le diamètre du nanofil est inférieur au diamètre de la goutte.

D'après Tan *et al*, la stabilité de la goutte à l'état liquide dépend de son degré de sursaturation (Tan, 2003). Aussi, la taille minimale de la goutte Au-Si liquide est déterminée par les seules valeurs de la pression dans la phase vapeur du Si et du Au. Par ailleurs, le diamètre minimum du nanofil dépend de la composition de la goutte liquide et sa taille. Indépendamment du fait que la croissance peut être limitée par l'existence d'un diamètre minimal de la goutte liée à sa composition, les nanofils peuvent croître pour des diamètres de goutte de plus en plus petits avant d'atteindre une limite cinétique.

Indépendamment du type de nucléation et du mécanisme de croissance rentrants en jeu, la cinétique de croissance et la morphologie des nanofils dépendent directement de la cinétique de dissolution à l'interface vapeur-liquide, de la cinétique de cristallisation à l'interface liquide solide et du processus de diffusion des adatoms sur le substrat et les parois du nanofil.

En général, après la décomposition des molécules de gaz précurseur, caractéristique de ce qui se passe en CVD ou l'adsorption, caractéristique de la MBE (pour Molecular beam epitaxy), un adatome va diffuser jusqu'à trouver un endroit à travers lequel il va s'incorporer dans la maille cristalline.

Dans le cas de la croissance des nanofils, l'apport de la matière est donné par un terme relatif au nombre d'atomes adsorbés à la surface de la goutte plus le nombre d'atomes arrivant à la surface de la goutte par diffusion auxquels il faut soustraire le nombre de molécules désorbées. Un schéma des différents flux est illustré dans la Figure 1.10.

En supposant que la diffusion dans la goutte est suffisamment rapide, le flux net de matière Φ_{net} participant à la croissance des nanofils par unité de surface et par unité de temps, c'est-à-dire cristallisant à l'interface liquide-solide est donné par :

$$\Phi_{net} = \Phi_{ads} - \Phi_{des} + \Phi_{diff} \quad (1.2)$$

avec :

- Φ_{ads} : flux d'atomes adsorbés à la surface de la goutte
- Φ_{des} : flux d'atomes désorbés depuis la surface de la goutte
- Φ_{diff} : flux d'atomes dû à la diffusion de surface

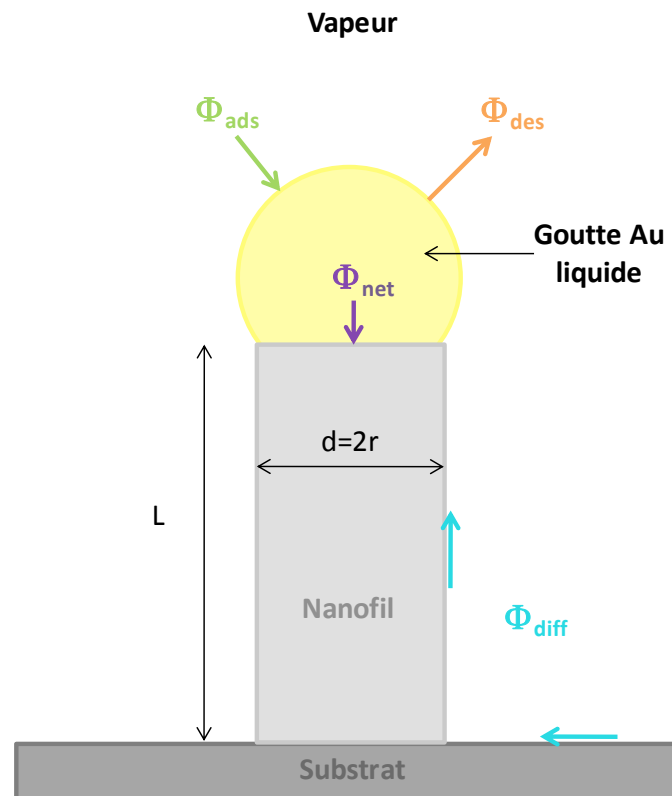


Figure 1.10 : Schéma illustrant les différents flux de molécules rentrant en jeu pendant la croissance d'un nanofil via le mécanisme VLS.

La vitesse de croissance $\frac{dL}{dt}$, s'exprimera en fonction de :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{S}{s} \Omega_s \Phi_{\text{net}} \quad (1.3)$$

avec

- Ω_s : le volume d'un atome dans la phase solide
- S : la surface de la goutte catalytique
- s : la surface relative à une section du nanofil de Ge

Dans la partie qui suit, nous allons regarder plus en détail les différents flux pouvant participer à la croissance.

1.3.1. Le flux d'adsorption

L'adsorption repose sur les propriétés d'une surface à fixer certaines molécules. Elle est reliée aux propriétés de surface telles que la dissymétrie dans la répartition des atomes (traduites par les défauts) et la géométrie de la surface. Le coefficient d'adsorption ou encore le coefficient de collage sur une surface est défini comme le rapport du nombre de molécules adsorbées (physisorbées ou chimisorbées) sur le nombre de molécules incidentes. Il est équivalent à la probabilité d'adsorption d'une molécule sur une surface.

Le flux adsorbé peut être décrit comme n'importe quel processus cinétique dans lequel une surface donnée est en contact avec les molécules d'un gaz sous une certaine pression partielle. Dans nos conditions UHV-CVD (pour Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition), le régime moléculaire règne avec deux facteurs qui gouvernent l'adsorption à savoir le flux de molécules arrivant à la surface et leur coefficient d'adsorption. En d'autres termes, le flux adsorbé est égal au produit du flux de molécules atterrissant à la surface de la goutte, donné par l'équation d'Hertz-Knudsen, par un coefficient de collage α :

$$\Phi_{\text{ads}} = \alpha \frac{P_g}{\sqrt{2\pi m_g k_B T_{\text{vap}}}} \quad (1.4)$$

avec :

- P_g : la pression partielle du gaz précurseur
- T_{vap} : la température de la phase vapeur
- m_g : la masse de la molécule du gaz précurseur
- α : le coefficient d'adsorption effectif
- k_B : la constante de Boltzmann

1.3.2. Le flux de désorption

Les adatoms qui diffusent à la surface du fil peuvent être réévaporés avec une certaine probabilité. Le processus de désorption dépend de la température et est gouverné par une énergie d'activation pour la désorption. Le taux de désorption dépend aussi de la structure de la surface et du type de l'adatom.

Dans les cas qui nous intéressent (pour le silicium et le germanium), ce terme de désorption est négligeable.

Par ailleurs, il y a un certain nombre d'atomes qui désorbent de la surface de la goutte. Si la goutte est à l'équilibre avec sa phase vapeur à une pression de saturation $P(r)$ alors le flux de désorption est égal au flux d'adsorption. Mais pour que la croissance ait lieu, il faut qu'il y ait sursaturation. C'est ce paramètre thermodynamique qui domine la croissance des nanofils. Quand la sursaturation dans la phase gazeuse est supérieure à la sursaturation dans l'alliage de la goutte liquide alors l'adsorption sur la surface domine par rapport à la désorption. La tension de vapeur $P(r)$ au dessus de la goutte à la température de croissance est donnée par l'équation de Gibbs-Thomson :

$$P(r) = P_{\infty} \exp\left(\frac{2\Omega_l \sigma_{lv}}{rk_B T_G}\right) \quad (1.5)$$

Où :

- Ω_l le volume d'un atome dans la goutte
- σ_{lv} la tension de surface de la goutte à l'interface liquide-vapeur
- T_G la température de croissance
- P_{∞} la tension de vapeur pour une goutte de diamètre infini

Le flux des atomes désorbés de la surface de la goutte s'écrit alors :

$$\Phi_{\text{dés}} = \frac{P(r)}{\sqrt{2\pi m k_B T_G}} \quad (1.6)$$

En égalant les flux adsorbé et désorbé, on détermine un rayon critique r_c en deça duquel le taux de croissance s'annule :

$$r_c = \frac{2\Omega\sigma}{k_B T \ln\left(\frac{P}{P_{\ast}}\right)} \quad (1.7)$$

Tan *et al* (Tan, 2003), suggèrent que la composition dans la goutte liquide peut être liée à la pression partielle des espèces dans la phase gazeuse pour une croissance stable et régulière. Donc, aux premiers stades de croissance des nanofils de silicium à partir de gouttes d'or, le rayon critique peut être exprimé par :

$$r_c = \frac{2\Omega_s \sigma_{sv}}{k_B T \ln\left(\frac{P_{Si}}{P_{Si}(r)}\right) + k_B T \ln\left(\frac{P_{Si}(r)}{P_{\infty}}\right)} \quad (1.8)$$

avec

σ_{sv} : l'énergie surfacique de la goutte solide - vapeur

Ω : le volume molaire du silicium

P_{Si} : la pression partielle du Si dans la phase vapeur

$P_{Si}(r)$: la pression du Si liquide en équilibre thermique avec le Si dans la phase vapeur

Les forces motrices dans cette équation sont les forces de sursaturation : dans la goutte liquide ce qui provoque la nucléation et dans la phase vapeur ce qui maintient la forme sphérique de la goutte en équilibre. Malheureusement, r_c est difficile à déterminer à cause de la méconnaissance des paramètres $P_{Si}(r)$ et P_∞ .

Par ailleurs, la sursaturation joue un rôle déterminant dans la nucléation. Les croissances de nanofils dans le mécanisme VLS se font dans des conditions isothermales. Afin de déterminer le diamètre critique de nucléation, il faut connaître le degré de sursaturation maximum avec lequel l'alliage dans la goutte devient instable. La détermination de la limite de sursaturation nécessite l'analyse de la stabilité thermodynamique. La sursaturation à laquelle la nucléation spontanée du soluté depuis le plus bas point de fusion peut avoir lieu est donnée par le point de stabilité neutre ou limite spinodale. (Chandrasekaran, 2006)

Suite à la nucléation, la croissance peut avoir lieu à différents niveaux de sursaturation du soluté en dessous de la limite spinodale. La dissolution ultérieure à l'étape de nucléation dans la goutte métallique démarre à un niveau sursaturé en soluté bien en dessous de la limite d'instabilité. La vitesse de croissance sera donc définie par la vitesse de dissolution des espèces dans la goutte. Dans le mécanisme de croissance VLS, le degré de solubilité à l'équilibre aussi bien qu'à l'eutectique est un paramètre très important dans la croissance.

Dans la croissance des nanofils de silicium utilisant l'or comme catalyseur, il y a différentes tendances concernant la dépendance de la vitesse de croissance en fonction du rayon. Shubert et al (Schubert, 2004) contredisent les observations de Givargizov (Givargizov, 1975) qui n'a pas inclut l'effet Gibbs-Thomson et ainsi les pressions rentrant en jeu $P(r)$ et P_∞ . Les calculs de Shubert montrent que $P(r)$ et P_∞ ne diffèrent que d'un facteur 10. Ainsi, l'effet Gibbs-Thomson serait négligeable et les fils les plus fins croissent plus rapidement que les larges. Dans des conditions de faible saturation, l'effet Gibbs-Thomson devient important et ce sont les nanofils larges qui croissent le plus rapidement.

1.3.3. Le flux de diffusion de surface

Dans certains cas, le flux d'adatoms depuis le substrat participe significativement à la croissance. Le flux traversant l'interface métal-semiconducteur est négligeable devant le flux dû à la diffusion. Ce cas peut concerner la MOCVD et la MBE où la vitesse de croissance est relativement élevée.

La densité d'adatoms à la surface du substrat est donnée par :

$$D_s \nabla^2 n_s - \frac{n_s}{\tau_s} + J_s = \frac{\partial n_s}{\partial t} \quad (1.9)$$

avec

D_s : le coefficient de diffusion surfacique des adatoms sur le substrat

n_s : la densité des adatoms à la surface du substrat

τ_s : la durée moyenne de diffusion des adatoms à la surface avant l'incorporation

J_s : le taux de piégeage des adatoms sur le substrat

La densité d'adatoms à la surface latérale du nanofil est donnée par :

$$D_w \frac{\partial^2 n_w}{\partial z^2} - \frac{n_w}{\tau_w} + J_w = \frac{\partial n_w}{\partial t} \quad (1.10)$$

avec :

D_w : le coefficient de diffusion surfacique des adatoms sur le substrat

n_w : la densité des adatoms à la surface du

τ_w : la durée de vie moyenne de diffusion des adatoms à la surface du nanofil

J_w : le taux de piégeage des adatoms à la surface du nanofil

Le flux de diffusion des atomes arrivant au sommet du nanofil peut être donné par (Dubrovskii, 2009):

$$\Phi_{\text{diff}}(L) = -D_w 2\pi r \left. \frac{dn_w}{dz} \right|_{z=L} \quad (1.11)$$

Quelles sont les étapes potentiellement limitantes dans la croissance VLS des nanofils ?

Dans un premier temps vient l'apport en matière en espèces réactives dans le but d'assurer la continuité de la croissance. Ensuite, il y a le transport des espèces dans la phase gazeuse dans la chambre de croissance jusqu'à la surface de l'échantillon et plus exactement

à la surface de la goutte catalytique. La vitesse de croissance peut aussi être limitée par l'adsorption des molécules à la surface et leur dissociation. Les dernières étapes du processus sont données par l'incorporation des espèces dans la goutte puis leur diffusion jusqu'à l'interface liquide-solide et enfin leur précipitation. Ainsi, les atomes passent par plusieurs étapes avant de former un nanofil. Il ne faut pas oublier les produits de réaction (la plupart du temps des atomes d'hydrogène se recombinaient en molécules de dihydrogène) qui désorbent de la surface de la goutte sous peine de la saturer.

Dans le cas où le catalyseur n'est pas consommé pendant la croissance, le nanofil pousse de manière stable et le régime de croissance peut être considéré comme stationnaire. Donc, si on suppose que les différents paramètres physiques restent constants alors l'étape limitante ne peut pas être postérieure à la dissociation des molécules de gaz précurseur à la surface du catalyseur. Dans le cas contraire, on aurait une saturation de la surface qui entraînera l'encapsulation de la goutte et l'arrêt de la croissance. Ceci suppose que la désorption est défavorable. Ainsi, le mécanisme de désorption des espèces réactives est supposé être irréversible et l'étape limitante est alors la réaction de dissociation du gaz précurseur.

Cependant, l'étape limitante peut aussi être l'étape de cristallisation à l'interface liquide-solide. En effet, l'étape de diffusion des atomes à travers le catalyseur liquide ne peut pas être considérée comme limitante. D'une part les nanofils de plus gros diamètres poussent plus vite ou à la même vitesse que ceux de plus petits diamètres. Or, si c'était la diffusion qui limitait le phénomène, la vitesse de croissance se trouverait ralentie pour les gouttes les plus grosses du fait de la plus grande distance à parcourir par les atomes. D'autre part, la vitesse de diffusion des atomes dans les liquides est connue pour être très importante.

1.4. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons passé en revue l'intérêt porté aux nanofils, leurs procédés de fabrication et leurs champs d'application. Nous avons exposé les différents modes de croissance des nanofils. Enfin, nous nous sommes intéressés aux mécanismes entrants en jeu dans le procédé d'élaboration le plus communément utilisé, la méthode vapeur-liquide-solide.

Les matériaux semiconducteurs les plus largement utilisés sont le silicium et le germanium. Dans la suite du manuscrit, l'intérêt sera porté aux nanofils de ces types.

Chapitre 2

Moyens expérimentaux

Dans ce chapitre, sont présentés les différents bâtis qui ont servi à l'élaboration des gouttes catalytiques d'or et à la croissance des nanofils ainsi que les méthodes de caractérisations utilisées. La microscopie électronique à balayage a permis de faire une première observation des gouttes et des nanofils. La microscopie électronique en transmission a servi pour l'étude structurale des nanofils.

2.1 Bâtis d'élaboration du catalyseur

Les gouttes d'or peuvent être obtenues de plusieurs façons. Dans notre cas, nous utilisons le démouillage d'un film mince d'or pour l'obtention de gouttes catalytiques. Cette méthode est relativement simple.

Pour cela, deux bâtis ont servi :

2.1.1. Un évaporateur par canon à électrons (PLASSYS)

Il est constitué d'une enceinte de dépôt séparée de celle du canon à électrons par une vanne. Ceci permet d'isoler les matériaux à évaporer lors du chargement des échantillons. Les pressions de vide peuvent atteindre $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Le canon à électrons a une puissance de 10 kW. Il y a 3 porte-échantillons pour substrats jusqu'à 100 mm ce qui permet d'effectuer 3 dépôts différents sans remise à pression atmosphérique de la chambre. Il est aussi possible de tourner l'échantillon pendant le dépôt ou de l'incliner de 0° à 270° .

2.1.2. Un évaporateur par canon à électrons (DENTON)

Il est constitué d'un SAS d'introduction et une chambre d'évaporation séparés par une vanne (Figure 2.1). Les pressions de vide sont de l'ordre de 10^{-9} mbar. Cette machine est équipée d'un système de chauffage permettant d'effectuer des dépôts à chaud avec un maximum de température de 600°C . Le chauffage s'effectue par rayonnement d'un disque chauffant avec la possibilité d'effectuer une rotation horizontale de l'échantillon.

Il y a un porte échantillon pouvant contenir 8 substrats de 2 pouces, un autre avec 3 substrats 4 pouces et un dernier porte échantillon adaptable à des substrats plus petits.

Dans les deux cas la mesure de l'épaisseur déposée se fait à l'aide d'une balance à quartz. Les creusets d'or qui ont servis à l'évaporation sont d'une pureté de 99,999%. Le second bâti a l'avantage de pouvoir chauffer l'échantillon par rapport au premier où le dépôt se fait à froid et où le chauffage pour le démontage se fait ex-situ.

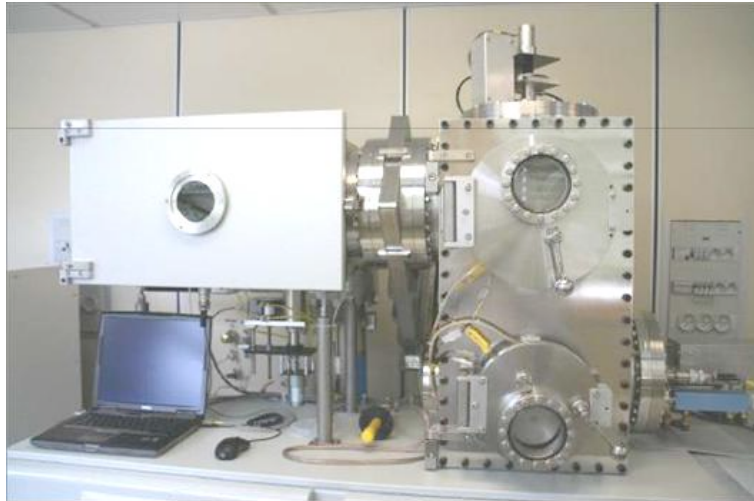


Figure 2.1 : Evaporateur sous vide DENTON

Deux autres bâtis ont été utilisés pour l'élaboration des gouttes Au :

2.1.3. Un bâti de croissance par MBE (MMS-IEF_Orsay)

Ce bâti appartient à l'équipe MMS de l'IEF. Il est couplé à un STM et l'ensemble est sous ultravide (10^{-10} mbar). Le vide est maintenu pendant les croissances malgré le chauffage des sources et de l'échantillon grâce à des panneaux refroidis à l'azote liquide. L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon, compatible avec le STM. Le manipulateur supportant l'échantillon dans la chambre de croissance permet d'effectuer des mouvements de translation et de rotation nécessaires au transfert et à la croissance. Il permet aussi de chauffer le substrat par passage de courant dans un filament de tungstène situé à l'arrière de l'échantillon.

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide de deux thermocouples fixés sur le manipulateur avec une précision de 20°C après calibration. La mesure de la température instantanée durant la croissance est faite à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

Un système de caches mécaniques permet à l'échantillon de laisser passer un flux d'atomes pour les croissances ou non. Une microbalance à quartz mesure l'épaisseur déposée sur l'échantillon avec une précision équivalente au 1/10ème de monocouche atomique.

Ce bâti a servi à la préparation d'un réseau unidimensionnel de paquets de marches des substrats vicinaux de Si(111) et à la croissance organisée des gouttes d'or le long des bords de marches et à la caractérisation in situ des échantillons ainsi obtenus.

2.1.4. Un bâti de croissance par MBE (IS2M_Mulhouse)

Ce bâti appartient à l'équipe Spectroscopie AFM-STM du IS2M-Mulhouse (ex LPSE). Il a servi à la croissance des gouttes d'or sur substrat Ge(111).

L'équipement est constitué de 2 sas et de 4 chambres principales : « STM/AFM », « préparation des pointes », « évaporation » et « analyses spectroscopiques ». Elles sont sous UHV et sont connectées entre elles avec une pression de base en dessous de 10^{-10} mbar. La chambre d'évaporation est constituée de 6 cellules, une seule est utilisée dans le cadre de ce travail. Les flux d'évaporation sont contrôlés à l'aide d'une balance à quartz. Le microscope utilisé peut fonctionner à température ambiante soit en mode microscope à effet tunnel (STM), soit en mode microscope à force atomique (AFM)

2.2. Bâti d'épitaxie UHV-CVD pour la croissance des nanofils

Le bâti est dédié à l'épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide. Étymologiquement, « épi » signifie « sur » et « taxis », « arrangement ». C'est une technique de croissance au cours de laquelle, on peut faire croître un cristal sur un autre en gardant un ordre cristallographique.

Le bâti de croissance utilisé a été réalisé au laboratoire et non acheté auprès d'un constructeur spécialisé. Il s'agit d'un « cluster tool » (Figure 2.2) composé de :

- un sas d'introduction des échantillons
- une chambre de distribution assurant le transfert entre les différentes parties
- deux chambres de croissance, la première dédiée aux matériaux IV dopage de type p, et la deuxième au dopage de type n et aux éléments III-V
- une chambre de caractérisation dotée d'un XPS (pour X-Ray photoelectron spectrometry) et d'un MEB (pour microscope électronique à balayage).

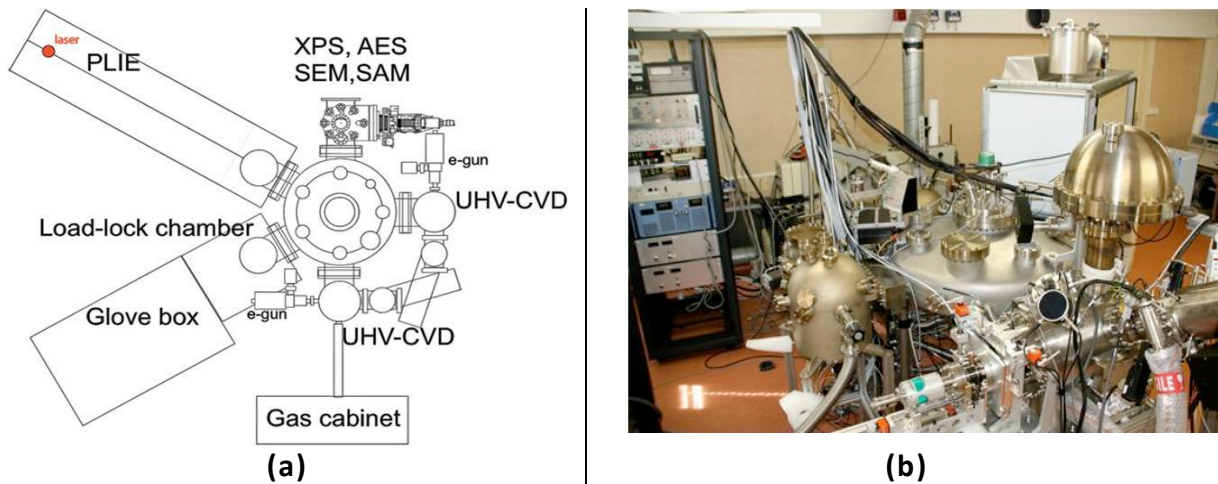


Figure 2.2 : (a) Schéma du « cluster tool », (b) photo du bâti de croissance UHV-CVD.

La chambre de croissance est équipée d'un spectromètre de masse pour l'analyse de l'atmosphère résiduelle et d'un canon d'électrons pour le RHEED (pour Reflection high-energy electron diffraction) in-situ, pompé en différentiel afin d'être utilisé pendant la croissance jusqu'à une pression de 10^{-1} mbar. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD connectée à un ordinateur.

Dans un souci de surface de haute qualité, nécessaire à la croissance épitaxiale, l'ensemble des chambres est en permanence sous un vide poussé de 10^{-10} mbar.

Le système d'ultravide est assuré par un groupe de pompage commandé. Le niveau de vide, dans les différents compartiments, est mesuré par des jauges Bayard Alpert. Le régime ultra vide (UHV) est caractérisé par des pressions en dessous de 10^{-9} mbar. Le système de pompage est constitué de pompes turbo-moléculaires qui assurent le pompage des différents compartiments. Les différentes pompes sont reliées à un arbre de pompage pompé par une autre pompe turbomoléculaire. L'ensemble est relié à une pompe à palette assurant le vide primaire.

Un manipulateur permet le transfert des échantillons entre les différents compartiments du « cluster tool ».

L'échantillon est chauffé par la face arrière par effet radiatif à l'aide d'un élément chauffant constitué d'un filament en graphite enrobé dans du nitrure de bore pyrolytique chauffé par effet Joule. Néanmoins, la taille de l'élément chauffant de 4 pouces étant similaire à celle des substrats utilisés ceci se traduit par une uniformité de la température sur 3 pouces.

La CVD est à parois refroidies, le refroidissement se fait grâce à une circulation d'eau entre la paroi interne et la paroi externe de la chambre.

La technique de croissance CVD offre une multitude d'avantages tels que la bonne qualité du film déposé, son homogénéité, sa reproductibilité, une vitesse de dépôt qui peut être élevée par rapport à la MBE (à haute température) et la compatibilité à l'échelle des laboratoires aussi bien que pour les systèmes industriels (Condorelli, 2003). Cette méthode permet le dépôt de films de différents types de matériaux et fait intervenir des réactions thermiquement induites par le biais de molécules arrivant sur une surface chauffée. Dans la fabrication des semiconducteurs, cette technologie joue un rôle essentiel. Cependant, les gaz précurseur utilisés en CVD ont l'inconvénient d'être souvent toxiques et éventuellement pyrophoriques.

Un cas particulier de la CVD est la MOCVD (pour Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). La différence réside dans le fait que les gaz précurseurs utilisés en MOCVD sont des organométalliques tels que TMGa (triméthylgallium) ou TMAI (triméthylaluminium).

La Figure 2.3 décrit les processus qui participent à la croissance CVD. Une fois introduit dans le bâti, le précurseur gazeux agit comme élément réactif qui diffuse à la surface du substrat (sous certaines conditions de pression et de température). L'élément réactif qui n'est autre que les atomes de l'espèce à faire croître, peut nucléer et former un film mince. Les éléments inactifs et les produits de réactions (qui sont les éléments désorbés) sont pompés en dehors de la chambre.

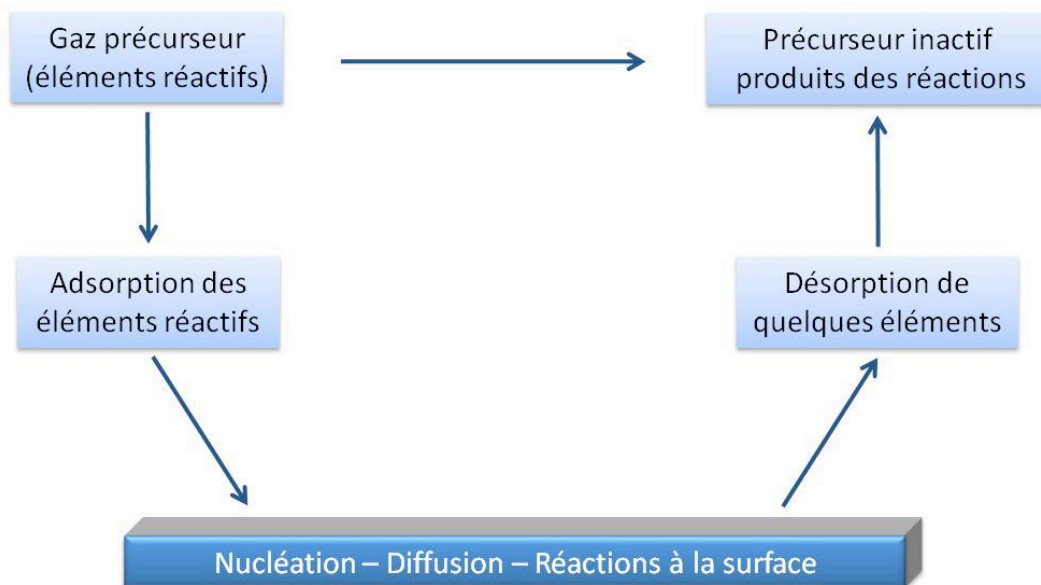


Figure 2.3 : Schéma des processus contribuant à la croissance CVD

Le principe de la CVD est relativement simple. Les atomes nécessaires à la formation du cristal sont ramenés dans une phase gazeuse sous forme de molécules organiques ou

inorganiques sur un substrat semiconducteur chaud. Les molécules se décomposent sous l'effet de la température et les atomes se déposent sur la surface pour former des couches ou des îlots selon les conditions de l'expérience. Les espèces volatiles se désorbent (Greve, 1993).

Par ailleurs, dans le processus VLS, il existe un catalyseur où la dissolution du gaz précurseur depuis la phase vapeur est accélérée. Les gouttes catalytiques permettent l'incorporation des molécules de gaz à une vitesse supérieure par rapport à l'adsorption à la surface du substrat (Figure 2. 4).

Pendant le procédé CVD, les molécules du gaz précurseur sont en collision entre eux et avec les parois de la chambre. Ce sont ces propriétés qui définissent les propriétés du gaz et qui sont caractérisées par la théorie cinétique des gaz. La vitesse moyenne des molécules de gaz peut être donnée par la distribution des vitesses des molécules entrant en collision dans un gaz à une température et une pression donnée. A partir de là, il est possible de calculer le flux de molécules de gaz au contact d'une surface en fonction de la pression et de la température. Ce flux peut être donné par la relation d'Hertz-Knudsen déjà mentionnée (.

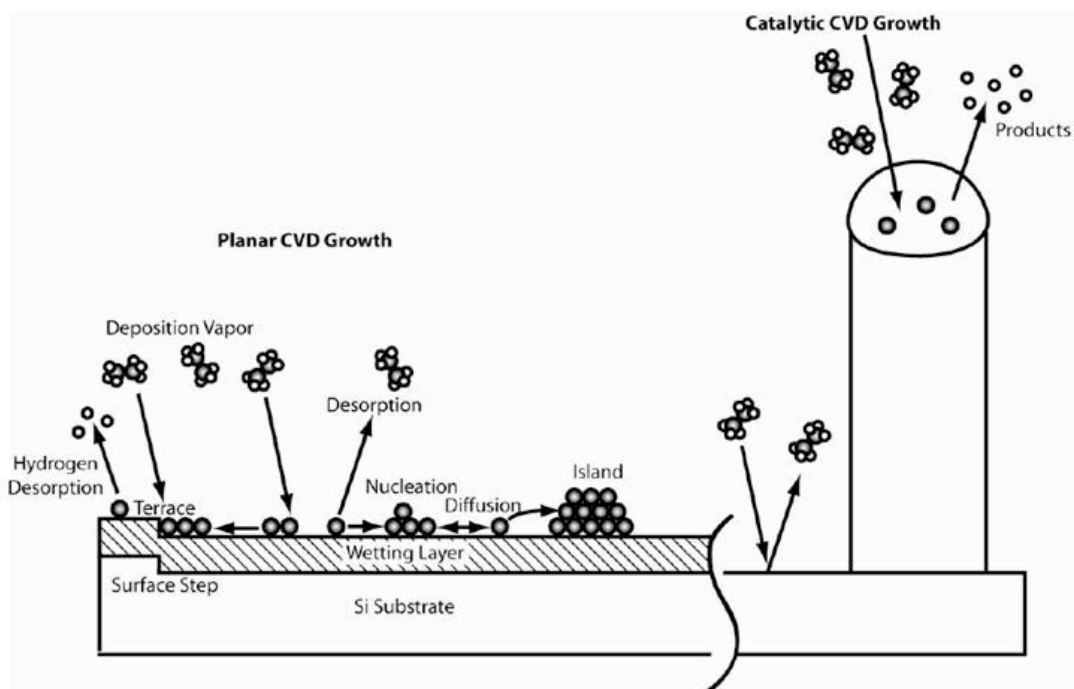


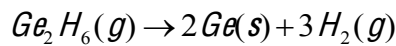
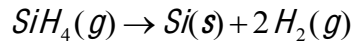
Figure 2. 4 : Schéma des réactions lors de dépôt CVD et les interactions de surface comparé à une croissance catalytique de nanofils en CVD. (Hsu, 2007)

Les principaux gaz utilisés pour la croissance UHV-CVD des nanofils sont présentés au tableau suivant.

Gaz précurseur	Taux de dilution dans H ₂ (gaz : H ₂)	Gamme de débit (sccm)
Silane	(100 : 0)	0 – 20
Germane	(10 : 90)	0 – 30
Digermane	(10 : 90)	0 – 30

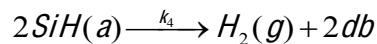
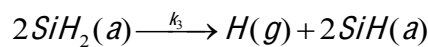
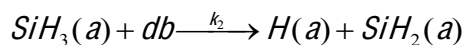
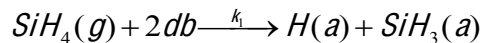
Tableau 2.1 : Caractéristiques d'utilisation des gaz

Au moment où le gaz arrive sur la surface du catalyseur, les molécules se décomposent et participent à la croissance verticale de nanofils selon les réactions suivantes :



Prenons l'exemple de la décomposition du silane pour rendre compte des processus intermédiaires rentrant en jeu.

Dans le modèle d'adsorption du silane sur Si(001)(2x1) de Gates et Kulkarni, la molécule de SiH₄ a besoin de deux liaisons pendantes pour s'adsorber. Les étapes d'adsorption d'une molécule de silane sont décrites par les réactions suivantes :



Le symbole db représente un site libre actif supposé être une liaison pendante. Les espèces X adsorbées à la surface sont notées X(a). Chacune des équations précédentes admet une constante de réaction cinétique k_i décrite par la loi d'Arrhénius :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Où E_i est l'énergie d'activation de la réaction.

A pression de dépôt constante, la cinétique de croissance du Si présente deux régimes (voir Figure 2.5). A basse température, la désorption de l'hydrogène est faible et c'est elle qui domine le processus de croissance avec la constante de réaction k_4 . La vitesse de croissance suit une loi arrhénienne avec une énergie d'activation E_4 élevée de 2 eV (190 kJ/mol). A haute température, l'hydrogène est facilement désorbé et la vitesse de croissance est principalement dominée par le flux de silane.

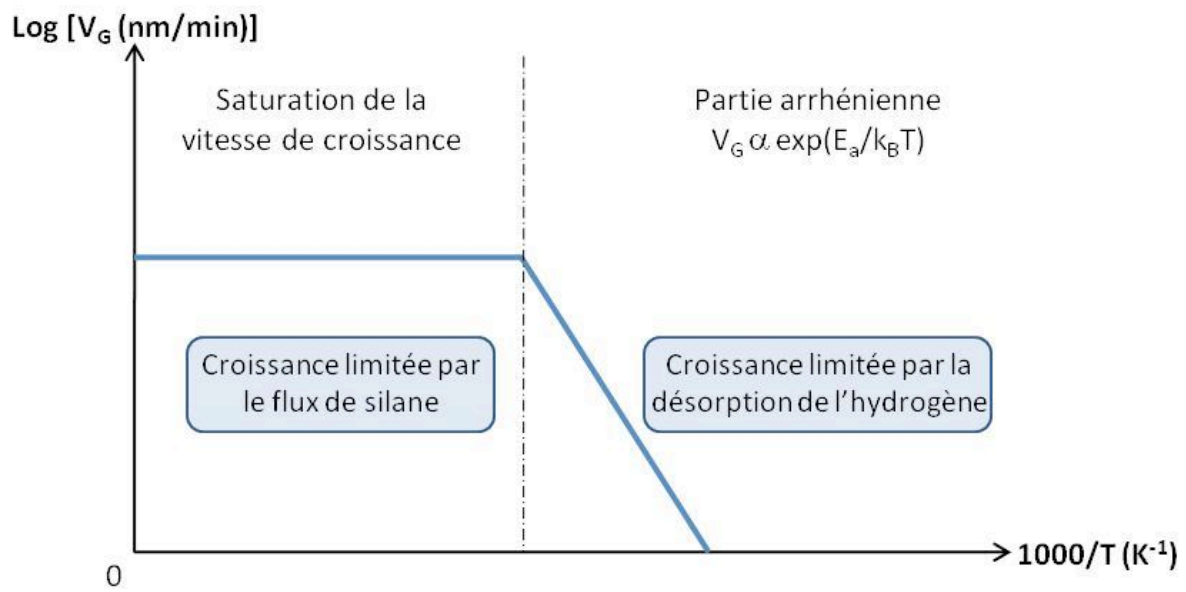


Figure 2.5 : Schéma de la courbe de vitesse de croissance en fonction de $1000/T$ à pression constante

2.3. Méthodes de caractérisation utilisées

2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode consiste à sonder la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons dont l'énergie varie de quelques centaines d'eV à 30 keV.

Le MEB consiste en une source d'électrons (le canon), un dispositif accélérateur d'électrons et une colonne électronique sous vide (secondaire ou UHV). La colonne est constituée de lentilles électromagnétiques dites lentilles condenseurs permettant de focaliser le faisceau d'électrons, de bobines de déflexion pour balayer le faisceau et d'une lentille dite objectif en sortie de colonne.

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon induit différents types d'émissions électroniques et rayonnements électromagnétiques : les électrons rétrodiffusés (de haute énergie - de l'ordre du faisceau primaire), les électrons secondaires (de faible énergie – typiquement en dessous de 50 eV), des radiations dans le visible et le proche infrarouge (cathodoluminescence) et du rayonnement X (spectroscopie X). Le MEB est muni de détecteurs spécifiques à chacun de ces signaux : détecteur Everhart-Thornley (vide secondaire), détecteur à gaz (vide dégradé) pour les électrons secondaires, détecteur semiconducteur annulaire type YAG-YAP pour les électrons rétrodiffusés, détecteur de cathodoluminescence et de détecteurs EDS ou WDS pour la spectroscopie X.

Le microscope utilisé pour l'acquisition des images est un FEI FEG XL30S. La tension d'accélération des électrons varie de 0,2 à 30 kV avec un courant de sonde variant entre 1pA à plus de 25 nA. Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés et d'un détecteur type TLD (Through Lens Detector) pour l'imagerie à haute résolution.

Dans ce microscope le canon à électrons est du type à émission de champ (FEG : Field Effect Gun). Le principe de fonctionnement consiste à utiliser une cathode métallique sous forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 à 7 kV entre la pointe et l'anode. Un champ électrique intense de l'ordre de 10MV/cm est ainsi produit à l'extrémité de la cathode permettant l'extraction des électrons par effet tunnel et assure une brillance élevée.

2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette méthode permet de visualiser à l'échelle nanométrique des informations microstructurales. Elle consiste en la « transmission » d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince. Un système de lentilles magnétiques est utilisé pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Un microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des diagrammes de diffraction électronique. L'emploi de diaphragmes (de différentes tailles et à différents niveaux de la colonne : condenseur, objectif, projecteur) permet d'avoir un faisceau aussi cohérent que possible. L'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique.

En focalisant le faisceau électronique en une sonde très petite et en lui associant un mouvement de balayage, on aura un MET à balayage (STEM).

Une étape importante est la préparation des échantillons car elle affectera la qualité des résultats obtenus. Pour l'observation en microscopie électronique, les échantillons sont amincis mécano-chimiquement ou par bombardement ionique.

Le microscope utilisé est un JEOL 2200FS fonctionnant à 200 kV (Figure 2.6) propriété du Laboratoire de Photonique et Nanostructures (CNRS/LPN_UPR20). Il est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique sur la sonde STEM et d'une lentille objectif de type « ultra-haute résolution ». L'association d'un spectromètre d'électrons placé dans la colonne du microscope avec un correcteur d'aberration sphérique est unique en France.

Cet équipement permet l'analyse fine de la qualité des interfaces, la détermination locale de la structure, de l'orientation et de la composition chimique des échantillons. Il est aussi possible d'étudier des différents modes de relaxation élastique et plastique, avec une résolution spatiale subnanométrique. La résolution de celui-ci est de l'ordre de 1 Å. Les techniques utilisées sont l'imagerie conventionnelle, l'imagerie à haute résolution, la microanalyse X et l'étude quantitative du contraste.

La caractérisation des nanofils en STEM nécessite leur dispersion sur des grilles de carbone à cause de leur petite taille. Il y a deux façons de faire : la première consiste à placer l'échantillon avec les nanofils dans une solution d'éthanol puis dans un bain d'ultrasons afin de les détacher. Pour les observer, il suffit de prélever une goutte que l'on étale sur la grille. La deuxième façon consiste à gratter la surface de l'échantillon à l'aide d'un scalpel et de répartir les nanofils directement sur la grille. Cette deuxième méthode est plus rapide mais favorise le dépôt de nanofils sous forme d'amas sur la grille.

Le point important quelle que soit la méthode de préparation est d'avoir une grande densité de fils sur la surface de la grille.



Figure 2.6 : Microscope électronique en transmission JEOL 2200FS

Chapitre 3

Etude du catalyseur d'or pour la croissance des nanofils

La méthode VLS utilise des gouttes métalliques qui jouent le rôle de catalyseur pour la croissance des nanofils semiconducteurs. Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'élaboration des gouttes catalytiques d'or.

En chimie, un catalyseur est défini comme une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans y participer et il est retrouvé inchangé à la fin de la réaction.

Dans la littérature, plusieurs types de catalyseurs ont été utilisés comme le cuivre (Arbiol, 2007) (Prades, 2007), l'aluminium, l'indium (Iacopi, 2007) et l'étain. La croissance peut aussi se faire sans l'intermédiaire d'un catalyseur via le mécanisme Vapeur – Solide.

Plusieurs auteurs vont à dire que les particules métalliques utilisées dans la croissance VLS ne sont pas toujours des catalyseurs. D'après eux, la goutte joue le rôle d'un réservoir accumulant la matière nécessaire à la croissance jusqu'à sursaturation. L'excès précipite en dehors de la goutte pour former un nanofil.

D'après Nguyen et al, les gouttes présentent un « soft template » servant à la collecte du matériau, facilitant la précipitation et guidant la croissance axiale d'un nanofil dans une direction donnée (Nguyen, 2005).

Quant à Johansson, il dit que « les gouttes métalliques ne sont pas des catalyseurs. En effet, l'énergie d'activation pour la croissance des nanofils assistée par les gouttes d'or et celle de la croissance de films minces de Si est environ la même, égale à 130 kJ/mol. Ceci montre que l'or n'augmente pas la vitesse de croissance des nanofils. Aussi, l'énergie d'activation dans la croissance MOCVD des nanofils de GaAs catalysé par Au est de l'ordre de 67-75 kJ/mol comparée à une valeur de 67 kJ/mol pour une épitaxie d'un film mince GaAs » (Johansson, 2006). S'agissant du silane et du silicium, on verra dans la suite que cette opinion doit être prise avec des réserves.

Historiquement, le catalyseur qui a permis l'obtention des premiers nanofils est l'or. Il est actuellement le plus utilisé. Il y a plusieurs avantages d'utiliser l'or dont le fait qu'il soit inoxydable. Un argument non moins important est le fait que l'or est présent dans la plupart des bâtis d'évaporation dans les centrales technologiques où il est utilisé pour la réalisation de contacts électriques. Enfin, les diagrammes de phase Au-Si et Au-Ge présentent des températures d'eutectique relativement basses, 363°C et 356°C respectivement.

Un inconvénient est qu'il crée un niveau profond dans le diagramme de bande du silicium.

La composition de la goutte aura une influence sur son état liquide ou solide. Si la goutte est déposée sur une couche de silice sur un substrat de Si, deux cas peuvent se présenter :

- La goutte est composée uniquement d'or : la silice jouera le rôle d'une barrière à la diffusion du Si dans la goutte.
- La goutte est composée d'un mélange Au-Si : le silicium diffuse à l'intérieur de la goutte. Dans ce cas, l'état de la goutte est donné par le diagramme de phase Au-Si. A

500°C, si la goutte est composée de 17 à 23 %at. de Si alors elle est liquide. Si la composition est inférieure, la particule est composée d'une phase liquide Au-Si et d'une phase solide Si. A la composition de l'eutectique, la goutte devient spontanément liquide.

Le mécanisme de formation des siliciures a été largement étudié pour différents systèmes métal-semiconducteur. Le système Au/Si est un modèle très intéressant et la spectroscopie d'électrons Auger révèle que les siliciures d'or sont formés suite à une étape d'une réaction d'amorphisation (Hultman, 1987). La nature de l'interface Au/Si est caractérisée par une très faible solubilité relative aux deux éléments solides et fait intervenir un eutectique simple sans composé intermédiaire stable (Cros, 1981).

L'or est très réactif et miscible vis-à-vis d'une surface de silicium. Les composés Au/Si retrouvés dans la littérature ne sont pas des composés stables mais ils sont constitués d'un mélange de phases métastables (Marchala, 1980), (Tsaourab, 1981). La structure des siliciures d'or est très compliquée et différentes structures ont été identifiées dans la littérature (Okamoto, 1983).

Dans nos conditions de croissance, les gouttes d'or sont directement en contact avec le substrat de silicium donc elles sont liquides pendant la croissance.

Vu que ces gouttes Au/Si sont liquides pendant la croissance avec une forme hémisphérique presque parfaite, on ne s'intéressera pas aux aspects de facettage.

D'un point de vue pratique, pour que la goutte soit en relation épitaxiale avec le substrat et par la suite le nanofil il est nécessaire qu'elle soit en contact direct avec le substrat. C'est la raison pour laquelle, un grand soin a été apporté à l'étape de nettoyage des substrats.

Avant le dépôt d'or, les substrats de Si subissent un nettoyage chimique permettant d'obtenir une surface propre. Ce nettoyage est dérivé du « nettoyage Shiraki ». Les différentes étapes qui le constituent sont données dans le Tableau 3.1.

La première étape consiste à éliminer les contaminants organiques en les dissolvants. Elle est suivie par une étape d'élimination de l'oxyde natif par attaque chimique. Ensuite, les contaminants profonds sont éliminés par une attaque à l'acide. La dernière étape consiste à hydrogéner la surface du substrat de Si ; ainsi la surface est passivée, ce qui permet d'éviter une oxydation de la surface.

La désorption des atomes d'hydrogène de la surface de silicium se fait à une température de l'ordre de 550°C. La qualité de l'hydrogénation est influencée par différents paramètres tels que le pH de la solution NH_4F .

Le traitement à l'acide fluorhydrique et le recuit avant croissance présentent des étapes nécessaires à l'amélioration de la qualité de l'interface Au/Si.

Pour l'élaboration des gouttes, nous avons utilisé les différents bâtis présentés précédemment (Section 1 du chapitre 2).

<u>Dégraissage</u>		
Ethanol + US	5 min	Retrait des contaminants organiques en surface par dissolution
Trichloréthylène froid	10 min	
Ethanol	qq sec	
Rinçage EDI	qq sec	
Ethanol + US	5min	
Rinçage EDI	qq sec	
<u>Attaques acides</u>		
HF+ H2O (1 :10)		Elimination de l'oxyde natif
Rinçage EDI		
H2SO4 + H2O2 (3:1)	10 min	Elimination des contaminants organiques et métalliques en surface
Rinçage EDI	qq min	
HF+ H2O (1 :10)		
Rinçage EDI		
HNO3 bouillant	10 min	Elimination des contaminants profonds et des défauts
Rinçage EDI	qq min	
NH ₄ F	qq min	Hydrogénation de la surface
Rinçage EDI	qq sec	
Séchage N2		Pour éviter l'évaporation de la couche d'eau et les «water marks»

Tableau 3.1 : Procédé de nettoyage des substrats de Si

3.1. Formation de gouttes Au par démouillage d'un film mince d'or

Le diagramme de phase nous renseigne sur les conditions d'équilibre prévues par la thermodynamique d'un alliage pour une température et une composition données. Ainsi, il nous permet de visualiser les lois de la thermodynamique et de prévoir leur évolution.

Dans le cas de la formation des gouttes d'or à partir du dépôt d'un film mince sur un substrat de silicium, l'interdiffusion entre les différents éléments du système et la diffusion de surface jouent un rôle important. La manière la plus simple pour former des gouttes d'or consiste à déposer une couche mince du métal Au sur un substrat de silicium puis lui faire subir un traitement thermique sous vide.

Dans un premier temps, les gouttes d'or nécessaires à la croissance ont été obtenues par évaporation d'un film mince d'or assistée par faisceau d'électrons suivie d'un recuit rapide sous atmosphère d'azote dans le bâti Plassys. Cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre.

L'évaporation de l'or a été effectuée sur des substrats Si(001) après un nettoyage chimique (Tableau 3.1). Sauf que la dernière étape d'hydrogénation de surface est remplacée par un nettoyage HF dilué à 5% dans l'eau désionisée car il n'y avait pas de moyen de chauffer le substrat et désorber l'hydrogène. La méthode de démouillage est la méthode la plus courante. La Figure 3.1-a représente un schéma de démouillage d'un film mince d'or suite à un recuit. La Figure 3.1-b est une image MEB de gouttes d'or obtenues suite à un démouillage de 4 nm d'or lors d'un recuit de 10 minutes à une température de 600°C sous une atmosphère d'azote.

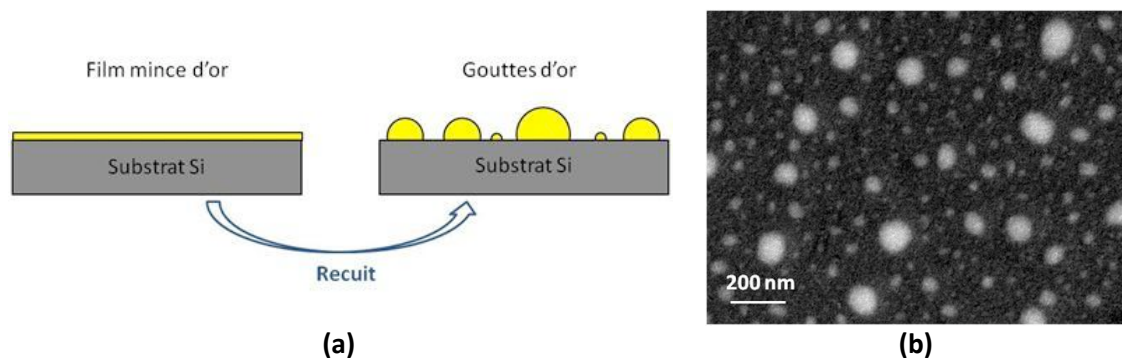


Figure 3.1 : (a) Schéma représentatif de la méthode de démouillage d'un film mince d'or suite à un recuit. (b) Image MEB de gouttes d'or obtenues suite à un démouillage de 4 nm d'or lors d'un recuit de 10 minutes à 600°C sous azote.

La Figure 3.2 montre la variation du diamètre des gouttes en fonction de l'épaisseur déposée. Il est clair qu'il n'y a pas de contrôle du diamètre et que la distribution des gouttes est large. Aussi, pour une épaisseur donnée déposée il y a un grand pourcentage des plus petites gouttes. Par exemple, pour 2 et 4 nm déposés le diamètre varie de 30 à 160 nm environ avec 30% et 45% respectivement de gouttes avec le plus petit diamètre de 30nm. Pour une épaisseur d'or plus importante de 10 nm, le diamètre varie de 500 à 1200 nm avec 25% des gouttes avec la plus petite taille. A travers le contraste des images SEM, il semble qu'il existe une couche de mouillage entre les gouttes d'or.

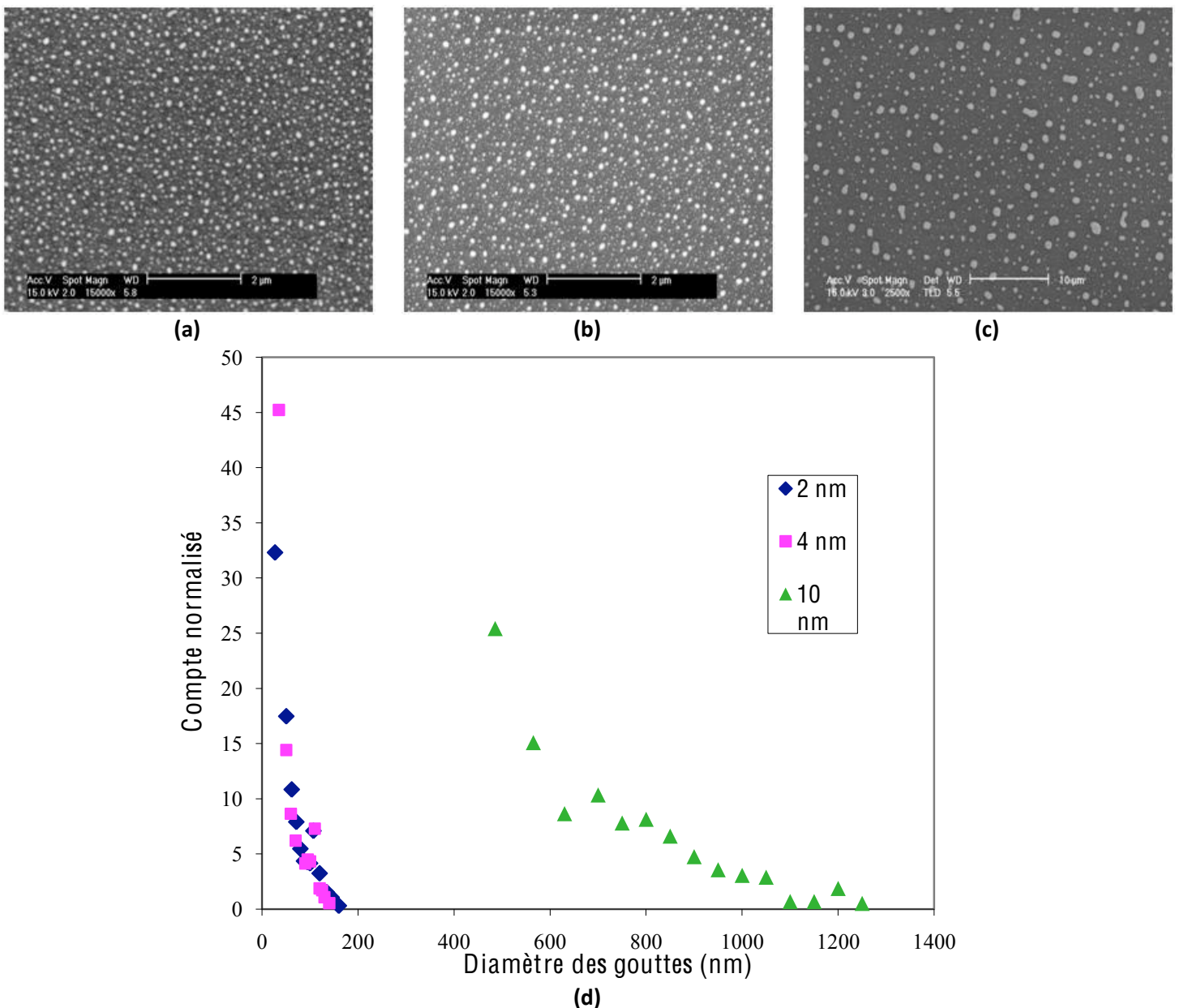


Figure 3.2 : (d) Dispersion de la taille des gouttes d'or après dé mouillage de films minces de différentes épaisseurs : (a) 2nm, (b) 4nm et (c) 10 nm pendant 10 min à 600°C.

Un autre point important est que les gouttes d'or ainsi formées sont assez bien homogènes entre elles avec une distribution aléatoire. Le diamètre des gouttes est influencé par l'épaisseur du film déposée, la température et la durée de recuit. Par ailleurs, l'existence de « grosses » gouttes ne peut pas empêcher celle des petites.

En conclusion, le dépôt d'un film mince d'or suivi d'un recuit sous azote dans le but d'obtenir des gouttes démouillées est simple à mettre en œuvre mais donne une large dispersion de la taille des gouttes.

3.2. Formation de gouttes Au par évaporation sur un substrat chauffé

L'évaporation d'un film mince d'or suivie d'un recuit *ex situ* ne permettant pas de donner un contrôle du diamètre des gouttes formés, une autre méthode a été utilisée. Elle consiste en l'évaporation de l'or sur un substrat chaud. L'avantage est que les atomes diffusent dès qu'ils arrivent sur la surface pour former des îlots.

Après nettoyage (**Tableau 3.1**), l'échantillon est introduit au sas puis transféré dans la chambre de dépôt. Une fois que le niveau de vide atteint 10^{-8} mbar, nous procédons à l'évaporation d'or après avoir stabilisé la vitesse de dépôt et la température de substrat désirée.

Dans la suite, nous étudierons les effets de la température du substrat, de l'épaisseur déposée et de la durée du recuit sur la formation des gouttes par évaporation sur un substrat chauffé.

3.2.1. Effet de la température du substrat

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la température du substrat sur la formation des gouttes d'Au.

La **Figure 3.3** représente des images MEB en vue de dessus de gouttes d'or formées à 300, 400, 500 et 600°C. L'épaisseur d'or déposée est constante et égale à 10 nm pour les différents échantillons. La vitesse de dépôt est de 0,3 Å/s.

La Figure 3.3-a et la Figure 3.3-b révèlent une morphologie de surface granuleuse avec des limites claires pour des températures de 300 et 400°C. Le fait que le film d'or déposé soit discontinu avec un effet marbré relatif à la formation d'îlots est en accord avec une croissance 3D.

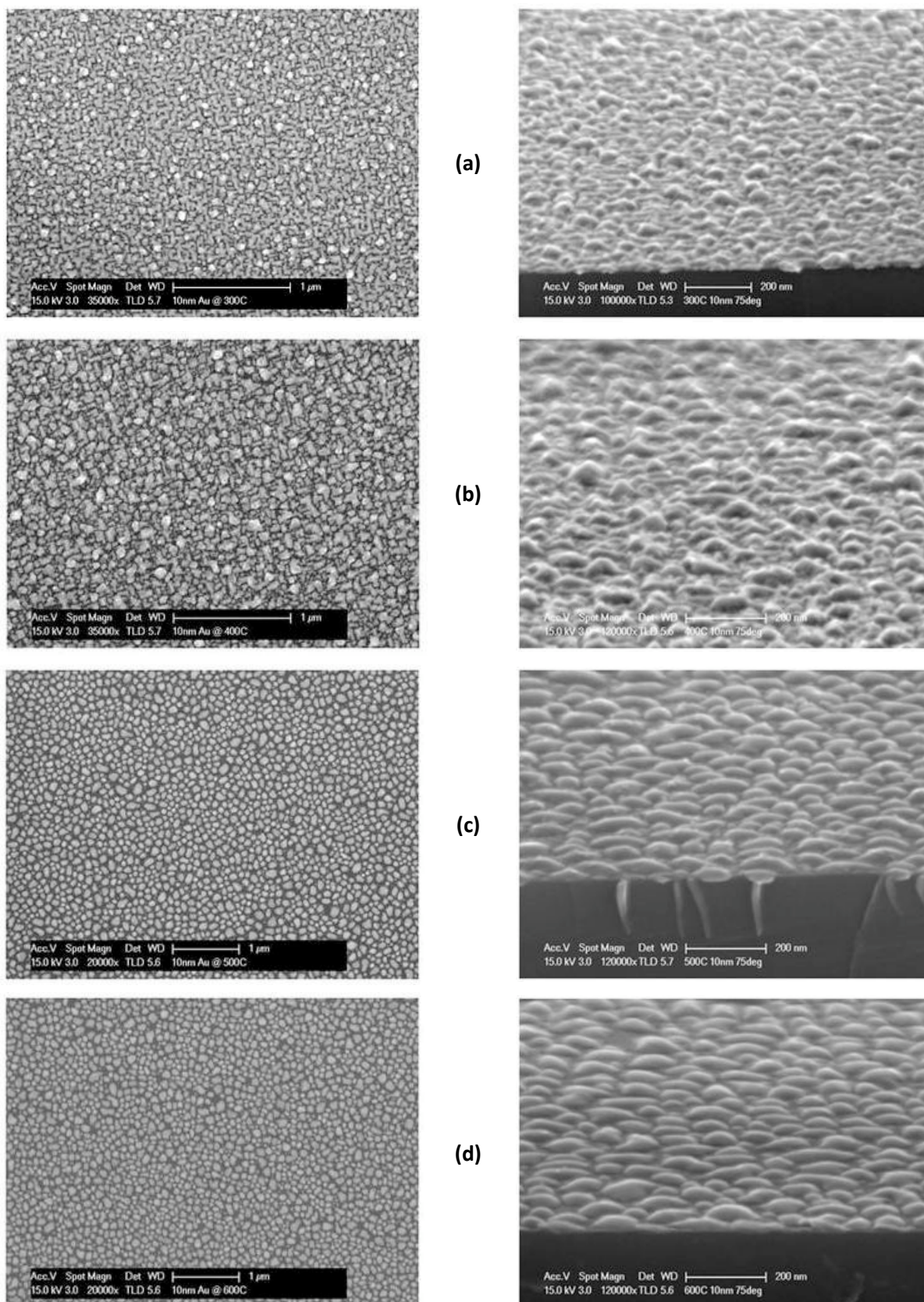


Figure 3.3 : Images MEB de 10 nm d'or déposés pour différentes températures du substrat (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, colonne gauche en vue de dessus, colonne droite en inclinaison de 15°.

En passant à une température bien au-delà de l'eutectique Au-Si, 500°C ou 600°C, les îlots commencent à être plus marqués (Figure 3.3-c et Figure 3.3-d). Ceci permet de conclure qu'à de telles températures le stress thermique est assez élevé pour non seulement générer le craquage du film d'or mais aussi pour former des gouttes. Les images en vue oblique des mêmes échantillons montrent une rugosité de la surface de l'or sur le silicium et le début de la formation des clusters d'or à 300 et 400°C. Par ailleurs, pour les températures de 500°C et 600°C, les îlots d'or sont bien formés avec un aspect hémisphérique.

La différence entre un dépôt d'Or à 500°C et 600°C n'étant pas flagrante, nous avons fait le choix d'étudier l'effet de l'épaisseur de dépôt à 550°C.

3.2.2. Effet de l'épaisseur déposée

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur du film déposé sur la formation des gouttes d'or.

Les dépôts se sont effectués sur des substrats Si(111) à une température de 550°C. Nous avons évaporé différentes épaisseurs d'or à une vitesse de 0,3 Å/s.

La Figure 3.4 montre la variation du diamètre de gouttes d'or formées à partir de différentes épaisseurs. Pour 1 nm, 2 nm et 4 nm déposés, le diamètre des gouttes est de 10 nm, 20 nm et 40 nm respectivement. Nous remarquons qu'à une température de dépôt de 550°C, la distribution de la taille des gouttes est centrée sur 10 fois l'épaisseur déposée pour des épaisseurs en dessous de 10 nm.

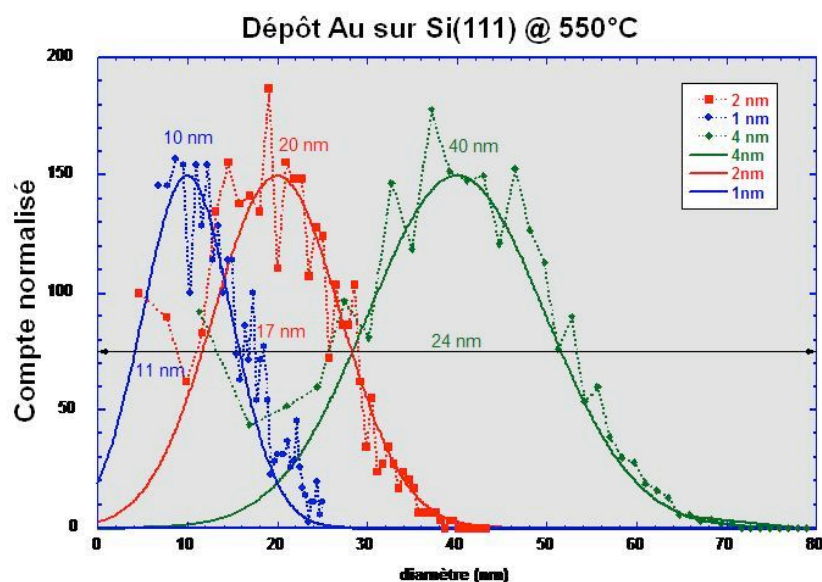


Figure 3.4 : Dispersion de la taille des gouttes d'or après évaporation de différentes épaisseurs : 1, 2 et 4 nm sur un substrat à 550°C.

3.2.3. Effet de la durée du recuit

Un autre paramètre sur lequel nous avons joué est le temps de recuit. La Figure 3.5 représente l'exemple d'un dépôt de 10 nm d'Or à 550°C. Dans le premier cas, un recuit de 10 minutes à 600°C a été fait (Figure 3.5-a), les gouttes les plus petites font en moyenne 74 nm de diamètre avec un pourcentage de 40% par rapport au nombre total des gouttes et les grosses gouttes font 135 nm de diamètre. Dans le deuxième cas le recuit a pris 1 heure (Figure 3.5-b), et les gouttes ont un diamètre moyen de 120 nm.

En comparant les deux images de la Figure 3.5, on remarque que pour un recuit de 10 minutes il y a une grande distribution de taille des gouttes avec l'existence de très petites. Ces dernières disparaissent quand le recuit est d'une heure.

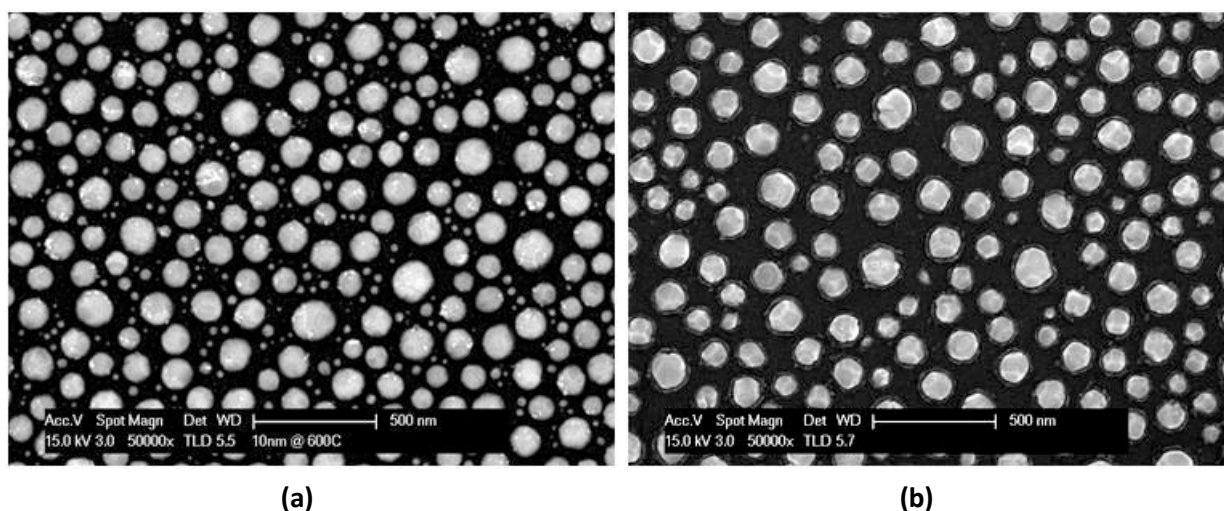


Figure 3.5 : Images MEB de gouttes d'or obtenues par évaporation de 10 nm Au sur un substrat à 550°C suivie d'un recuit à 600°C (a) pendant 10 min (b) pendant 1h

L'existence de petites gouttes peut-être expliquée par le fait qu'elles sont plus faciles à produire par rapport aux plus grandes. En effet, elles ont un rapport surface/volume élevé contrairement aux gouttes plus grandes qui ont un faible rapport. Par ailleurs, un temps de recuit thermique plus long donne une meilleure mobilité aux atomes. Ce phénomène est connu sous le nom de mûrissement d'Oswald. C'est un processus spontané régi par la thermodynamique. En effet, les îlots avec un petit rapport surface sur volume ont une faible énergie de surface ce qui résulte en un état de faible énergie. Ceci provient du fait que les atomes à la surface d'une particule sont énergétiquement moins stables que ceux qui sont organisés en volume. Comme le système tend à minimiser son énergie totale, les atomes à la surface des petites gouttes étant énergétiquement non favorables à y rester vont diffuser et

migrer vers les surfaces des plus grandes gouttes (Ratke, 2002). Ainsi, le nombre des petites gouttes va diminuer en faveur de la croissance des grandes.

Dans notre cas, le murissement d'Oswald est traduit par l'augmentation de la taille des gouttes d'Or à travers la diffusion thermique des plus petites pour un recuit plus long. Donc, un lent recuit favorise le grossissement des gouttes d'Or et ainsi diminuer l'énergie libre de surface du système constitué de l'or et du substrat de silicium.

En conclusion à l'aide de l'évaporation de l'or sur un substrat chaud suivie d'un recuit in-situ, nous avons réussi à optimiser les conditions favorables à l'obtention des gouttes avec un diamètre bien défini et une faible dispersion de taille.

3.3. Gouttes Au organisées en bords de marches Si(111)

3.3.1. Préparation de la surface Si(111)

La préparation des échantillons a été réalisée au sein du département MMS-IEF par G. Agnus dans le cadre de sa thèse (Agnus, 2007).

Afin d'obtenir des nanostructures Au-Si organisées le long de bords de marches, nous avons utilisé des substrats Si(111) type N (dopé P) dont la résistivité est de 10^{-2} cm. Le substrat est désorienté intentionnellement de 2° dans la direction [11-2]. A la surface, il y a donc toujours des marches. L'objectif a été de les organiser en paquets de marches, afin d'avoir des terrasses suffisamment larges pour pouvoir faire de la statistique sur la densité d'îlots après croissance.

Avant de l'introduire dans la chambre de croissance, l'échantillon subit successivement un bain d'acétone sous ultrasons puis un bain d'éthanol sous ultrasons. Ensuite il est séché sous azote, et monté sur le porte échantillon adapté au microscope à effet tunnel puis introduit dans le sas du bâti sous ultra-vide.

L'échantillon est dégazé, ensuite flashé à 1250°C pour en retirer l'oxyde natif. Il subit une préparation par l'intermédiaire d'un cycle thermique, favorisant la formation de paquets de marches. Après 1 minute de recuit à 1250°C , l'échantillon est rapidement ramené à 1060°C , température maintenue pendant 1 minute. Ensuite la température est doucement ramenée

à 650°C à une vitesse de 30°C/min. Cette gamme de température favorise la mise en paquets des marches (Yagi, 2001).

La descente lente en température permet d'obtenir une reconstruction 7x7 de bonne qualité, et un palier de température de 10 minutes à 650°C permet de lisser en partie les bords de marche via une disparition des crans (J.L. Lin, 1998) (J. Viernow, 1998)

De cette façon, il est possible d'obtenir des zones de plusieurs μm^2 complètement dépourvues de marches. Des croissances d'or sont alors effectuées sur cette surface, suivies d'observations STM pour déterminer la densité d'îlots, leurs tailles...

La Figure 3.6 montre la surface de Si obtenue après préparation thermique. On observe en accord avec la littérature (Men, 2002), la présence de terrasses d'environ 70nm de largeur, séparées par des paquets de marche. Chaque paquet est constitué de 8 ± 1 marches, soit une hauteur de $2,5\pm 0,3$ nm, en accord avec les 2° de désorientation du substrat. Les paquets sont majoritairement alignés selon la direction [1-10].

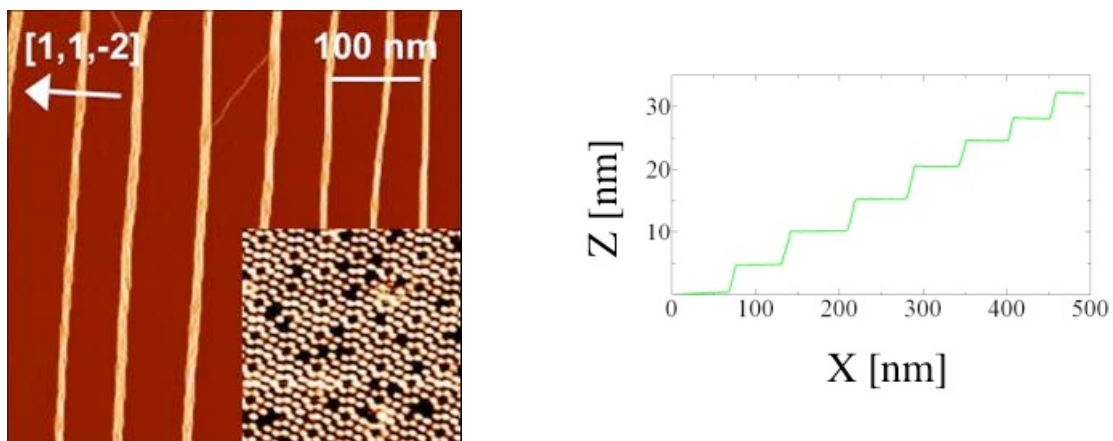


Figure 3.6 : Images STM d'une surface de Si(111) désorientée de 2° vers [11-2] après préparation thermique. (a) L'image fait apparaître les marches comme éclairées par la droite à cause de l'affichage en mode dérivé avec une reconstruction de surface (7x7), (b) Profil de l'image (a) selon l'axe tracé en blanc

Des croissances d'or en MBE ont été réalisées sur de tels échantillons en faisant varier la température de croissance et le taux de couverture. Le flux est maintenu constant égal à 14.10^{-3} monocouche/s.

3.3.2. Organisation 2D des îlots d'or

L'arrangement régulier des marches atomiques donne la possibilité de fonctionnalisation de surface et donc d'applications diverses telle que la localisation de catalyseurs comme dans le cas présent.

Les marches d'une surface vicinale sont définies comme des défauts structuraux à l'échelle atomique et aussi comme des sites de nucléation préférentielle pour les nanostructures. En effet, la barrière de dissociation est abaissée sur le bord d'une marche. En général, la diffusion d'adatoms sur une terrasse est déterminée par l'énergie de diffusion de surface. Quand la longueur de diffusion est de l'ordre de grandeur de la terrasse, il peut y avoir nucléation. Cependant, la croissance dépend de façon cruciale du système, de la densité de marche, la température et la vitesse de dépôt.

La croissance opère selon le mode Stranski-Krastanov. Après la formation d'une faible couche de mouillage d'alliage Au-Si, il y a croissance d'îlots 3D. L'organisation des gouttes le long de bord de marche peut être expliquée par deux facteurs. Le premier est cinétique ; les marches sont assimilées à des puits de potentiel dans lesquels les adatoms passent plus de temps que sur les terrasses. La probabilité de rencontrer d'autres adatoms pour former le germe d'un îlot est donc plus importante dans ces zones. L'autre facteur est thermodynamique ; le paquet de marches stabilise le germe d'un îlot. Cette plus grande stabilité se traduit là encore par une probabilité de nucléation accrue sur les paquets de marches. C'est très probablement la combinaison des deux qui entraîne l'organisation des îlots le long des bords de marche.

La Figure 3.7 montre la différence de dispersion de gouttes entre un substrat Si(111) nominal sans marches et un substrat Si(111) vicinal avec des paquets de marches séparés de 70 nm. On remarque une distribution aléatoire des îlots d'Or sur le substrat nominal Si(111). À travers l'analyse de la distance moyenne entre îlots, la longueur de diffusion est estimée à être de l'ordre de grandeur de la distance entre paquets pour une température d'environ 360°C. Par ailleurs, on observe une organisation des îlots le long du bord des marches sur un substrat vicinal Si(111), ceci prouve que la longueur de diffusion est suffisante pour permettre aux atomes Au d'atteindre le bord de marche et de s'y agglomérer. D'où une localisation 1D des îlots Au le long des marches.

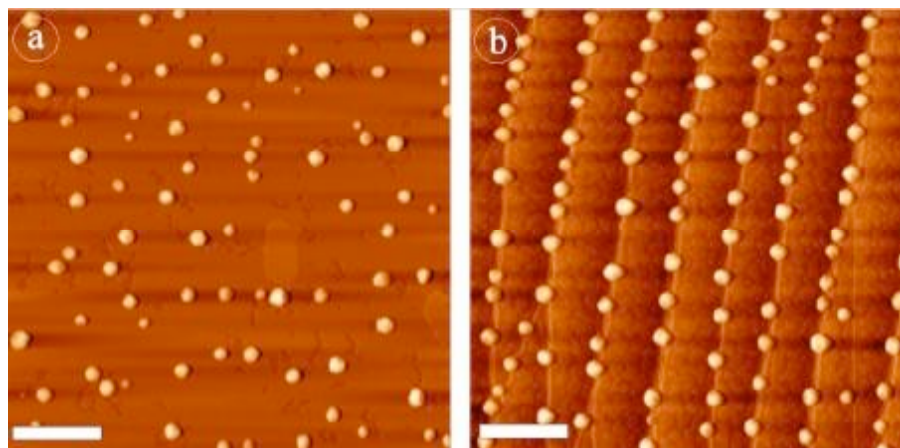


Figure 3.7 : Images STM après croissance de 3,5 MC d'Or à 340°C pour un flux de $14 \cdot 10^{-3}$ MC/s (les barres d'échelle représentent 100 nm) : (a) Sur Si(111) nominal (b) Sur Si(111) vicinal.

La densité des îlots et leur taille sont contrôlées à travers les conditions de croissance à savoir la température et le temps de dépôt.

Une étude en STM haute résolution et en TEM a montré que les gouttes sont cristallines en surface et en volume. Les structures observées correspondent à de l'or pur ou à des siliciures d'or.

Une étude approfondie sur l'élaboration de ces structures 3D et sur le contrôle de leur taille et de leur densité a été menée dans le cadre de la thèse de G. Agnus.

3.4. Gouttes d'or sur Ge(111)

Cette partie a été réalisée par nos collègues de l'équipe spectroscopie AFM-STM de l'IS2M – Mulhouse (ex LPSE).

La croissance d'îlots Au-Ge a été faite par épitaxie en phase solide (SPE) sur la face (111) de monocristaux de Ge de type (111). Cette méthode consiste à évaporer à température ambiante une épaisseur d'or puis à recuire l'échantillon à température variable pendant un temps également ajustable.

Les substrats Ge(111) dégazent par chauffage direct à 450°C pendant une dizaine d'heures. Ensuite, ils subissent un premier flash thermique à 950°C pour enlever l'oxyde natif, suivi de flashes de plus en plus lent (1 minute). Par la suite, la température est abaissée rapidement à 860°C puis, lentement à raison de 0,5°C/s jusqu'à la température ambiante.

Les images STM faites sur un substrat Ge(111) propre indiquent des terrasses plus larges que de 200 nm et une structure atomique de la surface $c(2 \times 8)$ sans défaut.

Quelle que soit l'épaisseur nominale d'or, la couche déposée à température ambiante est répartie de manière homogène sur le substrat. Le substrat est toutefois encore visible pour les dépôts d'épaisseur inférieure à 1 nm (Figure 3.8-a). De plus les profils XPD présentent des modulations d'intensité bien marquées ce qui montre que la surface est cristallisée comme indiqué sur la Figure 3.8-b.

Les gouttes d'or sont formées en recuisant les couches d'or évaporées à la température ambiante sur des substrats Ge(111). La vitesse de dépôt est d'environ 0,05 nm/min. Les températures de recuit ont été variées entre 350 et 400°C étant donné que la température à l'eutectique pour l'alliage $Au_{0,72}Ge_{0,28}$ est de 356 pour le matériau massif (Hansen, 1958).

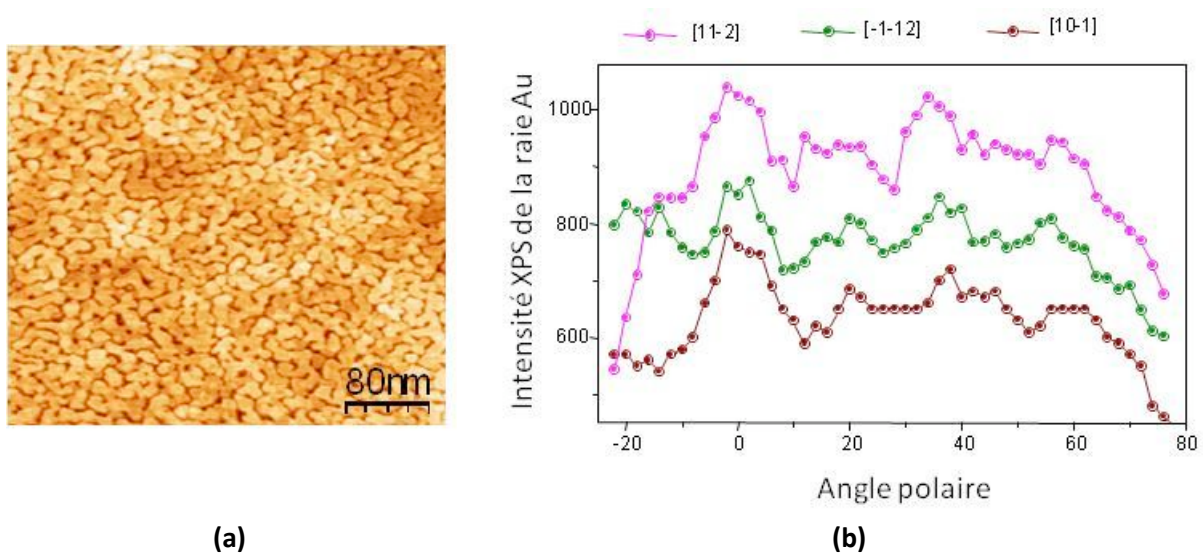


Figure 3.8 : (a) Image STM obtenue pour une épaisseur d'or de 0,8 nm déposée sur Ge(111) à température ambiante, (b) spectres XPD correspondants dans les azimuts [1 1 -2], [-1 -1 2], [1 0 -1] de haute symétrie.

3.4.1. Effet de la température de recuit

Le comportement de la couche d'or en fonction de la température de recuit a été étudié et surtout au voisinage de la température eutectique de l'alliage massif Au-Ge (environ 356°C).

En fait, le film d'or « casse » après recuit ce qui s'explique par le désaccord de paramètre de maille entre l'or et le Ge qui est de l'ordre de 2 % (avec un paramètre de maille dans le plan de $0,288 \times \sqrt{2} = 0,408$ nm pour l'or contre 0,4 nm pour le germanium). Nos collègues du LPSE obtiennent des îlots plats dont la hauteur varie entre 2,5 et 4,5 nm pour une épaisseur d'or déposée de 8 Å et un recuit de l'échantillon pendant 10 minutes à 300°C (Figure 3.9). Ces

îlots sont très riches en or car le volume qu'ils représentent est proche de celui du dépôt initial d'or.

Pour des recuits à des températures supérieures à ~ 335 °C, la forme des îlots change. Leur extension latérale diminue tandis que leur hauteur moyenne augmente fortement (qui est de l'ordre de 16nm). Ils ne sont plus plats, mais ressemblent à des gouttelettes (Figure 3.9).

Le profil topographique des gouttes sur l'image STM de droite montre que la goutte révèle des facettes bien-définies impliquant la formation de nanocristaux. A 350°C, toutes les gouttes se transforment en une forme en dôme.

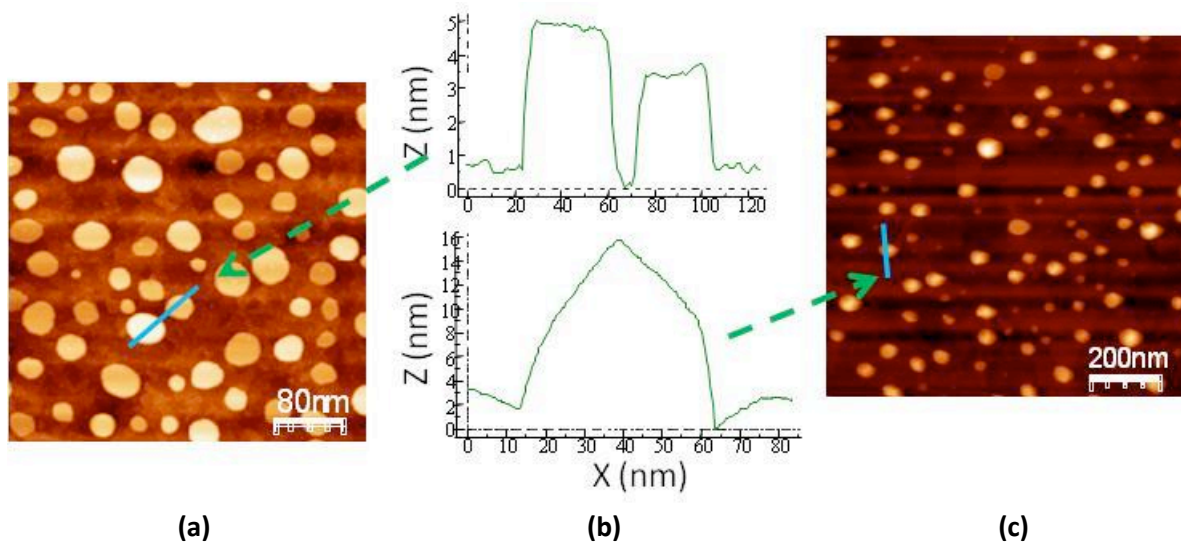


Figure 3.9 : Images STM de 0,6 nm Au déposée à température ambiante sur Ge(111). L'image (a) représente un recuit de 10 min à 325°C et l'image (c) un recuit de 10 min à 350°C. La figure (b) est le profil des gouttes Au avec une structure plate et une structure « pyramidale ».

3.4.2. Effet de la durée du recuit

Une étude sur la formation de ces îlots en fonction de la durée du recuit a été menée. A une température de recuit constante (345°C), la durée a été variée entre 10 min, 2 heures et 12 heures, sur un même échantillon (0,8 nm d'or). La Figure 3.10-a montrent le profil topographique des gouttes d'or en fonction de la durée du recuit. La hauteur et le diamètre des îlots augmentent avec la durée de recuit (Figure 3.10-b,c) contrairement à leur densité qui diminue (Figure 3.10-d). Donc ces îlots coalescent et grossissent avec la température de recuit. Toutefois, le volume total qu'ils occupent reste sensiblement constant au cours du temps, ce qui suggère que leur composition change peu, et par suite ces îlots sont très riches en or. Ces propriétés des gouttes d'or dépendent d'une température critique du recuit située entre 325 et 350°C mais aussi de la durée du recuit.

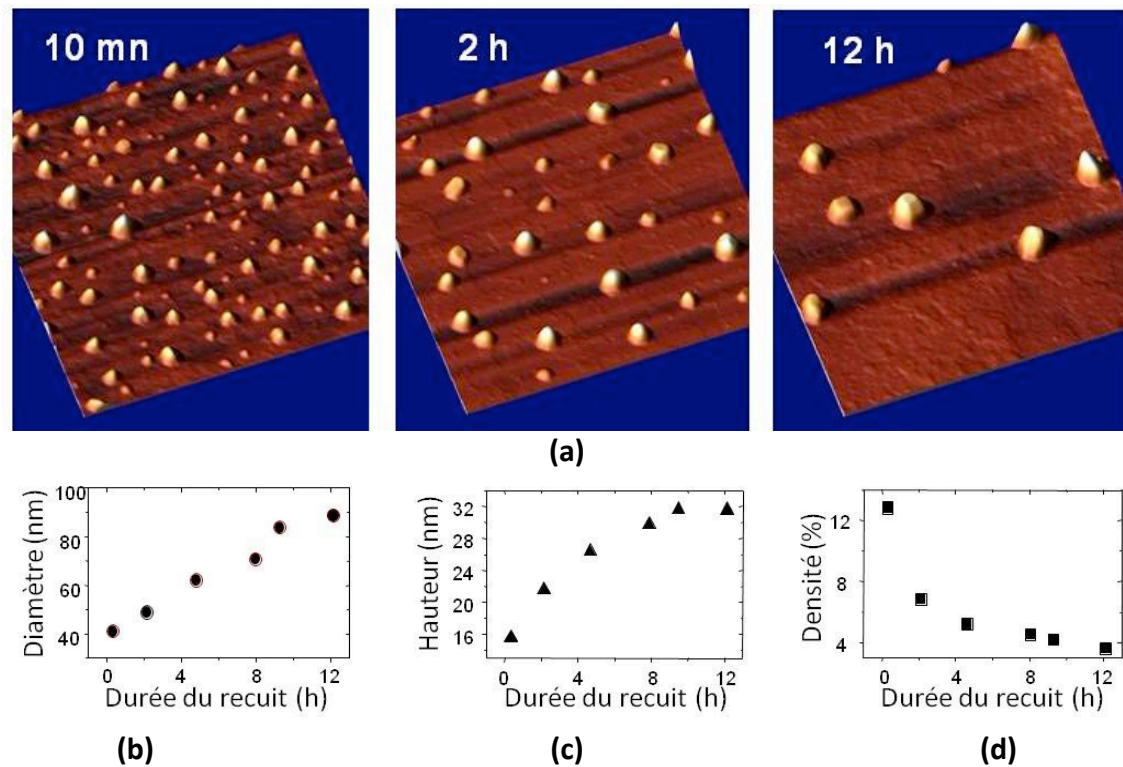


Figure 3.10 : (a) Images STM de recuit à 450°C de 0,8 nm d'Or pour différentes durées 10min, 2h et 12h, variation en fonction de la durée du recuit (b) du diamètre des gouttes, (c) de leur hauteur, (d) de leur densité.

3.4.3. Effet de l'épaisseur déposée

Par ailleurs, nous avons étudié la formation des îlots en fonction de l'épaisseur d'or initiale. Les 3 images AFM (recuit 10' à 350°C) de la Figure 3.11 correspondent à une épaisseur d'or initiale de 0,48 nm, 0,86 nm et 1,26 nm. Ici encore, la hauteur et le diamètre des îlots augmentent avec l'épaisseur du dépôt d'or, mais leur densité à partir de 0,9 nm diminue. La densité et le volume des îlots dépendent de l'épaisseur du dépôt initial d'or.

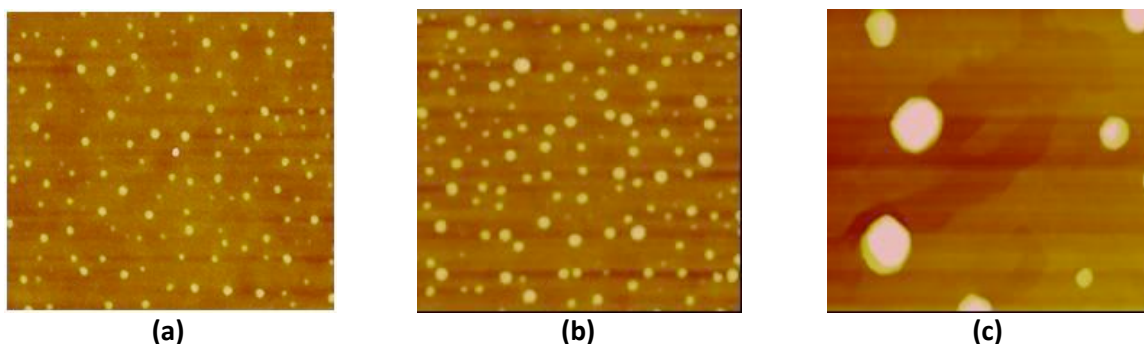


Figure 3.11 : Images AFM (2µm x 2µm) obtenues pour une recuit de 10 minutes à 350°C correspondant à différents épaisseurs d'Or : (a) 0,48 nm, (b) 0,86 nm, (c) 1,26 nm

3.4.4. Structure cristalline

L'évolution de la structure cristalline lors du recuit a été suivie à l'aide de mesures de diffraction de photoélectrons XPD (pour X-ray Photoelectron Diffraction). Les 3 courbes (Figure 3.12-a) correspondent aux variations de l'intensité de la raie $4f_{7/2}$ de l'or pour un dépôt initial de 10 nm avant recuit (courbe orange), de 0,8 nm après recuit à 300°C (courbe marron) c'est-à-dire lorsque les îlots sont plats et de 0,8 nm après recuit à 350°C (courbe verte). Les 2 premières courbes sont similaires ce qui indique que les îlots plats ont la même structure cristallographique à savoir la structure cubique à faces centrées de l'or.

Par contre, lorsque les îlots se sont transformés en goutte on n'observe plus cette modulation. Ceci signifie que les îlots sont soit amorphes, soit constitués de nanocristaux présentant de nombreux variants orientés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres et induisant la perte de modulation moyenne du niveau $Au_{4f_{7/2}}$ en fonction de l'angle polaire.

Les images STM, dont un détail est montré sur la Figure 3.9-c, montrent que les îlots cristallisent quand la température passe de 350 °C à la température ambiante. Toutefois, une analyse sommaire des images STM montre que ces facettes prennent différentes orientations azimuthales selon l'îlot observé, à l'origine de la disparition des modulations en diffraction de photoélectrons.

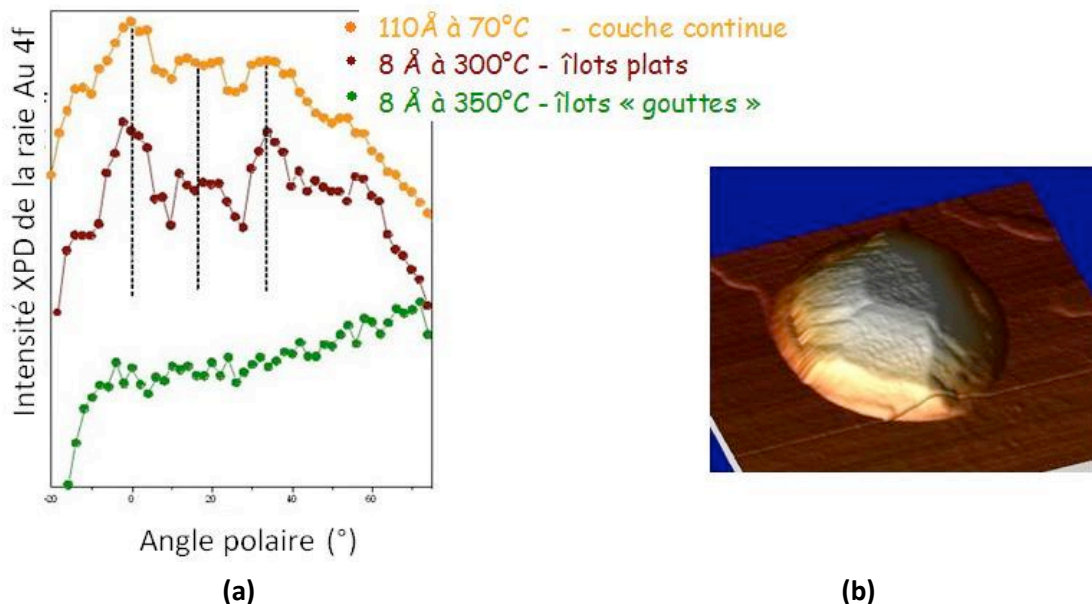


Figure 3.12 : (a) spectres XPD de l'intensité de la raie Au $4f_{7/2}$ mesurés sur une couche d'or d'épaisseur : courbe orange 11 nm à température ambiante (couche continue), courbe marron 0,8 nm à 300°C (îlots plats), courbe verte 0,8 nm à 350°C (gouttes). (b) Image AFM ($1,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$) en 3D pour une épaisseur d'Or de 11nm recuit 10 min à 350°C.

3.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté différentes méthodes d'élaboration du catalyseur pour la croissance des nanofils. Dans un premier temps, nous avons étudié le démouillage « classique » d'un film mince d'or sur un substrat de silicium. Ensuite, nous avons présenté une étude sur la formation des gouttes d'or sur un substrat chauffé. De là, nous avons montré que nous pouvons contrôler la distribution de taille fonction de la température et la durée de recuit ainsi que l'épaisseur déposée. Dans un deuxième temps, nous avons mené une étude de la croissance des îlots à l'aide de l'épitaxie par jet moléculaire dans le but de localiser les gouttes sur le bord des marches d'un substrat vicinal Si(111) tout en contrôlant leur taille. Enfin, nous nous sommes servis des substrats Ge(111) pour l'étude de la formation des gouttes par épitaxie en jet moléculaire.

Ces diverses structures ont été utilisées dans la suite pour l'étude de la croissance et de la morphologie des nanofils de silicium et de germanium.

Chapitre 4

Croissance des nanofils de silicium

Pour augmenter les performances des dispositifs basés sur la technologie du silicium, il faudra trouver d'autres alternatives pour les transistors CMOS à l'aide de nouvelles structures et architectures. Dans ce contexte, les nanofils de Si sont un bon candidat. A l'échelle nanométrique, le silicium devrait devenir un semiconducteur à gap direct, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications optoélectronique (Yu, 1999). L'étude des nanofils de Si remonte à 1964, l'année au cours de laquelle leur croissance a été expliquée par le mécanisme VLS pour la première fois. Le silane est utilisé la plupart du temps comme gaz précurseur parce qu'il permet des croissances à basse température. Le silane est rarement utilisé à l'état pur (Heiman, 2003). Il est plutôt dilué dans le dihydrogène (Baron, 2006), l'hélium (Westwater, 1997) ou l'argon (Schmidt, 2005).

Les nanofils peuvent être assimilés à des structures cylindriques de section et de hauteur données dont il est intéressant de contrôler le diamètre et la longueur. Ensuite, vient la localisation des nanofils en vue d'intégration dans des dispositifs électroniques.

Dans le cadre de ce travail, les nanofils de silicium ont été élaborés à l'aide du silane pur comme gaz précurseur dans le réacteur UHV-CVD (Section 2.2). La maîtrise de la croissance de telles structures nécessite une étude de leur cinétique, leur orientation et leur morphologie. En effet, la cinétique de la croissance va dépendre de la pression et de la température ainsi que du temps de dépôt. La direction de la croissance est associée à un effet de la taille du catalyseur comme cela a été déjà observé dans la littérature (Schmidt, 2005). Enfin, en fonction de ces différents paramètres, les nanofils auront des aspects morphologiques différents.

Les directions de croissance des nanofils ainsi que leurs longueurs sont fortement influencées par les conditions expérimentales de pression et de température. La Figure 4.1 montre des nanofils de silicium dont la croissance a été réalisée à $4,65 \cdot 10^{-2}$ mbar et 500°C pendant 1 heure. Les gouttes d'or qui ont servi de catalyseurs sont formées à partir d'un démouillage d'un film d'or de 10 nm. Nous remarquons que les directions de croissance sont aussi variées que les longueurs des fils.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de croissance de nanofils de silicium en fonction de la pression et de la température. Puis, nous étudierons l'influence du diamètre sur la direction de croissance à partir de gouttes auto-organisées en bords de marche. Par la suite, nous analyserons l'évolution morphologique des nanofils par microscopie électronique en transmission. Enfin, nous présenterons un procédé original dans lequel nous localiserons les nanofils et nous imposerons leur direction de croissance en vue d'application thermoélectrique.

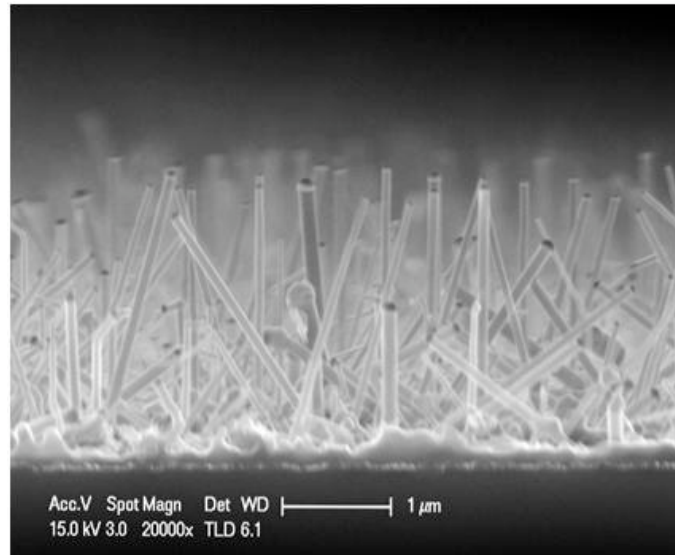


Figure 4.1 : Image MEB en coupe transverse de nanofils de Si obtenus par croissance UHV-CVD sur un substrat Si(111) à partir du démouillage de 10 nm d'or pendant 10 minutes à 600°C sous ultra vide.

4.1. Croissance des nanofils de Si sur Si(111)

Dans cette partie, nous présentons une étude de la croissance des nanofils de Si sur des substrats de silicium en fonction de la pression et de la température. Le gaz précurseur est le silane pur et la durée de dépôt est de 45 minutes. Les gouttes utilisées dans cette partie ont été obtenues par évaporation de 10 nm d'Or sur un substrat Si(111) porté à 600°C (Figure 3.6-b). Le diamètre moyen des gouttes est de 100 nm.

Les échantillons sont introduits dans la chambre UHV-CVD où ils sont dégazés en maintenant la pression en dessous de 10^{-8} mbar. Ils subissent un recuit à 600°C pendant 10 minutes juste avant la croissance. Ce recuit est nécessaire pour permettre d'enlever la couche de silice susceptible d'être formée à l'interface entre la goutte d'or et le substrat.

Pendant la montée à la température de recuit, le diagramme RHEED à 450°C, présente des raies de diffraction correspondant à une surface 1x1 Si(001) (Figure 4.2-a). Puis en montant à 550°C, on devine une reconstruction 2x1 du Si(001).

Le début de la croissance des nanofils est détecté à l'aide de l'apparition de taches de diffraction caractéristiques d'une structure tridimensionnelle (Figure 4.2-c). Ce délai après l'envoi du gaz précurseur semble correspondre au temps nécessaire à l'enrichissement en Si de la goutte d'or, qui est une étape indispensable précédant la croissance des nanofils.

Au bout d'une dizaine de secondes, les raies s'atténuent jusqu'à disparaître pour laisser apparaître des taches de diffraction (Figure 4.2-d).

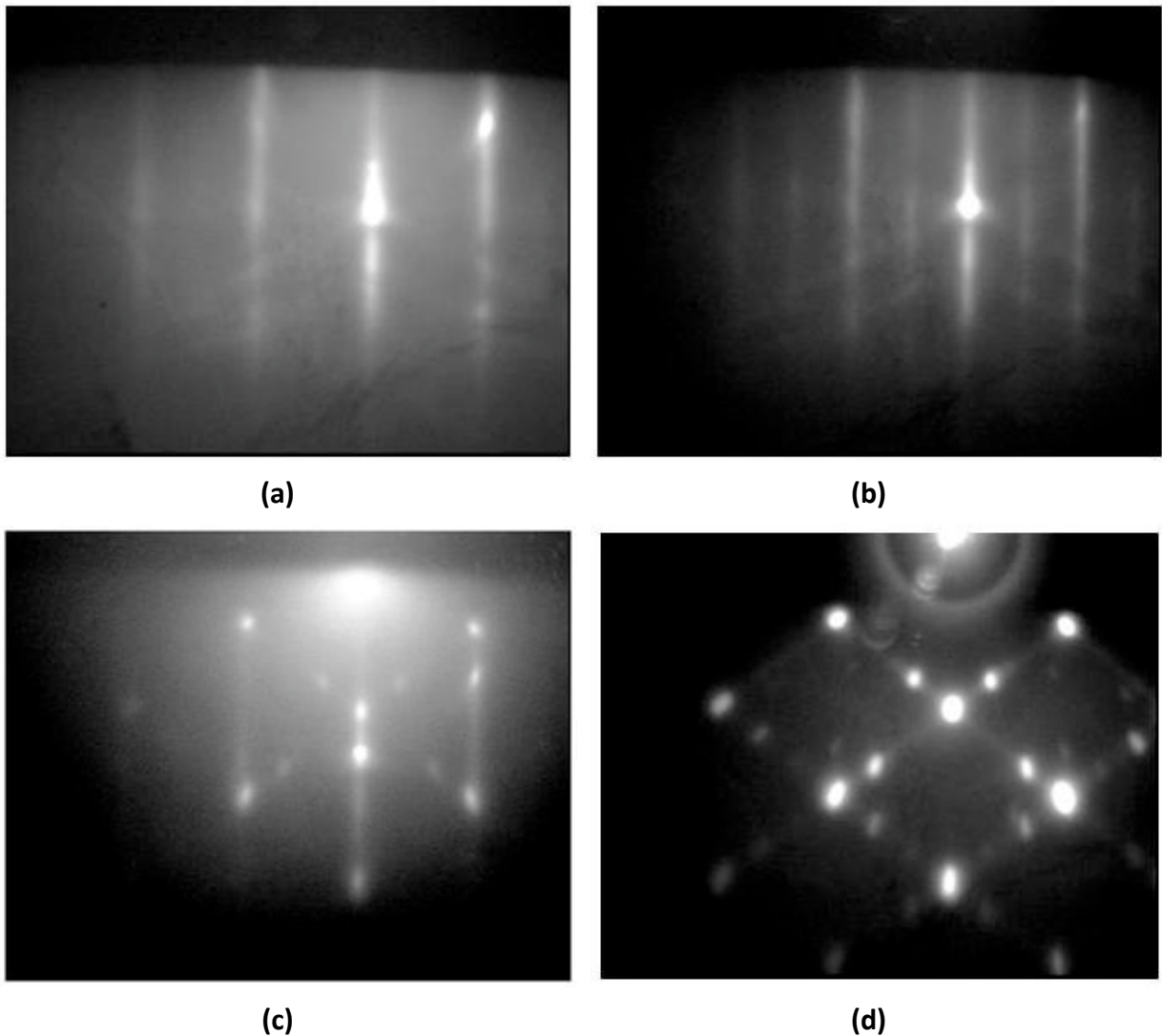


Figure 4.2 : Diagramme RHEED (a) à 450°C, (b) à 550°C, (c) au bout de 4 minutes de dépôt, (d) à la fin de la croissance des nanofils de Si à partir de gouttes de 100 nm de diamètre sur un substrat Si(001)

On observe aussi des taches en position $1/3$. Ces taches ont été observées dans le cadre de la croissance d'îlots de Ge à partir de site de nucléation de Si dans la silice thermique fine (Halbwax, 2007). Elles sont attribuées à des fautes d'empilement. Ceci a été observé en homoépitaxie de Si(111). Les fautes sont associées à un défaut intrinsèque de basse énergie se produisant tout les 3 plans (111) (Gallas, 1997). A titre de confirmation, ces défauts de croissance ont aussi été observés par STEM (Figure 4.14).

4.1.1. Etude en fonction de la pression

Dans un premier temps, nous présentons une étude de la croissance des nanofils de Si en fonction de la pression. La température de croissance est maintenue constante et égale à 500°C.

La Figure 4.3 montre des nanofils de Si élaborés à différentes pressions. On remarque que la goutte est toujours au sommet du nanofils ce qui est en accord avec le mécanisme VLS. Nous observons dans ces vues par MEB les nanofils qui croissent préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat Si(111).

La grandeur physique à laquelle nous avons accès à travers les images MEB est la vitesse de croissance selon la direction $\langle 111 \rangle$. Elle est définie comme étant la longueur des fils divisée par le temps de dépôt. La longueur est déduite directement de l'épaisseur du « tapis » de nanofils en section transverse.

À $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar, ce sont les tout premiers stades de la croissance relatifs à l'enrichissement des gouttes en Si. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à basse pression la sursaturation en silicium de la goutte Au-Si n'est pas atteinte. En augmentant un peu plus la pression (Figure 4.3-b et c) la densité des espèces dans la phase gazeuse augmente, favorisant ainsi l'incorporation du Si dans la goutte et par la suite la croissance des nanofils par précipitation du Si en excès à l'interface Au/Si. La longueur des nanofils augmente avec la pression, elle est de 90 nm à $6,67 \cdot 10^{-3}$ mbar et de 250 nm à $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar, pour un temps de croissance de 45 minutes.

Pour une pression de $6,66 \cdot 10^{-2}$ mbar, la vitesse de croissance atteint 35 nm/min avec un aspect parfaitement cylindrique des nanofils (Figure 4.3-d).

Nous remarquons que l'évasement des nanofils n'est pas prononcé à cause du fait qu'à basse température le dépôt du silicium sur les parois des fils est négligeable devant la croissance verticale.

La Figure 4.4 présente la courbe de variation de la vitesse de croissance en fonction de la pression pour une température de croissance de 500°C. Dans nos conditions de croissance UHV-CVD, nous remarquons que dans la gamme de pression allant de $1,33 \cdot 10^{-3}$ à $6,66 \cdot 10^{-2}$ mbar, la vitesse de croissance augmente linéairement en fonction de la pression. En extrapolant cette fonction linéaire, il apparaît une pression critique de $2 \cdot 10^{-3}$ mbar en dessous de laquelle la croissance ne peut pas avoir lieu.

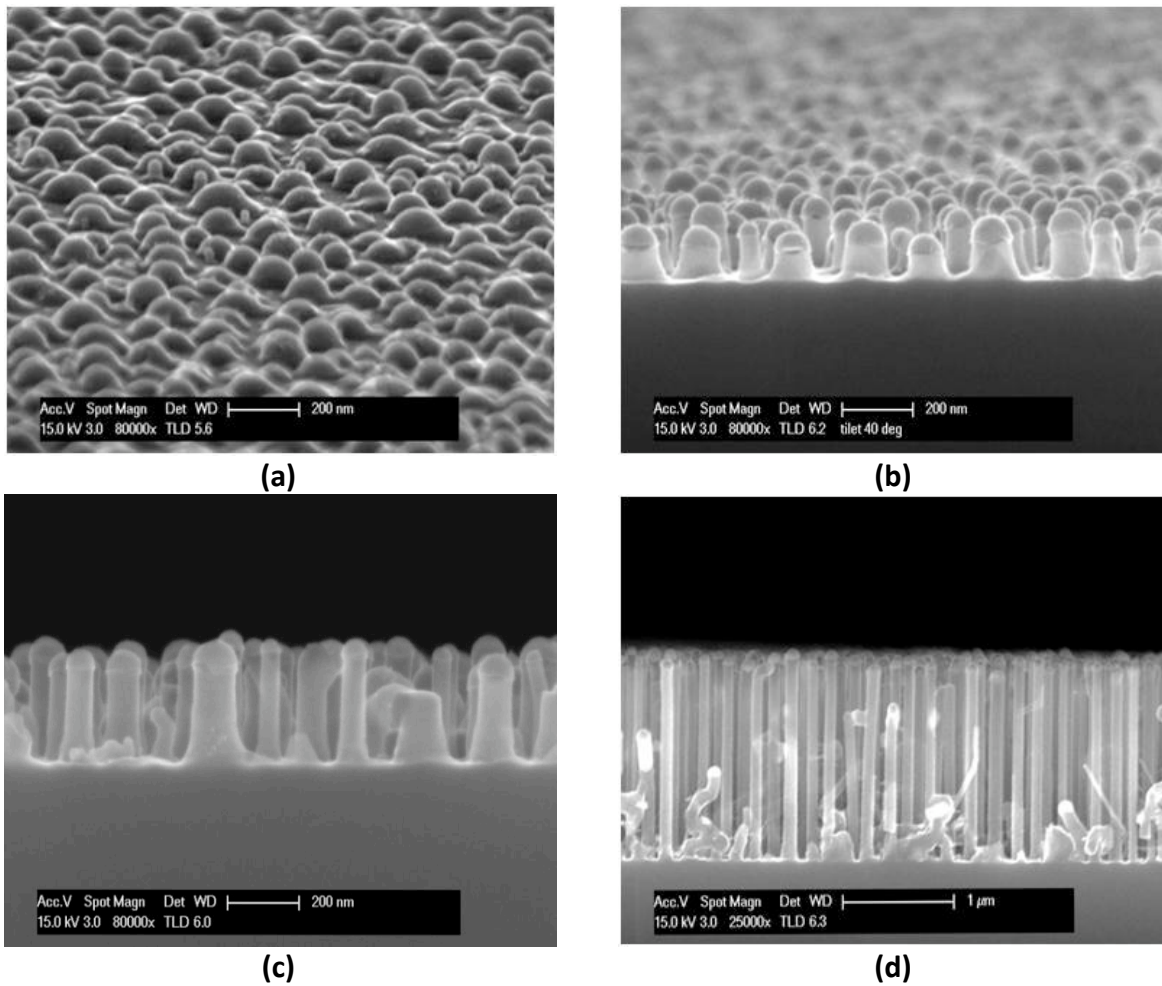


Figure 4.3 : Images MEB de croissance de nanofils pendant 45 minutes à partir de gouttes d'or de 100 nm de diamètre à 500°C et à (a) $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar ; (b) $6,67 \cdot 10^{-3}$ mbar ; (c) $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar ; (d) $6,66 \cdot 10^{-2}$ mbar.

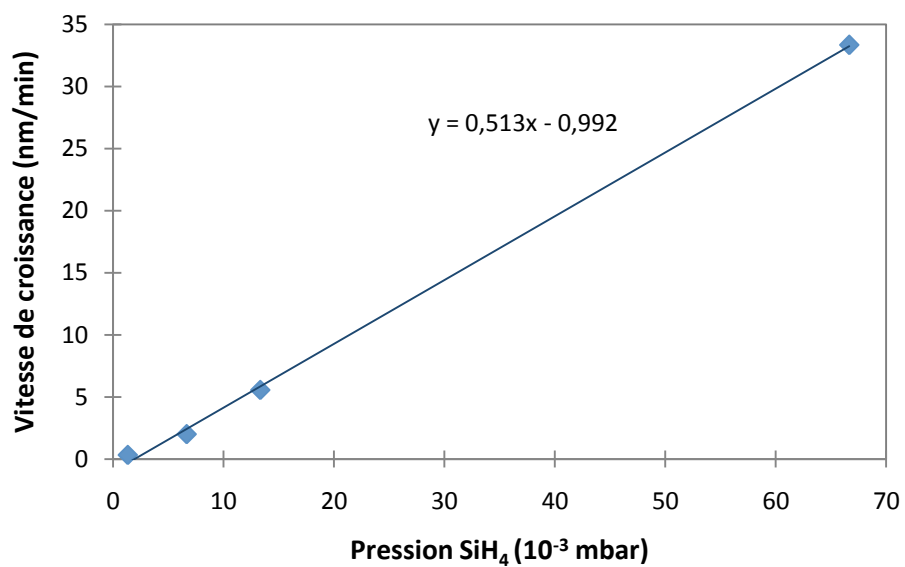


Figure 4.4 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la pression pour les nanofils de Si à 500°C selon la direction $\langle 111 \rangle$.

On suppose que l'apport en espèces à faire croître se fait essentiellement via l'incorporation à travers la surface du catalyseur sans contribution significative de la diffusion depuis le substrat et le long des parois. Donc, les étapes du mécanisme VLS peuvent-être résumées comme suit :

- L'adsorption des molécules du gaz précurseur à la surface du catalyseur et l'incorporation à l'intérieur de la goutte
- Diffusion des atomes dans la phase liquide
- Cristallisation des espèces à l'interface liquide-solide

Le système considéré est un système binaire composé d'or et de silicium uniquement. Etant donné que les parois de la chambre de croissance sont refroidies, la température de croissance T_G et la température des espèces à la phase vapeur T_{vap} sont différentes. Ainsi, le gaz précurseur est supposé être à la température ambiante. Dans tous les cas, pour une croissance VLS monotone, les espèces à l'intérieur de la goutte liquide doivent être à l'équilibre. En d'autres termes, le nombre d'atomes incorporés par unité de temps depuis la phase vapeur dans la phase liquide doit être égal au nombre d'atomes qui cristallisent à l'interface entre le liquide et le solide. Ceci ramène à exprimer la vitesse de croissance (voir chapitre 1.3 Eq. 1.3) en fonction du flux net Φ_{net} donné par la différence entre les flux adsorbé Φ_{ads} et désorbé Φ_{des} . La goutte étant de forme hémisphérique, le rapport $\frac{S}{s}$ vaut

2. En effet, cette forme est observée en images STEM (Figure 4.5).

Donc, la variation de la vitesse de croissance de nanofils de Si en fonction de la pression de silane est donné par :

$$V = \frac{dL}{dt} = \frac{2\Omega_s \alpha}{\sqrt{2\pi k_B m_{SiH_4} T_{vap}}} \times P_{SiH_4} - \frac{2\Omega_l P(r)}{\sqrt{2\pi k_B m_{Si} T_G}} \quad (4.1)$$

Avec $P(r) = P_\infty \exp(\beta/r)$ où $\beta = \frac{2\Omega_s \sigma_{lv}}{k_B T_G}$

Notons que la pression partielle de silane est la pression totale, le précurseur gazeux n'étant pas dilué. Nous supposons que le volume d'un atome de Si dans la goutte d'or Ω_l est le même que celui dans le cristal de silicium Ω_s .

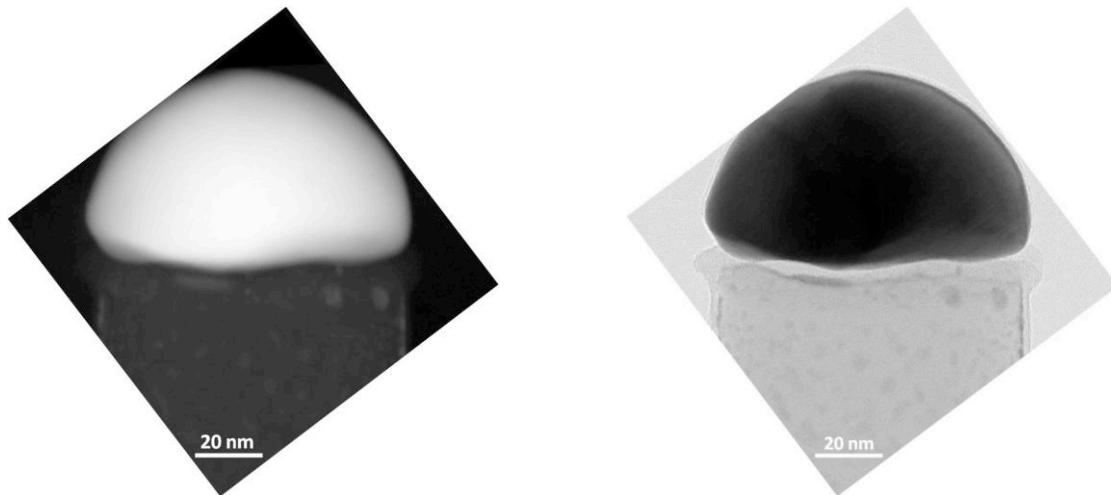


Figure 4.5 : Images STEM en champ sombre (à gauche) et en champ clair (à droite) montrant la forme hémisphérique des gouttes d'or.

D'après la courbe de la **Figure 4.4**, Selon l'équation (4.1), la vitesse de croissance s'annule pour :

$$P_{\text{SiH}_4} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{T_{\text{vap}}}{T_G} \frac{m_{\text{SiH}_4}}{m_{\text{Si}}}} \times P(r) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \quad (4.2)$$

Partant de l'équation (4.1), de la pente et l'abscisse à $V=0$ de la courbe de la **Figure 4.4**, nous pouvons déterminer le coefficient de collage du silane sur la goutte d'or d'un fil de 100 nm de diamètre ainsi que la pression de vapeur saturante P_∞ . Pour cela, il faut connaître la valeur de l'énergie d'interface liquide-vapeur σ_{lv} . Dans la littérature, on retrouve une valeur de $0,85 \text{ J/m}^2$ (Naidich, 1975) (Wang, 2006). Les valeurs numériques qui ont servi aux calculs sont résumées dans le tableau suivant :

Grandeur	k_B	Ω	m_{Si}	m_{SiH_4}	σ_{lv}	T_G	β	T_{vap}
Unité (S.I.)	J.K	m^3	Kg	Kg	J/m^2	K	m	K
Valeur	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$19,95 \cdot 10^{-30}$	$4,65 \cdot 10^{-26}$	$5,31 \cdot 10^{-26}$	0,85	773	2,63	300

Tableau 4.1 : les valeurs des grandeurs utilisées dans le système international.

L'équation (4.1) montre que la vitesse de croissance peut être exprimée par une régression linéaire de la pression de silane. A partir de la courbe représentée sur la Figure 4.4, nous avons déterminé un coefficient de collage des molécules de silane sur la goutte d'or de $8 \cdot 10^{-5}$ et une pression de vapeur saturante du silicium P_∞ de $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Dans nos conditions expérimentales, le calcul du coefficient de collage pour le silane dans le cas de

croissance épitaxiale de silicium en couche mince donne 6.10^{-6} à 500°C et 10^{-2} mbar. Donc, dans les mêmes conditions de croissance, la présence de l'or augmente la probabilité de collage d'un facteur 10.

4.1.2. Etude en fonction de la température

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température à une pression constante pendant une durée de dépôt de 45 minutes.

Pour la plage de températures étudiées de 400 à 600°C , les nanofils croissent préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$ pour une pression partielle de SiH_4 de $6,66.10^{-2}$ mbar.

Des nanofils élaborés à 400°C sont représentés sur Figure 4.6-a. Les nanofils de Si ne restent pas perpendiculaires au substrat et font 800 nm de longueur. L'observation de ces nanofils en STEM montre que la croissance démarre selon la direction $\langle 111 \rangle$ puis s'oriente vers la direction $\langle 112 \rangle$. Nous observons la présence de branches sur les parois des fils. Leur formation est due à la diffusion de l'or sur les faces des nanofils et la formation de nanoclusters qui agissent comme des sites de nucléation.

A 500 et 550°C , les nanofils sont parfaitement droits et font $1,6$ et $1,8$ μm de long respectivement (Figure 4.6-b et c). A 600°C , les nanofils font 2 μm de long (Figure 4.6-d). La vitesse de croissance augmente en fonction de la température.

La croissance des nanofils dans une direction perpendiculaire au substrat est attribuée à la relation épitaxiale entre ce dernier et les nanofils. La densité des nanofils étant élevée, ceci ne nous permet pas de voir les nanofils poussant dans d'autres directions.

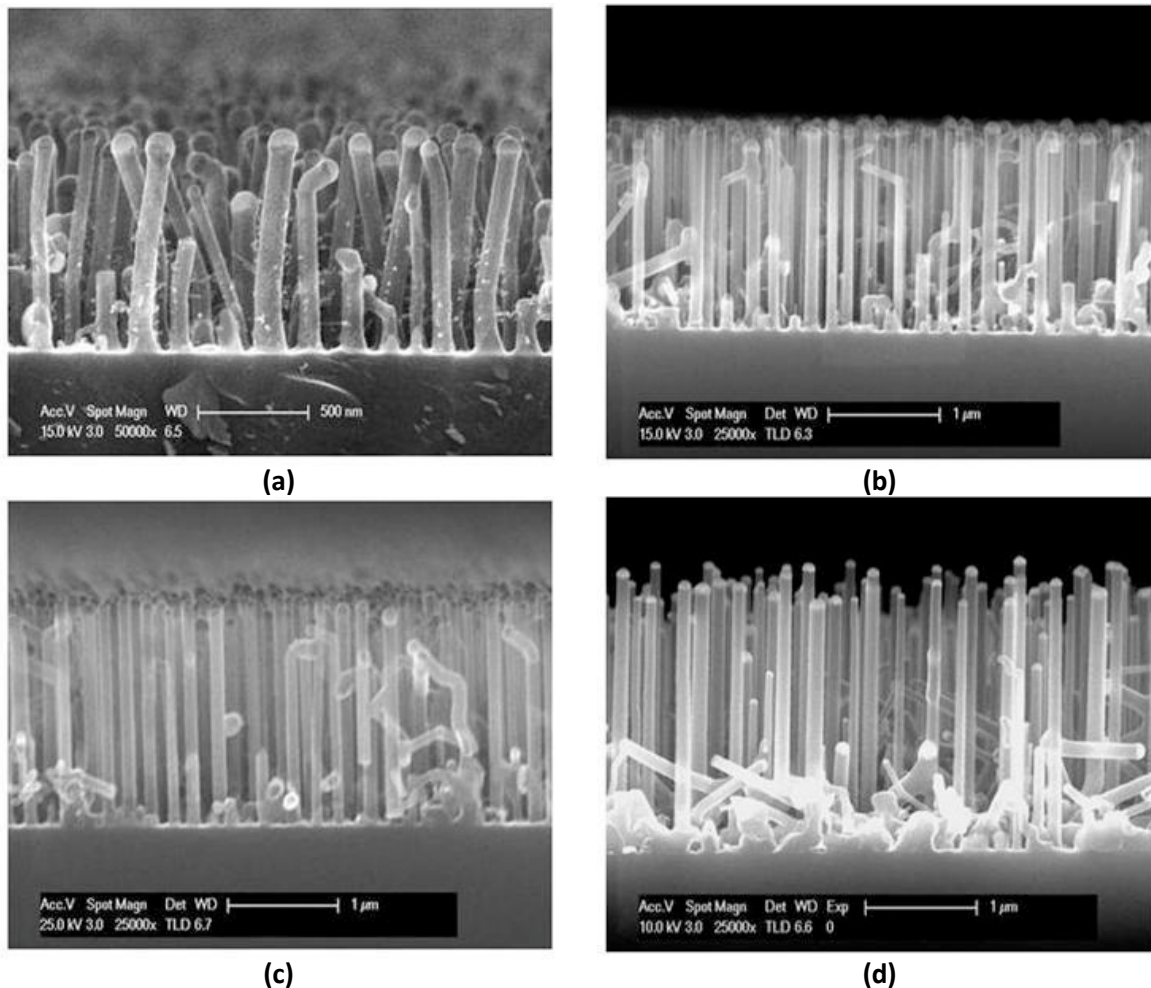


Figure 4.6 : Images MEB de croissance de nanofils pendant 45 minutes à partir de gouttes d'or d'environ 100 nm de diamètre à $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar et à (a) 400 °C ; (b) 500°C ; (c) 550 °C et (d) 600 °C.

La Figure 4.7 représente la variation de la vitesse de croissance des nanofils de silicium dans la direction $\langle 111 \rangle$ en fonction de l'inverse de la température. La vitesse de croissance croît en fonction de la température.

Pour les températures allant de 400°C à 600°C, la croissance se fait dans un régime gouverné par la cinétique des réactions chimiques.

A partir de l'équation (4.1), la vitesse de croissance peut s'écrire comme la somme de deux contributions exponentielles. Ce qui veut dire que la variation de la vitesse ne peut pas se mettre sous une forme arhénienne. Afin de comparer nos résultats avec ceux d'autres auteurs, nous avons néanmoins extrait une valeur d'énergie d'activation dans des domaines supposés linéaires. Nous retrouvons une énergie de 14 kJ/mol (0,14 eV) dans l'intervalle de température entre 450-600 °C et une énergie de 38kJ/mol (0,4 eV). Cette dernière valeur est, à prendre avec prudence, car extraite de 2 points expérimentaux seulement. Ces valeurs sont en dessous de celle pour l'épitaxie d'un film mince de Si avec SiH_4 de 196 kJ/mol (2,03

eV) (Hartmann, 2002). Ceci montre bien que les cinétiques de pyrolyse du silane sur l'or et sur le silicium sont différentes.

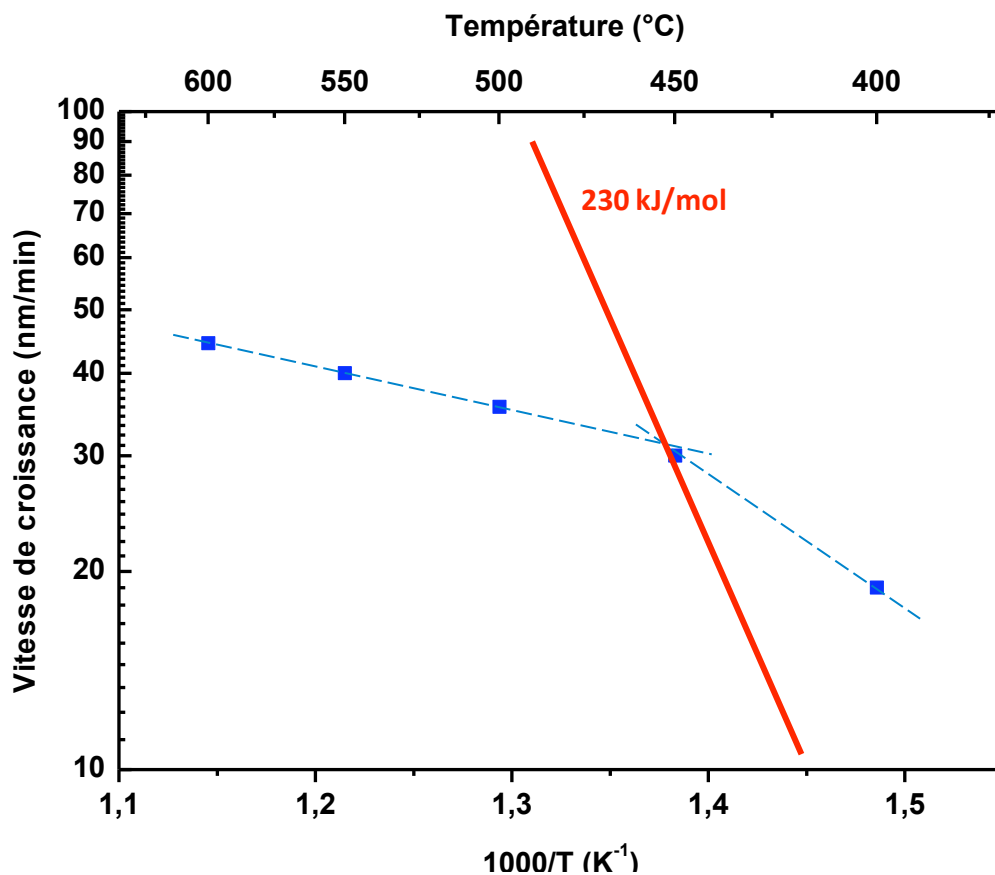


Figure 4.7 : Variation de la vitesse de croissance des nanofils de Si en fonction de l'inverse de la température avec SiH_4 comme gaz précurseur les carrés bleus représentent nos points expérimentaux, les pointillés 'les fits linéaires' permettant d'extraire des énergies d'activation et la droite rouge un fit des résultats de (Kikkawa, 2005).

Cependant, il faut être prudent dans l'interprétation de tel 'résultat'. D'après le Tableau 4.2, l'énergie d'activation pour la croissance de nanofils de silicium par la méthode VLS varie fortement d'un groupe à l'autre. Ceci est évidemment dû à la variation des conditions expérimentales.

En se rapportant à l'équation (4.1), à pression constante, on peut supposer que le coefficient d'adsorption efficace α dépend de la température. Ceci va influencer la vitesse de croissance. De même, la différence entre les valeurs d'énergies d'activation présentées dans la littérature (Tableau 4.2) peut être attribuée au fait qu'elles ont été calculées à partir de fils de diamètres différents, à des températures de croissance différentes, des pressions différentes et des compositions de gaz différentes.

Kikkawa *et al.* ont utilisé le silane dilué à 1% dans l'argon pour la croissance de nanofils de 3 à 40 nm de diamètre et à des températures variant entre 365 et 495°C. Les auteurs trouvent une énergie d'activation de 230 kJ/mol (2,4 eV). Ils attribuent l'énergie d'activation à la réaction de dépôt puis de dissociation du précurseur gazeux à la surface de la goutte (Kikkawa, 2005). Nos résultats ne permettent pas de décider si l'énergie d'activation n'augmente pas dans ces proportions à basse température.

Une même énergie d'activation d'environ 50 kJ/mol (0,5 eV) est retrouvée dans deux cas de croissance différents. La première a été réalisée à l'aide du disilane avec des diamètres variant entre 30 et 150 nm pour des températures entre 500 et 650°C. La deuxième est faite à l'aide du monosilane avec des diamètres plus grands (500 – 1500 nm) et pour des températures entre 550 et 900°C. Ce sont les résultats les plus proches de nos propres estimations.

Plus loin dans le temps, le tetrachlorure de silicium dilué dans le dihydrogène a été utilisé pour la croissance des nanofils de silicium à partir de catalyseur d'or. L'énergie d'activation pour des températures allant de 930 à 1090°C est de 201kJ/mol (2 eV). Givargizov suppose que l'effet catalytique de la goutte intervient aux deux interfaces liquide-gaz et liquide-solide (Givargizov, 1975). Il est peu vraisemblable que l'énergie d'activation prenne en compte les 2 interfaces. En effet, l'interface liquide-solide devrait être peu dépendante de la nature du gaz, à moins que le chlore venant du SiCl₄ soit dissout dans l'or.

Comme la diffusion dans la phase liquide ne peut pas être l'étape limitante (car le phénomène est rapide), l'énergie d'activation pour la croissance VLS des nanofils peut être attribuée à l'adsorption du précurseur gazeux et/ou à la cristallisation du silicium.

Diamètre des nanofils	Gaz précurseur - température	Energie d'activation mesurée		Références
3 – 40 nm	SiH ₄ ; 365 – 495 °C	230 kJ/mol	2,4 eV	(Kikkawa, 2005)
30 – 150 nm	Si ₂ H ₆ ; 500- 650 °C	51 kJ/mol	0,5 eV	(Kodambaka, 2006)
0,5 – 1,6 µm	SiH ₄ ; 550 – 900 °C	49,8 kJ/mol	0,5 eV	(Bootsma, 1971)
0,1 – 5 µm	SiCl ₄ ; 930 – 1090 °C	201 kJ/mol	2 eV	(Givargizov, 1975)

Tableau 4.2 : Quelques énergies d'activation mesurées par différents auteurs pour la croissance de nanofils de silicium synthétisés par la méthode VLS.

En conclusion pour cette première partie, nous avons réussi à déterminer les paramètres favorables à la croissance des nanofils de silicium, à partir du catalyseur d'or, en termes de température et de pression.

4.2. Diamètre critique de changement de direction des nanofils de silicium

A partir d'une approche bottom-up, nous avons réussi à localiser les gouttes d'or le long de bord de marches préparé par « step bunching » sur un substrat vicinal Si(111) désorienté de 2° selon la direction $[11\bar{2}]$. À partir de ces îlots d'or localisés (voir section 3.3.), nous avons réalisé des croissances de nanofils de Si.

En utilisant des caches mécaniques dans le bâti de MBE, nous avons eu la possibilité d'avoir sur un même échantillon, deux régions chacune avec un diamètre de goutte caractéristique. L'avantage de cette méthode est de réaliser la croissance de nanofils à partir de tailles de gouttes différentes sous les mêmes conditions. Aussi, la densité des gouttes étant plus petite que celle obtenue à partir de démouillage de film mince, il est plus facile de voir l'effet de taille sur l'orientation des nanofils.

Regardons l'exemple d'une croissance réalisée à partir de gouttes d'or de 60 et 100 nm de diamètre. La Figure 4.8-a représente une image MEB vue de dessus de nanofils de silicium élaborés à 600°C et $4 \cdot 10^{-2}$ mbar sous un flux de silane et pendant 1 heure et 15 minutes. Les nanofils ont un diamètre moyen de 60nm dans la partie gauche de l'échantillon, et de 100 nm dans la partie droite. Les transformées de Fourier indiquent que la symétrie des directions de croissance des nanofils est d'ordre 6. Pour les nanofils avec des diamètres autour de 100 nm, la transformée est plus prononcée.

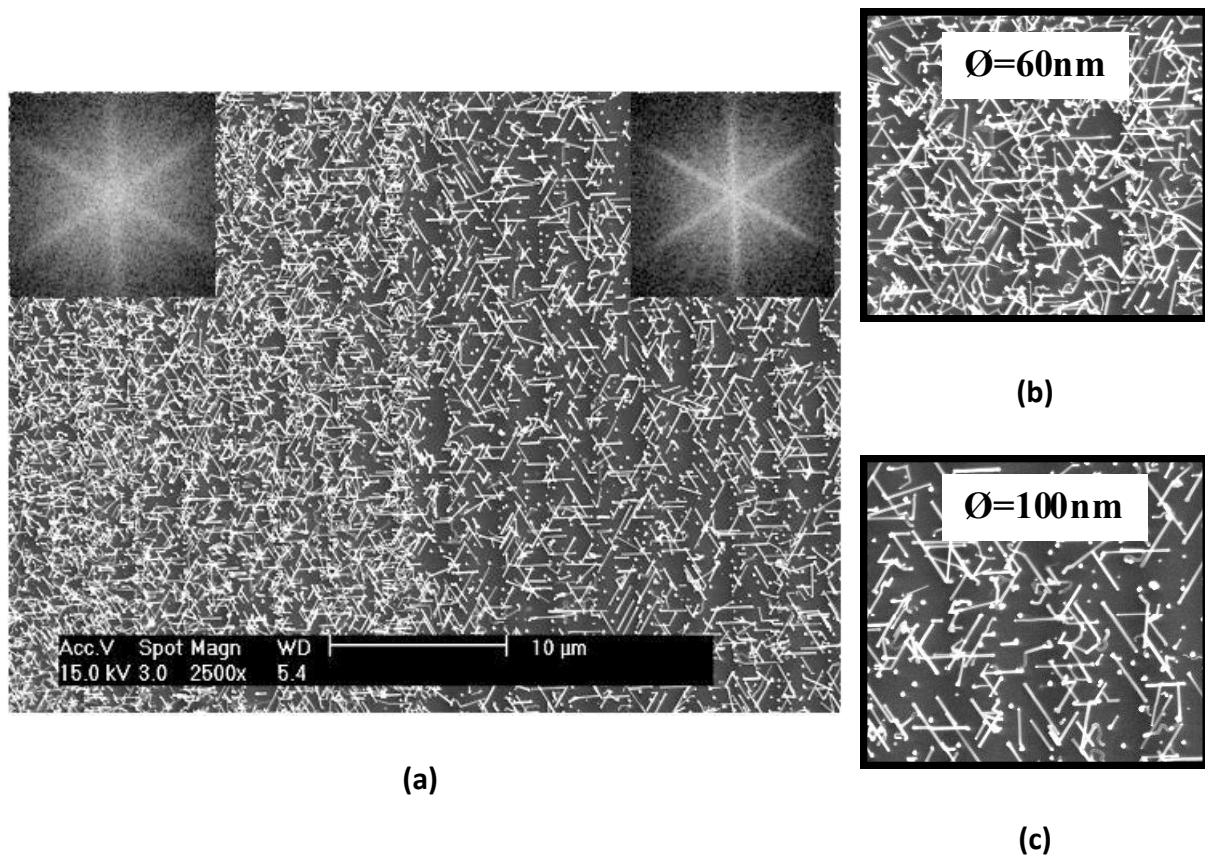


Figure 4.8 : (a) Image MEB d'une surface d'échantillon comportant deux régions de nanofils de Si élaborés en UHV-CVD à partir de gouttes d'or de diamètres différents. A gauche les gouttes font 60 nm de diamètre et à droite 100 nm. (b) et (c) zooms sur les 2 régions.

Dans la partie de l'échantillon avec les nanofils de 60 nm de diamètre, il est difficile de réaliser une statistique sur les directions de croissance à cause de la croissance « parasite » des fils et des kinks (Figure 4.9-a). Un « kink » représente un ou plusieurs changements brutaux de la direction de croissance d'un nanofil comme illustré sur la Figure 4.10-b. En revanche, dans la partie avec les nanofils faisant 100 nm de diamètre, la tâche est plus facile. Nous avons extrait les longueurs des fils à partir des images MEB en vue de dessus. En effet, les longueurs projetées ont été mesurées dans un premier temps. Elles ont été ensuite corrigées en se basant sur le fait que la projection selon la direction $\langle 112 \rangle$ est la plus courte, ensuite vient la projection selon la direction $\langle 110 \rangle$ et enfin, la projection la plus longue est celle selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Un exemple qui illustre la relève les longueurs projetées des nanofils en fonction de la direction de croissance est donné par la Figure 4.9-b.

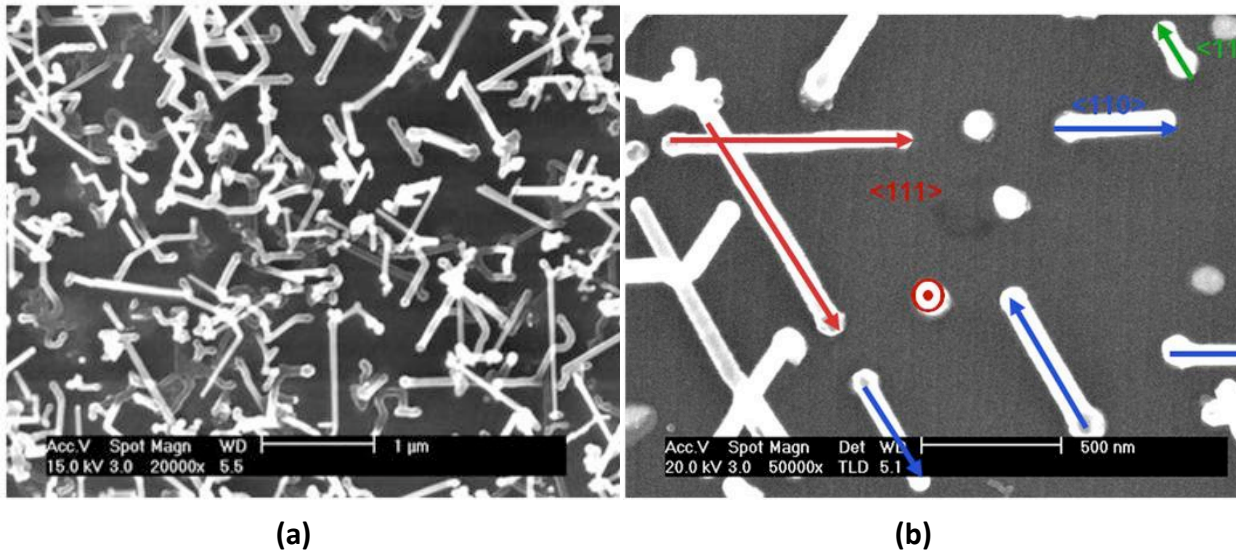


Figure 4.9 : Image MEB en vue de dessus de nanofils de Si : (a) de 60 nm de diamètre, (b) de 100 nm de diamètre, les flèches indiquent la direction $\langle 111 \rangle$ en rouge, la $\langle 110 \rangle$ en bleu et la $\langle 112 \rangle$ en vert.

Nous avons aussi utilisé les images en section transverse pour relever directement les longueurs des nanofils (Figure 4.10-a). Nous remarquons que pour les deux diamètres de gouttes, les nanofils poussent selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$. Cependant, les kinks ne sont repérés que pour des diamètres de 60 nm.

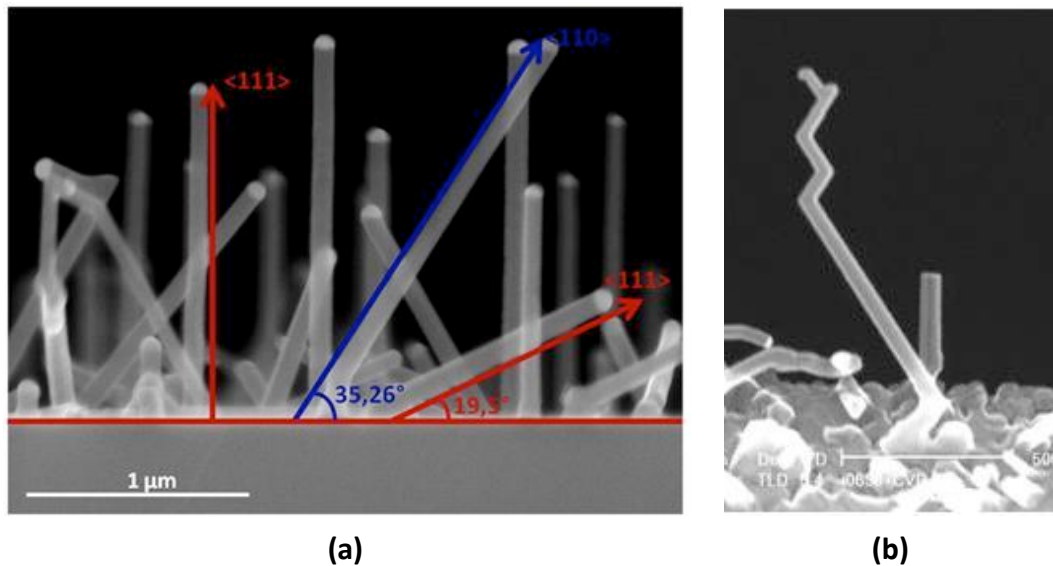


Figure 4.10 : (a) Nanofils de silicium (vue en coupe transverse) et illustration des directions de croissance $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, (b) un fil avec de multiples changements de direction i.e « kinks ».

D'après la Figure 4.11-a, la direction $\langle 111 \rangle$ est la direction dominante pour la croissance des nanofils de diamètre égal à 100nm.

Les différences de directions de croissance pour les deux familles de diamètres 60 et 100 nm, indiquent l'existence d'une taille critique de changement de direction. Cette dernière est estimée à 80 nm sur un substrat de Si(111). Ce diamètre critique est propre à nos conditions de croissance UHV-CVD.

En comparaison avec la littérature (Schmidt, 2005)(Figure 4.11-b), pour la croissance de nanofils de silicium sur Si(001), les auteurs observent que les nanofils avec un diamètre plus grand que 40 nm croissent selon la direction $\langle 111 \rangle$ et pour les diamètres inférieurs à 20 nm, la direction favorable est la $\langle 110 \rangle$. Ils définissent un diamètre critique de 20 nm. D'autres auteurs démontrent un contrôle de la direction de croissance des nanofils de Si en fonction de la pression (Lugstein, 2008).

L'écart entre le diamètre critique provient probablement de la différence des conditions expérimentales et aussi de la nature du substrat. En effet, notre étude a été menée sur un substrat Si(111) préparé par step-bunching où les gouttes ont été localisées en bords de marche alors que Schmidt *et al* ont utilisé un substrat Si(001).

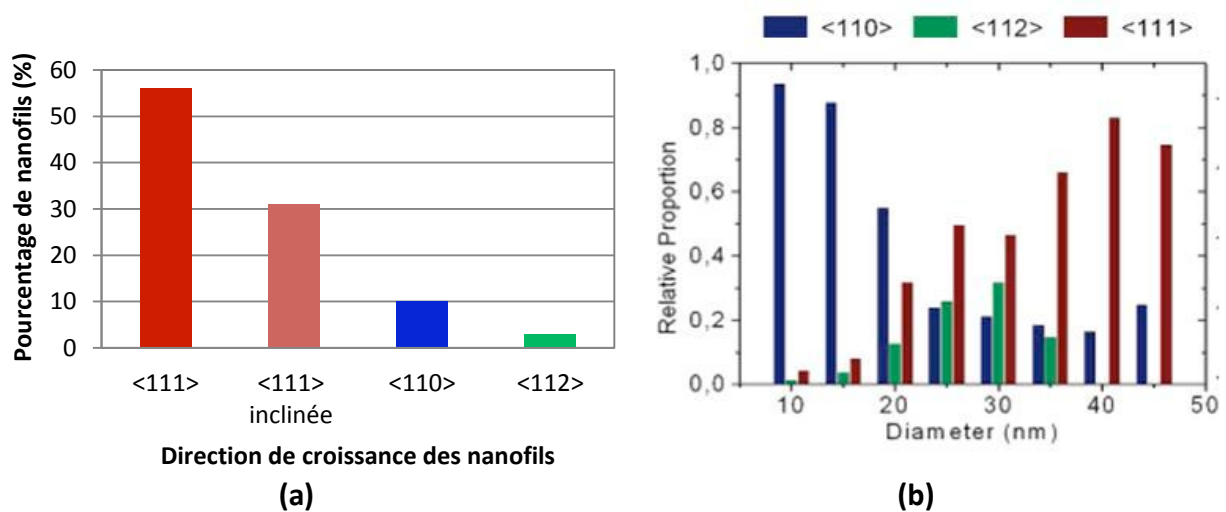


Figure 4.11 : (a) Dispersion des directions des nanofils pour des diamètres d'environ 100nm sur un substrat Si(111) préparé par step bunching, (b) Courbe représentative du changement de direction de croissance des nanofils de silicium en fonction du diamètre (Schmidt, 2005)

Les nanofils poussant dans les directions non perpendiculaires à la surface, démarrent souvent la croissance suivant une direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat puis changent pour une autre direction. Ceci est visible sur la Figure 4.12. Le démarrage de la croissance suivant la direction $\langle 111 \rangle$ est marquée par des cercles. Cet effet pourrait être dû à un changement de la tension de surface à l'interface liquide – solide entre la goutte et le nanofil (Nebol'sin, 2008).

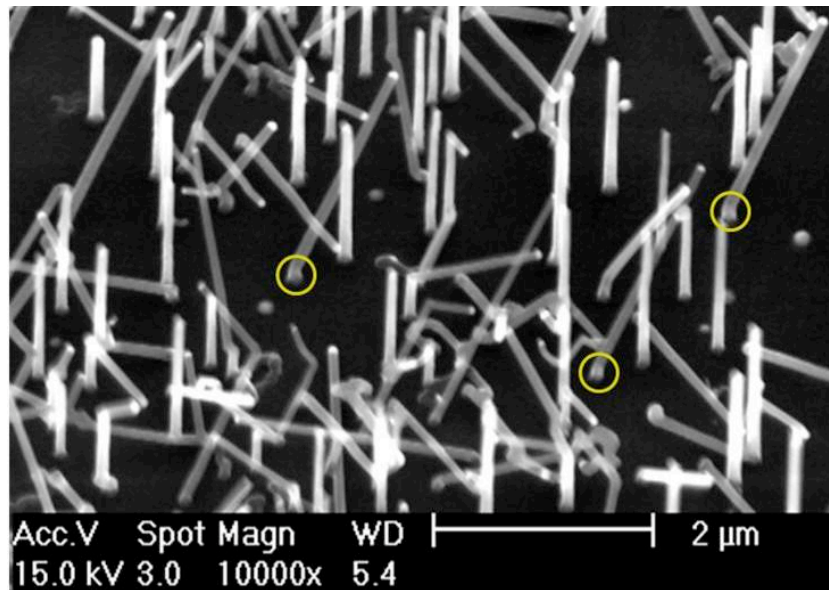


Figure 4.12 : Image de nanofils de Si à partir de gouttes Au auto-organisées sur un substrat Si(111)

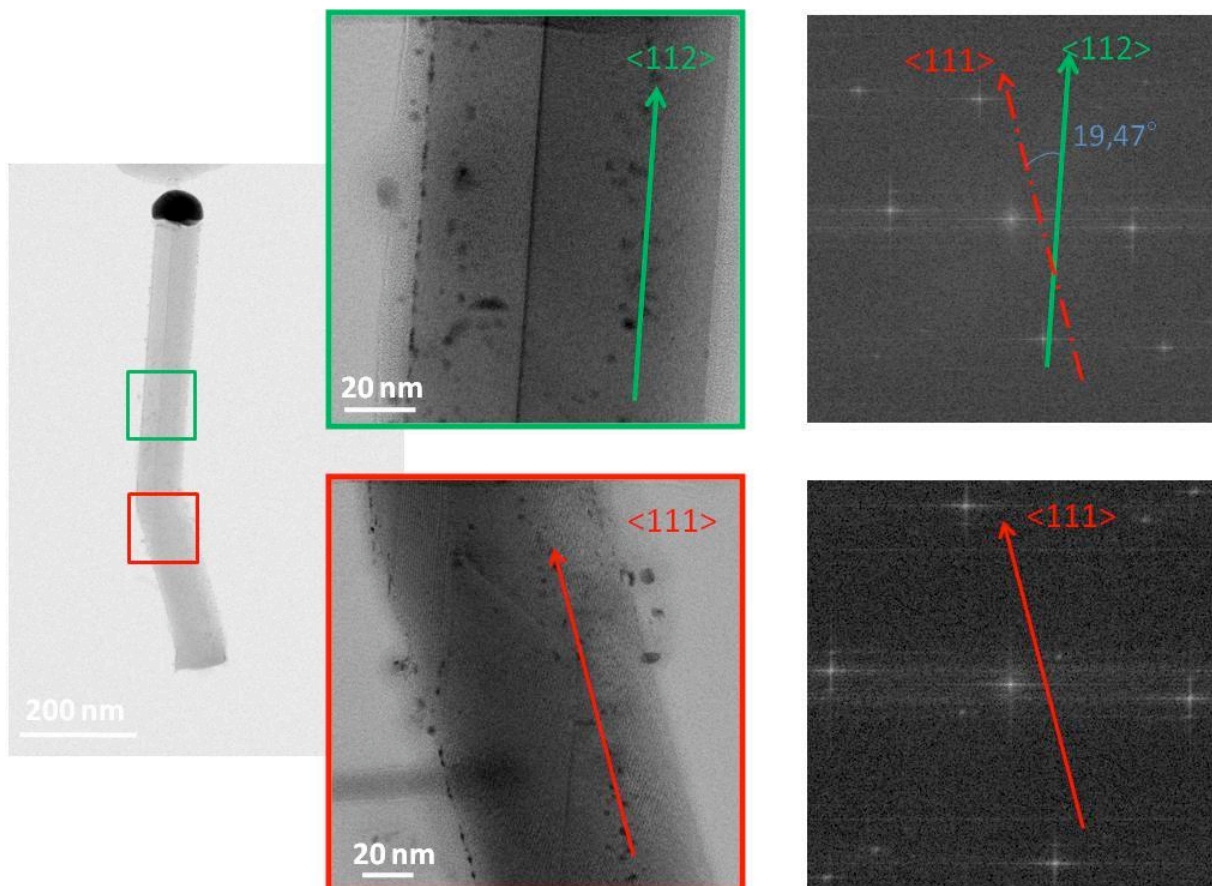


Figure 4.13 : Images STEM de nanofil obtenus à 400°C et $6,66 \cdot 10^{-2}$ mbar de pression de silane mettant en évidence le changement de direction depuis la $\langle 111 \rangle$ vers la $\langle 112 \rangle$.

Cet aspect de changement de direction au cours de la croissance a été aussi observé dans le cas de la croissance des nanofils de Si sur un substrat vicinal Si(111) sans step-bunching.

L'analyse des nanofils (Figure 4.6-a) en STEM montrent clairement que la croissance démarre suivant la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat puis s'oriente suivant la direction $\langle 112 \rangle$. La **Figure 4.13** représente une image STEM en champ clair. Sur le zoom de la partie inférieure, la direction de croissance est bien la direction $\langle 111 \rangle$. Tandis que le zoom sur la partie supérieure montre un changement vers la direction $\langle 112 \rangle$.

Les nanofils réalisés à partir de gouttes auto-organisées ont été observés en STEM. Les analyses STEM ont montré que les nanofils de Si sont bien monocristallins comme détecté à l'aide du RHEED. Le diamètre des gouttes est le même que celui du nanofil (Figure 4.14-a).

La goutte d'or (représentée par une hémisphère noire Figure 4.14-a), est composée uniquement d'atomes Au d'après les analyses EDS, ce qui signifie que le silicium a quitté la goutte durant le refroidissement. Le volume observé à froid n'est pas égal à celui de la goutte liquide mais devrait être de 20% inférieur.

Les nanofils ayant un diamètre supérieur sont sans défauts (Figure 4.14-b). Par contre ceux ayant un diamètre inférieur à 80 nm présentent des défauts tels que les microtwins (Figure 4.14-d). Ces défauts sont associés à des changements de directions lors de la croissance des nanofils.

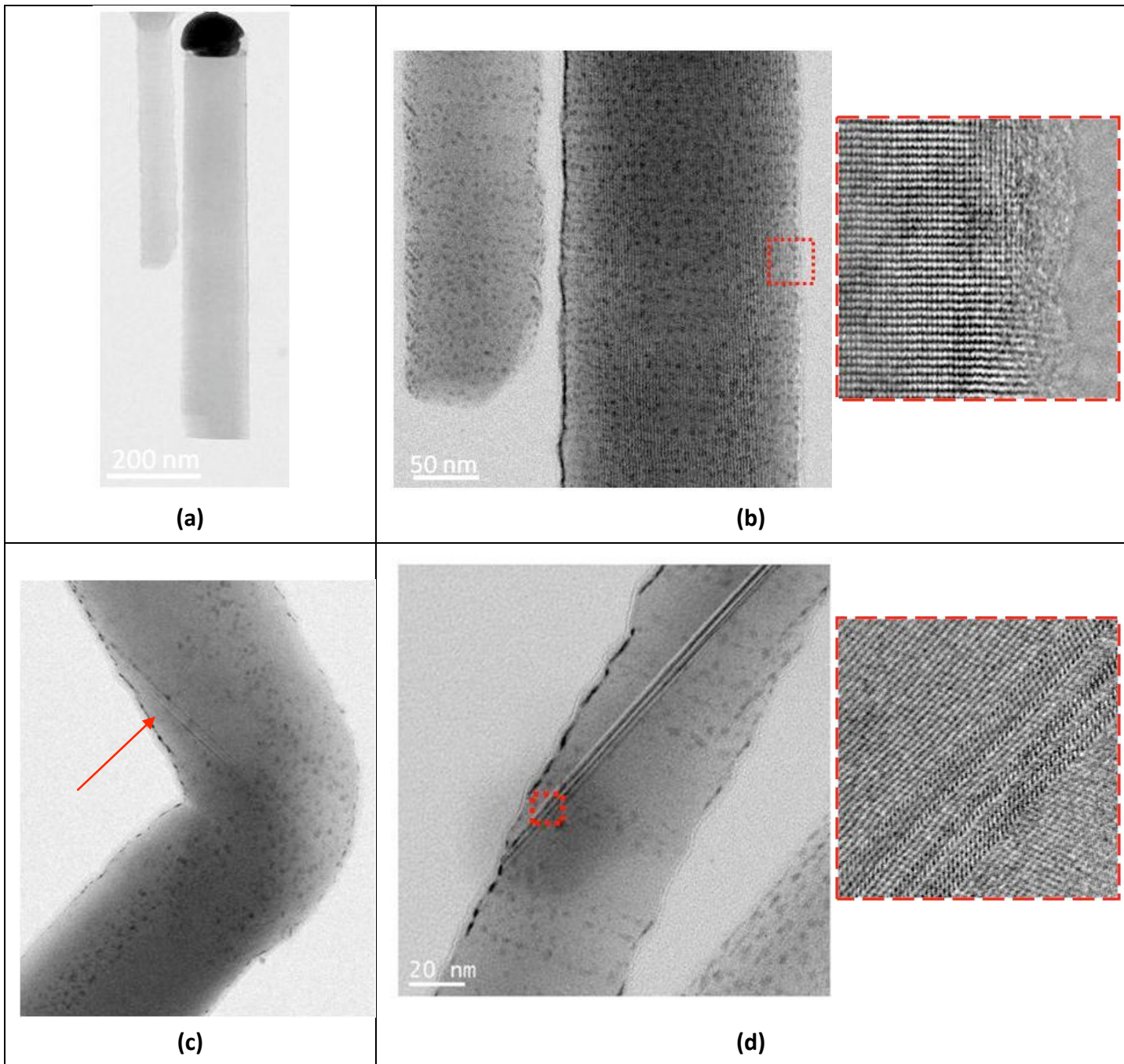


Figure 4.14 : Images STEM de nanofils de Si : (a) nanofil droit, (b) zoom montrant l'absence de défaut cristallin, (c) nanofils avec changements de directions, (d) zoom sur un défaut « microtwin ».

En conclusion, l'étude de la croissance des nanofils sur un échantillon avec deux familles de tailles de gouttes différentes, nous a permis de déterminer un diamètre critique de changement de direction. Rigoureusement, on vient de démontrer que le diamètre critique se situe entre 60 et 100 nm. Nous ne connaissons pas la valeur exacte. Pour les diamètres de 100 nm, les nanofils croissent préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$ que ce soit perpendiculairement (58% du nombre total sur lesquels la statistique a été effectuée) ou

inclinée par rapport au substrat (32%) (Figure 4.15-a). Pour les diamètres de 60 nm, il y a d'autres directions présentes à savoir les $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ et les kinks.

Par ailleurs, notons que la valeur du diamètre critique dépend des énergies de surface et d'interface de façon à ce que un petit changement dans l'énergie de surface risque d'influencer fortement la valeur du diamètre critique.

L'auto-organisation des gouttes d'Au le long des bords de marche, n'implique pas une organisation des nanofils de façon à être exploitée dans des dispositifs.

La Figure 4.15-b montre que la section des nanofils est hexagonale selon la $\langle 111 \rangle$ et que la surface latérale présente des facettes. Dans la partie qui suit, nous étudions de plus près la morphologie des nanofils en microscopie électronique en transmission.

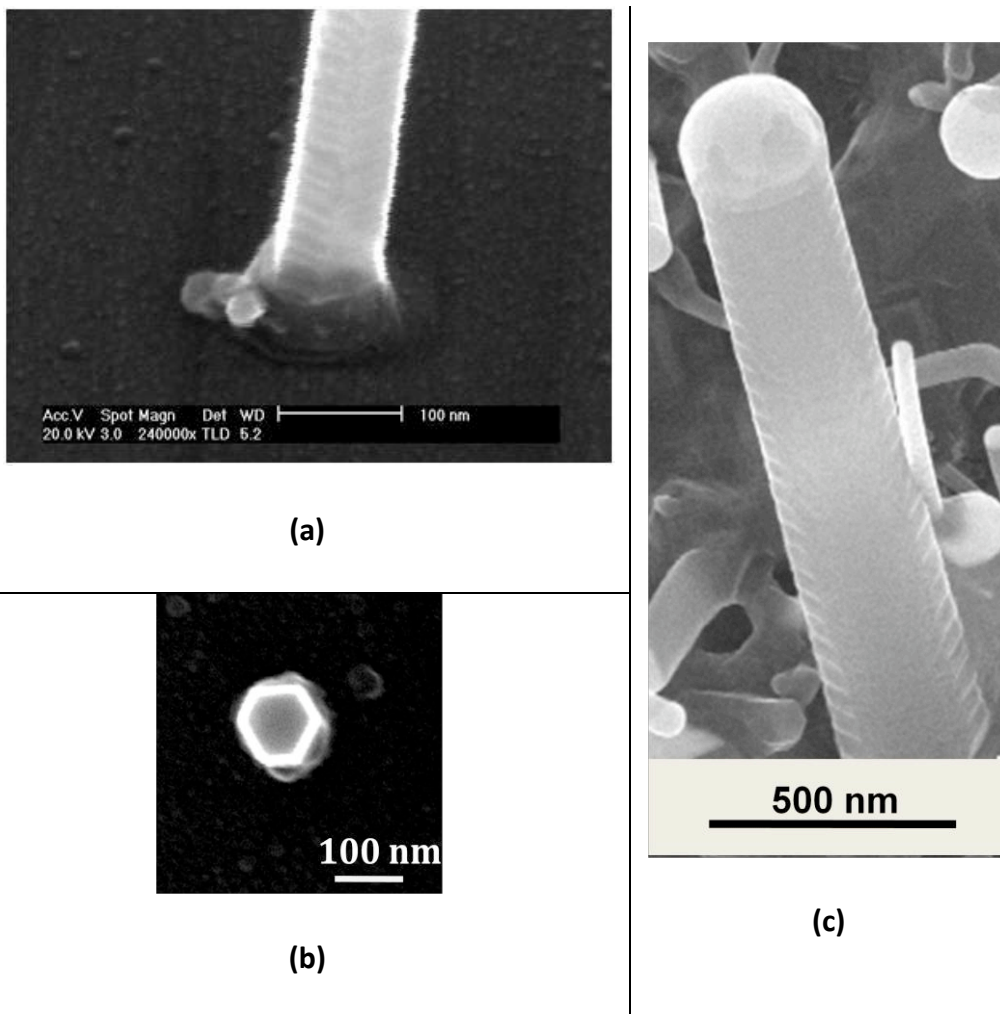


Figure 4.15 : Images MEB de (a) Facettage des parois d'un nanofil, (b) section hexagonale d'un nanofil, (c) alternance d'une face plate entre deux faces facettées.

4.3. Evolution morphologique des nanofils de silicium : Facettage des parois et décoration aux nanoclusters d'or

Dans la littérature, l'évolution morphologique et la diffusion de l'or sur la surface des nanofils ont été discutées pour mieux comprendre le mécanisme de croissance VLS et aussi pour contrôler cette diffusion en vue d'applications dans des dispositifs électroniques.

Les atomes d'or en surface peuvent affecter les propriétés de transport électrique. L'or a été détecté dans le volume (Allen, 2008) (Putnam, 2007) aussi bien qu'en surface (Werner, 2006).

Pendant la croissance, la goutte d'or peut perdre de son contenu, qui formera environ 1 à 1,5 monocouche sur les faces (Hannon, 2006). Comme conséquence, un effet d'évasure dû à la réduction du diamètre de la goutte et/ou à la croissance latérale catalysée peut être observé.

Les conditions de croissance peuvent modifier la répartition de l'or : l'introduction de l'oxygène durant la croissance altère la diffusion de l'or (Kawashima, 2008) et la qualité des nanofils est réduite. Si les nanofils subissent un dopage, il y a des précipités d'or dans les régions dopés bore et ils sont absents dans les régions non dopées (Pan, 2005).

La présence de l'or sur la surface des nanofils peut être contrôlée par la température et la pression partielle de silane (den Hertog, 2008).

La diffusion de l'or dans le volume des nanofils a été étudiée par différents moyens dont la sonde tomographique (Perea, 2006), la spectroscopie ionique de masse (Putnam, 2007) et le STEM (Allen, 2008). Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'étude des phénomènes de surface.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et morphologiques des nanofils par la microscopie électronique en transmission. Ces propriétés incluent les directions cristallographiques selon lesquelles la croissance opère, le facettage des parois du fil ainsi que l'étude de la diffusion de l'or sur la surface des nanofils. La majeure partie des observations a été réalisée au LPN par Gilles Patriarche.

Les gouttes d'or utilisées pour initier la croissance des nanofils caractérisés dans cette partie ont été obtenues par un démoillage sous ultra vide. La croissance des nanofils a été réalisée à une pression de SiH_4 de $4,66 \cdot 10^{-2}$ mbar et à une température de 500°C , précédée d'un recuit de 10 minutes à 600°C .

4.3.1. Aspects morphologiques des nanofils de silicium

Dans cette partie, nous nous intéressons aux nanofils de diamètre supérieur à 80 nm qui présentent donc une structure monocristalline sans défaut. Les fils font 4 μm de long et sont orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Comme le montre les images MEB (Figure 4.15), il est clair que la section en bas du nanofil est hexagonale. L'observation le long de la longueur montre le changement de la section d'une morphologie hexagonale en bas et circulaire en haut (Figure 4.16).

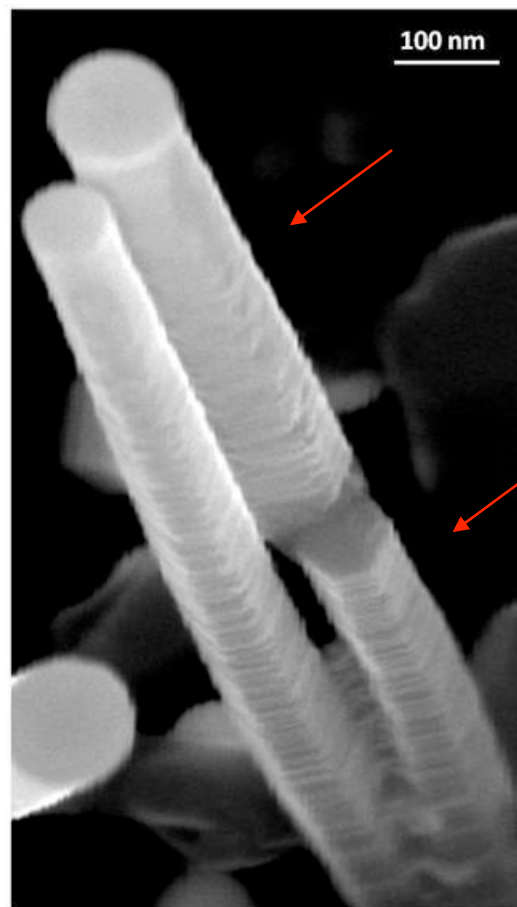


Figure 4.16 : Images MEB d'un nanofil Si montrant l'évolution de la morphologie. Les flèches rouges indiquent la section dodécagonale vers le haut et la section hexagonale vers le bas.

Mais comment évolue la morphologie des nanofils de silicium sur toute la longueur ? Nous avons essayé de voir cela à l'aide d'un microscope électronique plus performant que celui utilisé précédemment. Il s'agit du Magellan-400L-FEI accessible au Laboratoire de Photonique et Nanostructures. L'observation au Magellan confirme le fait qu'à la base des nanofils la section est hexagonale et qu'en haut du nanofil la section est plutôt circulaire.

La Figure 4.17-a représente un nanofil dans sa longueur observé au Magellan-400L-FEI confirmant l'évolution de la morphologie. Le zoom en haut montre que la section qui nous a paru circulaire précédemment est probablement dodécagonale (Figure 4.17-b). Tandis que le zoom en bas confirme la section hexagonale (Figure 4.17-c).

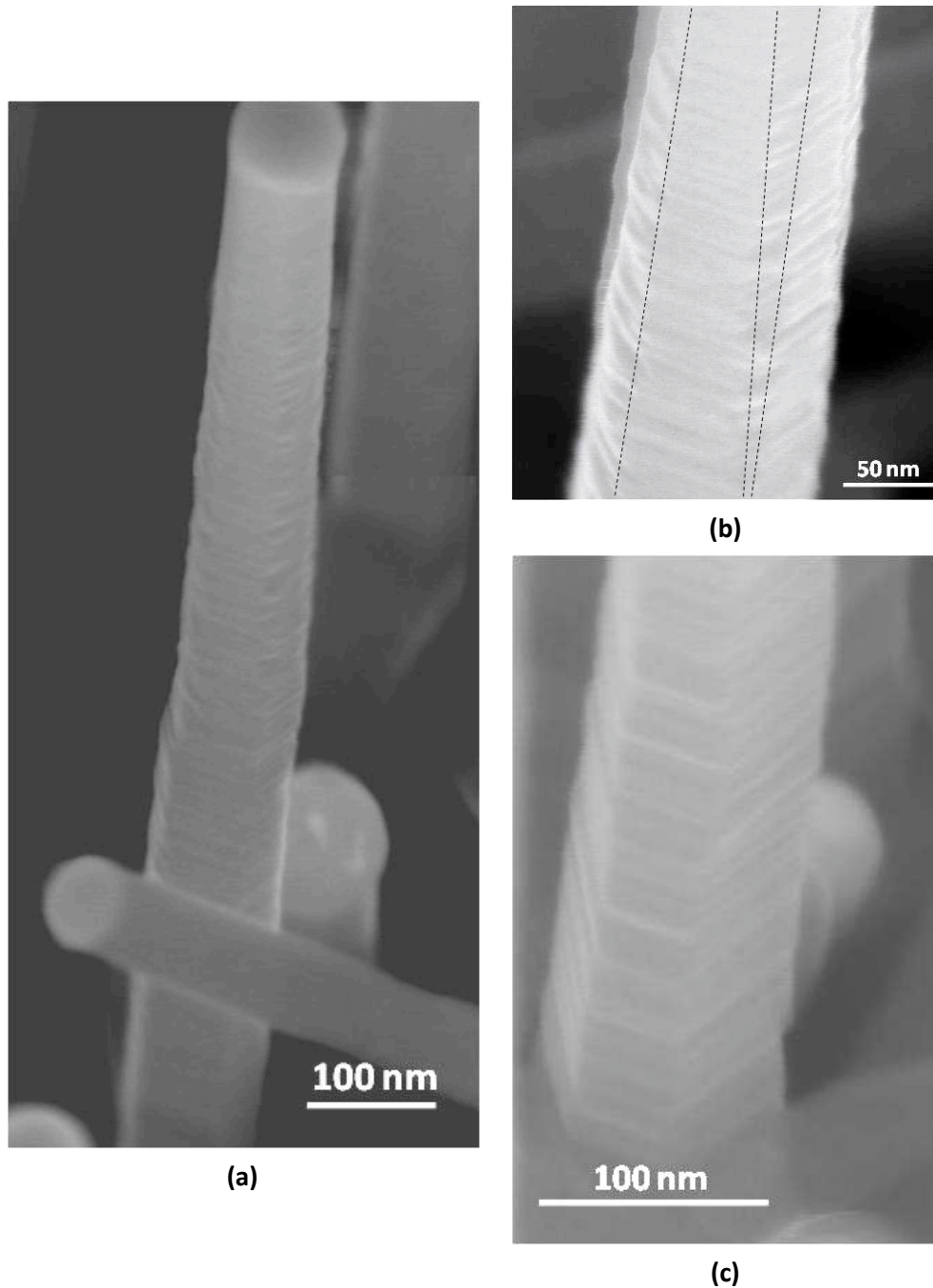


Figure 4.17 : Images MEB prises avec le Magellan-400L-FEI : (a) facettage le long d'un nanofil, (b) zoom sur le haut montrant une section non hexagonale, (c) zoom sur le bas montrant une section hexagonale.

Donc, sur une longueur de 750 nm en partant de la goutte, la circonférence du fil semble être circulaire. Dans la partie inférieure, le nanofil tend vers une forme hexagonale.

Ces observations ont été déjà reportées dans la littérature pour des nanofils présentant un facettage. Le changement morphologique a été décrit pour les larges diamètres (Oehler, 2010) (David, 2008), avec une alternance de faces larges et de faces étroites (Ross, 2005).

Nous remarquons que la distance bord à bord en haut est de 110 nm contre 130 nm en bas. Dans l'hypothèse selon laquelle le haut du fil est un cercle et le bas est un hexagone régulier, les surfaces sont de 9500 nm^2 et 13500 nm^2 respectivement. Ceci implique une augmentation de la surface de 40%.

Nous compléterons notre étude à l'aide d'observation en microscopie électronique en transmission et à balayage.

4.3.2. Evolution de la morphologie des parois de nanofils et distribution des nanoclusters d'or sur les faces

Le STEM avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF-STEM) est sensible au numéro atomique Z. Les contrastes sur les images obtenues sont principalement dus à des effets de diffraction. Ce mode d'imagerie permet de distinguer entre les espèces de silicium et celles d'or.

L'analyse STEM montre que l'or est présent tout le long du nanofil. En revanche, la distribution des particules d'or est différente en haut (Figure 4.18-a) et en bas du fil (Figure 4.18-b). Les nanoclusters brillants représentent l'or.

La migration de l'or peut avoir lieu pendant ou à la fin de la croissance. En effet, durant la descente en température, l'or peut migrer depuis le catalyseur vers les parois latérales du fil. Ceci a été déjà discuté par den Hertog (den Hertog, 2008) où les nanoclusters ont été observés seulement sur la partie supérieure du fil. Par ailleurs, l'or peut migrer durant la croissance pour interagir avec le dépôt CVD (Oehler, 2009). La couche d'or qui diffuse se comporte alors comme une surface catalytique pour la croissance 2D du Si.

Dans un premier temps, nous avons tracé les profils d'intensité afin de vérifier la section en haut et en bas du fil.

Le profil dans la partie supérieure représenté sur la Figure 4.18-c n'est pas très concluant. En même temps, il ne nous écarte pas de l'hypothèse d'une section circulaire.

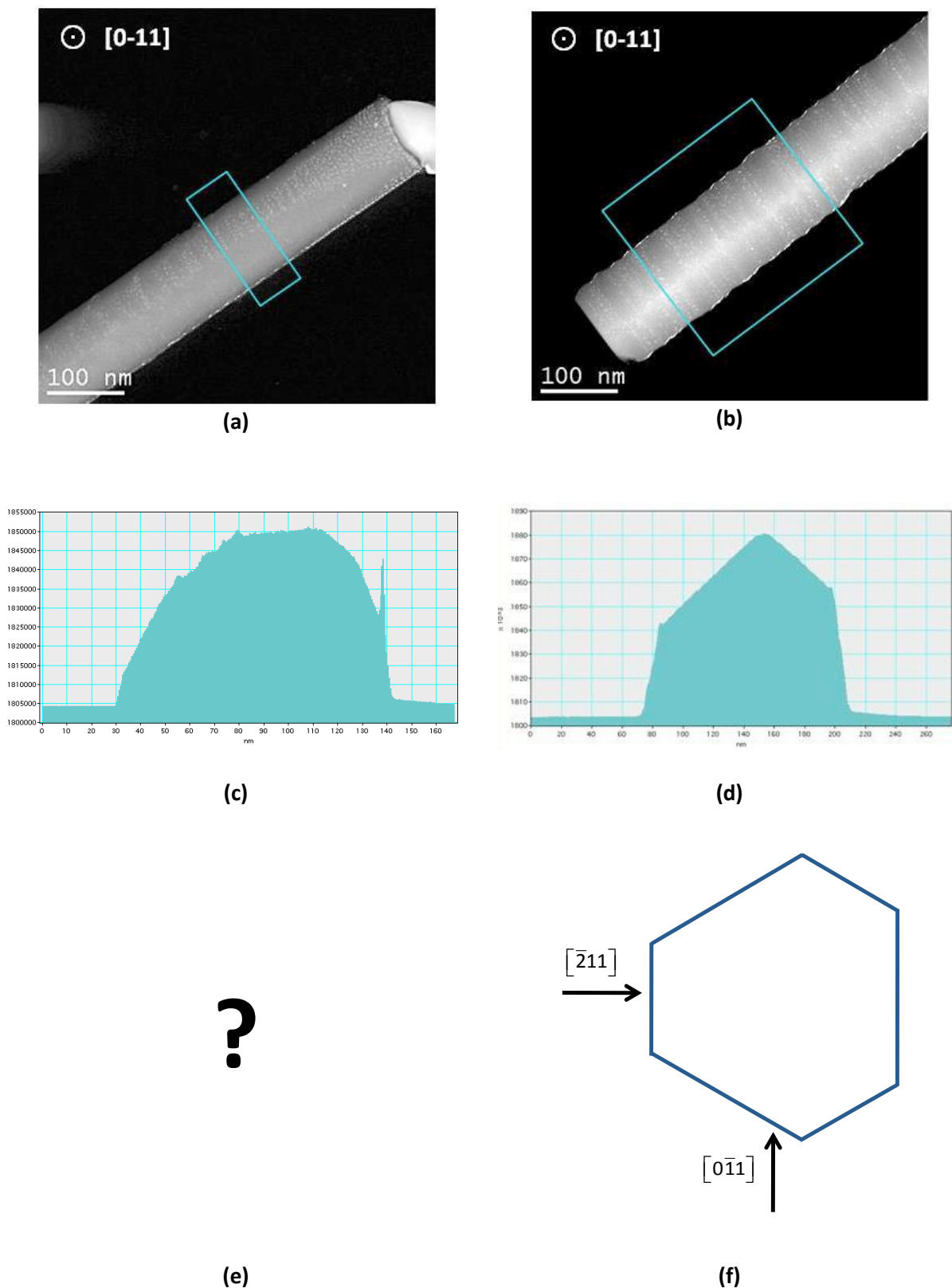


Figure 4.18 : (a) et (b) Images HAADF-STEM en haut et en bas du fil avec ancrage des nanoclusters d'or sur certaines faces. (c) et (d) profil d'intensité en haut et en bas du fil. (e) pas de déduction quant à la section en haut du fil, (f) schéma illustrant la section hexagonale en bas du nanofil avec deux directions du faisceau d'électrons $[0\bar{1}1]$ et $[\bar{2}11]$.

L'image HAADF-STEM (Figure 4.18-b) représente la base du nanofil avec des nanoclusters d'or qui décorent sa surface latérale. La ligne brillante dans le sens de la longueur représente la ligne délimitant deux faces. Cette ligne n'est pas située au milieu ce qui montre que la section du nanofil est un hexagone irrégulier c'est-à-dire un triangle tronqué où des faces larges alternent avec des faces moins larges. Le profil d'intensité fait sur cette partie du nanofil confirme la section d'un hexagone irrégulier.

La **Figure 4.18-d** représente le profil d'intensité à partir duquel on déduit un schéma de la section en bas du nanofil. L'analyse des clichés de diffraction montre que les 6 faces de l'hexagone à la base du nanofil appartiennent à la famille de plans $\{112\}$.

Dans cette partie, nous nous aiderons de la répartition des nanoclusters d'or sur certaines faces dans le but de déterminer la morphologie de la partie supérieure du nanofil.

Dans ce but, la focale a été variée et l'attention portée aux faces décorées avec des nanoclusters d'or.

Dans un premier temps, nous remarquons l'existence de deux faces sur les bords (Figure 4.19-a). Dans un deuxième temps, la focalisation est faite sur la face inférieure au milieu du fil (Figure 4.19-b). Ceci donne un premier indice sur le fait que la section en haut du nanofil n'est pas hexagonale. Ceci est cohérent avec une section dodécagonale.

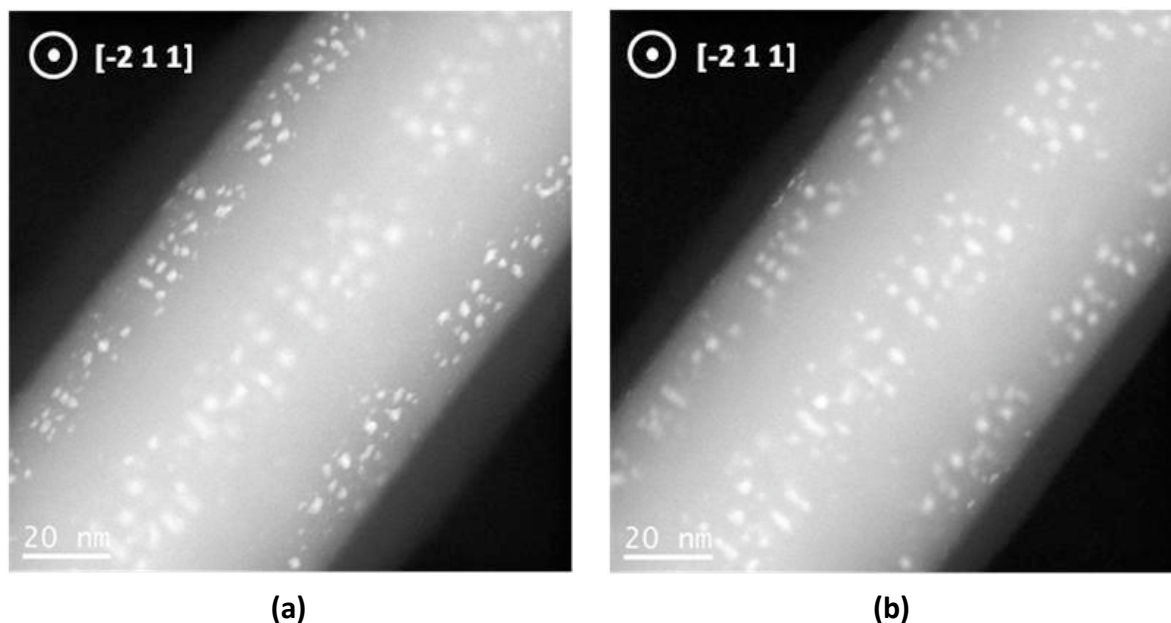


Figure 4.19 : Images HAADF-STEM selon l'axe de zone $[\bar{2}11]$ de la partie supérieure d'un même nanofil (a) focalisation sur les faces décorées d'or sur les bords (b) focalisation sur la face inférieure.

En regardant le même type de nanofil selon l'axe de zone $[0\bar{1}1]$, on remarque l'existence d'une face décorée d'or et une ligne de nanoclusters d'or sur le bord (Figure 4.20-a).

Ceci est en accord avec une section dodécagonale au sommet du nanofil comme présentée dans la Figure 4.20-b. En effet, le nanofil dans sa partie supérieure présente 3 faces recouvertes de nanoclusters d'or observables quand le faisceau d'électron est dirigé selon la direction $[\bar{2}11]$. Par ailleurs, selon la direction $[0\bar{1}1]$ le faisceau est parallèle d'une part à une face ornée d'or ce qui fait qu'une ligne sur le bord est observée et d'autre part deux autres faces sont traversées en même temps ce qui fait que c'est leur projection qui est observée.

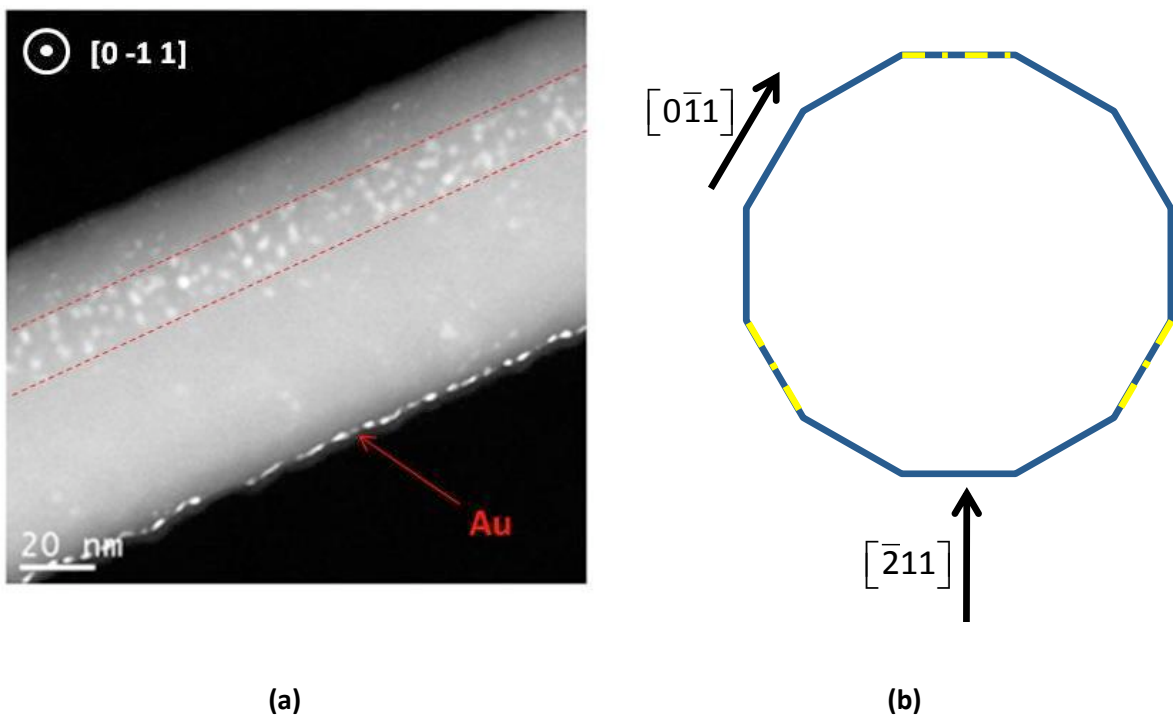


Figure 4.20 : (a) Image HAADF-STEM selon l'axe de zone $[0\bar{1}1]$. (b) Schéma illustrant la section dodécagonale en haut du nanofil avec deux directions du faisceau d'électrons la $[0\bar{1}1]$ et la $[\bar{2}11]$

Les faces du dodécagone appartiennent à la famille de plans $\{112\}$ et $\{0\bar{1}1\}$. Seuls les plans $\{1\bar{1}2\}$ sont décorés avec des nanoclusters d'or.

Nous remarquons que la répartition de l'or est discontinue d'une circonférence à l'autre d'un nanofil. Ceci est aussi traduit par une rugosité de surface visible le long des bords. Cette

observation est interprétée par la présence de facettes sur une même face de la surface latérale d'un nanofil que nous discuterons dans le paragraphe qui suit.

Dans ce qui suit, le terme face désigne les plans délimitant la surface latérale d'un nanofil et le terme facette, les plans constituant la structure en dents de scie.

4.3.3. Orientation des facettes et ancrage des nanoclusters d'or

La formation de faces latérales à la surface des nanofils est accompagnée d'une morphologie de facettes en dents de scie. Les énergies d'interface entre la goutte et le nanofil jouent un rôle non négligeable dans la formation de ces facettes.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons aux facettes formées et à l'ancrage préférentiel des nanoclusters d'or sur certaines d'entre elles.

Dans le but de déterminer l'orientation des facettes, des images TEM en haute résolution et en champ clair (BF-STEM) ont été réalisées selon les axes de zone $[0\bar{1}1]$ et $[\bar{2}11]$. L'analyse en champ clair est sensible au numéro atomique des espèces chimiques.

En haut du nanofil, la section est dodécagonale avec l'existence de 6 faces du type $\{110\}$ supplémentaires par rapport à la base où les 6 faces de l'hexagone sont du type $\{112\}$. La Figure 4.21-b représente le grossissement sur une face $[\bar{2}11]$ regardé selon l'axe de zone $[0\bar{1}1]$. Le facettage en dent de scie n'est pas prononcé probablement à cause du petit diamètre des fils et ainsi faible largeur des faces. Cependant, nous remarquons que les nanoclusters d'or s'ancrent préférentiellement sur les facettes de direction $[111]$. La transformée de Fourier (Figure 4.21-c) confirme la direction $[111]$ de croissance des nanofils.

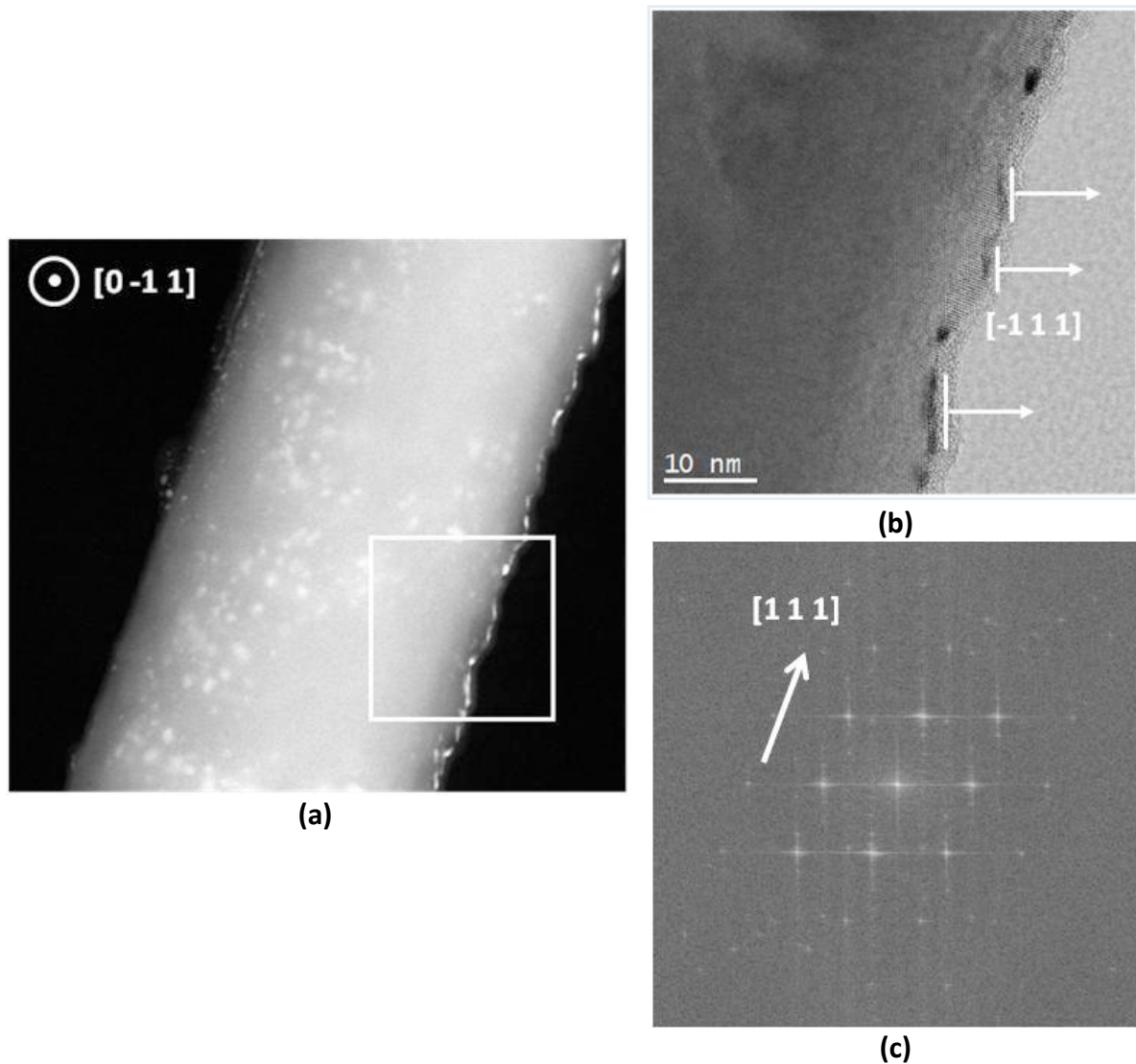


Figure 4.21 : (a) Image HAADF-STEM image montrant les facettes riches en nanoclusters d'or (b) Image STEM en champ clair mettant en évidence l'orientation $[\bar{1}11]$ des facettes en vue selon l'axe de zone $[0\bar{1}1]$ (c) Transformée de Fourier correspondante.

Dans la partie inférieure du nanofil avec une section hexagonale, la direction des axes de zone est parallèle à deux faces opposées.

A la base, toutes les faces sont facettées de façon régulière comme en témoigne les lignes continues d'or sur la circonférence du fil.

En regardant un grandissement supérieur (Figure 4.22-b), différentes familles de facettes sont présentes. La plus remarquable et la plus facile à identifier est la famille de plans $\{111\}$. D'autres familles ont été identifiées parmi lesquelles $\{115\}$, $\{116\}$, $\{113\}$ et $\{110\}$. Ceci est consistant avec l'observation de facettes de types $\{111\}$ et $\{113\}$ dans la littérature (Xu, 2010) (David, 2008). Xu *et al*, montrent que toutes les facettes « vers le haut » sont orientées selon la direction $[111]$ alors que les facettes « vers le bas » correspondent à la direction $[113]$.

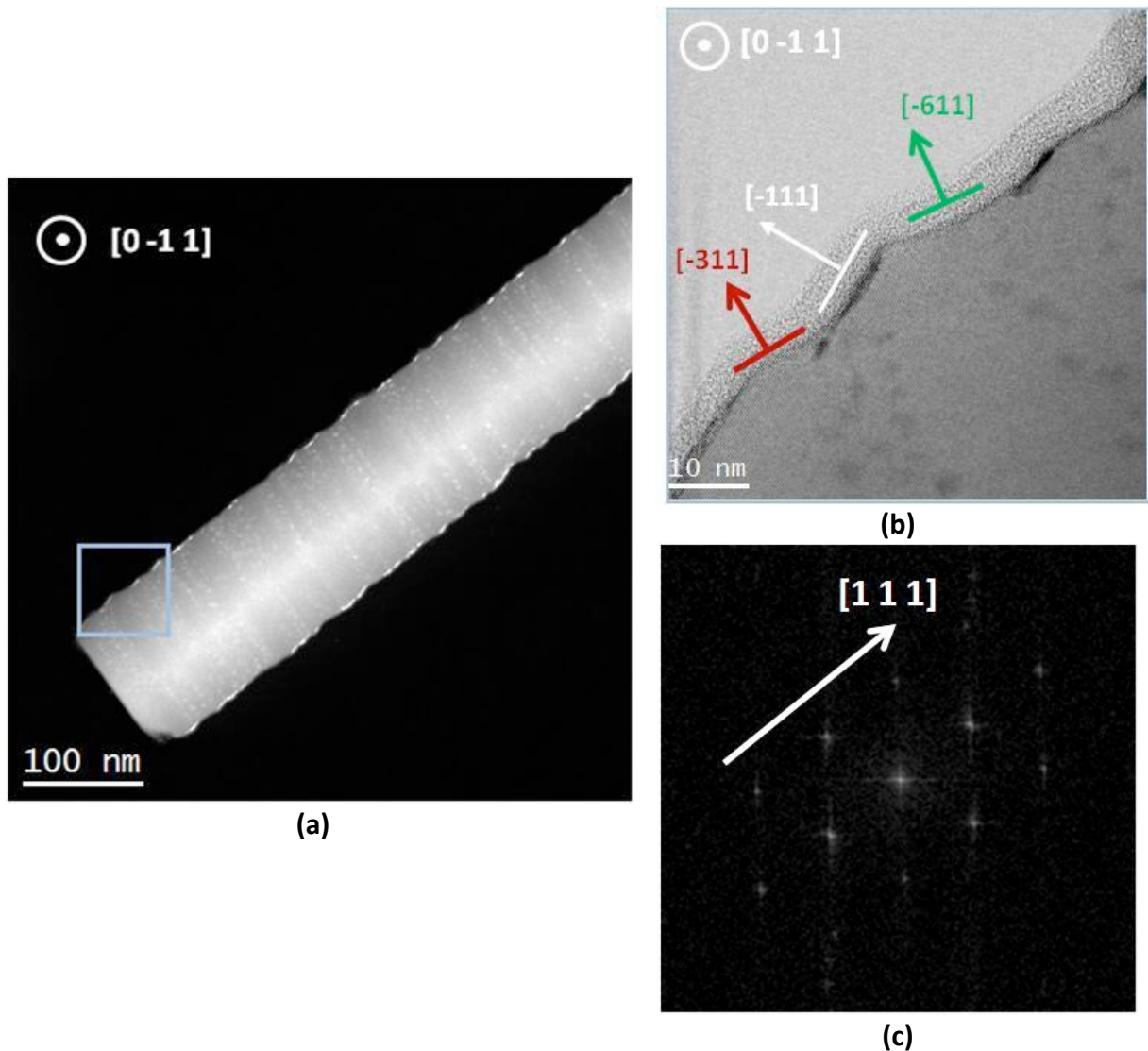


Figure 4.22 : (a) Image HAADF-STEM montrant les facettes ornées de nanoclusters d'or (b) Image STEM en champ clair mettant en évidence l'orientation $[\bar{1}11]$, $[\bar{3}11]$ et $[\bar{6}11]$ des facettes en vue selon l'axe de zone $[0\bar{1}1]$ (c) Transformée de Fourier correspondante.

Les résultats présentés ici sont en contradiction avec ces observations. En effet, en haut du fil, les 3 faces facettées contiennent des facettes « vers le haut » (upward) du type $\{111\}$, on les notera $\{111\}_u$. Dans la partie inférieure, les facettes $\{111\}$ sont orientées « vers le bas » (downward), on les notera $\{111\}_d$.

Notons aussi que les nanoclusters d'or s'ancrent préférentiellement sur les facettes de type $\{111\}$ quelles soient dirigées « vers le haut » ou « vers le bas ». Cette observation est illustrée sur la Figure 4.23 sur laquelle, on voit clairement l'ancrage de l'or sur les facettes de direction $[111]$ orientées « vers le haut » à gauche et « vers le bas » à droite.

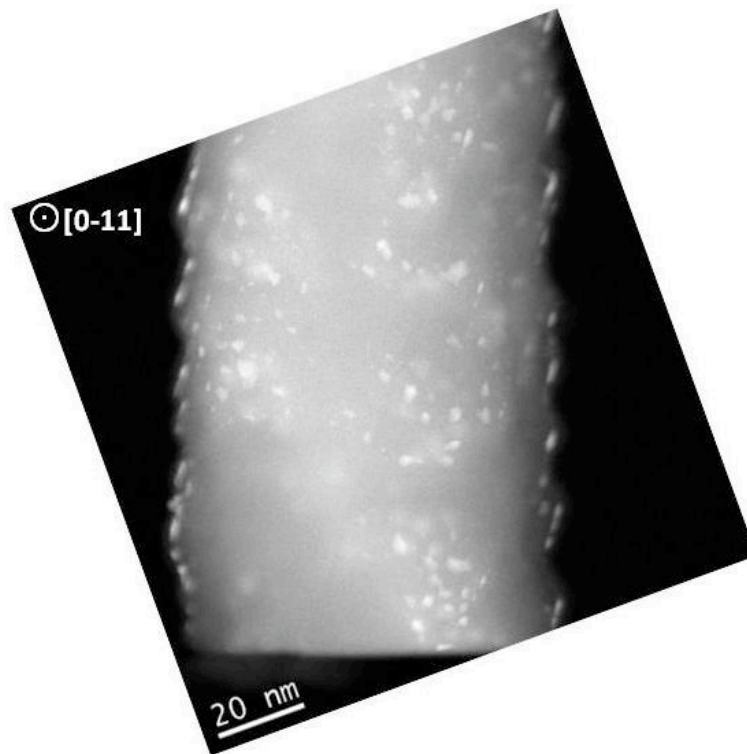


Figure 4.23 : Image HAADF-STEM montrant l'ancrage préférentiel des nanoclusters d'or sur les facettes $\{111\}_u$ et $\{111\}_d$ à la base du nanofil.

4.3.4. Discussion

Dans ce paragraphe, nous allons discuter les observations exposées précédemment. Dans cette discussion, nous proposerons différentes hypothèses consistantes avec nos observations. Nous expliquerons à travers les théories exposées, le facettage, l'ancrage préférentiel des nanoclusters d'or sur les facettes et l'évolution de la section du fil vers un hexagone irrégulier.

Les résultats sur le facettage et l'ancrage des nanoclusters d'or dans nos conditions expérimentales peuvent être résumés comme suit :

- (i) Evolution de la forme du nanofil vers une section hexagonale irrégulière. Des faces larges alternent avec des faces étroites donnant naissance à deux familles de faces. Les faces les moins larges sont les plus facettées.

- (ii) Les nanoclusters d'or sont présents exclusivement sur les facettes $\{111\}$ quand ces dernières existent.
- (iii) Dans la partie supérieure du fil, les facettes $\{111\}$ et les particules d'or sont seulement présentes sur les faces $(11\bar{2})$ $(\bar{1}21)$ $(\bar{2}11)$. Notons que ces faces enrichies d'or sont les faces facettées.
- (iv) En se dirigeant progressivement vers la partie inférieure du nanofil, les nanoclusters d'or sont formés sur les 6 faces $\{112\}$, ce qui augmente la rugosité latérale.

Tout d'abord, il faut noter que l'évolution structurale de la forme du nanofil dépend du temps. En effet, les nanofils ont les mêmes caractéristiques décrites dans la partie supérieure, pour un temps de croissance moins long (de 45 minutes). Leur longueur est de $1,6 \mu\text{m}$. Ils montrent une structure parfaitement dodécagonale avec la présence de l'or sur seulement 3 faces. Il faut aussi distinguer entre la formation initiale des facettes et la formation des facettes due à l'évolution de la forme du fil d'une section dodécagonale à une forme hexagonale.

Les analyses STEM ont montré que le nanofil évolue d'une forme dodécagonale à une forme hexagonale au cours de la croissance. Dans un premier temps, les nanoclusters d'or sont répartis sur les faces appartenant aux plans $(11\bar{2})$ $(\bar{1}21)$ $(\bar{2}11)$. Ensuite, toutes les faces appartenant à la famille de plan $\{11\bar{2}\}$ sont décorées d'or. La Figure 4.24 représente une vue de dessus de la section du nanofil avec un dodécagone inscrit dans un hexagone irrégulier.

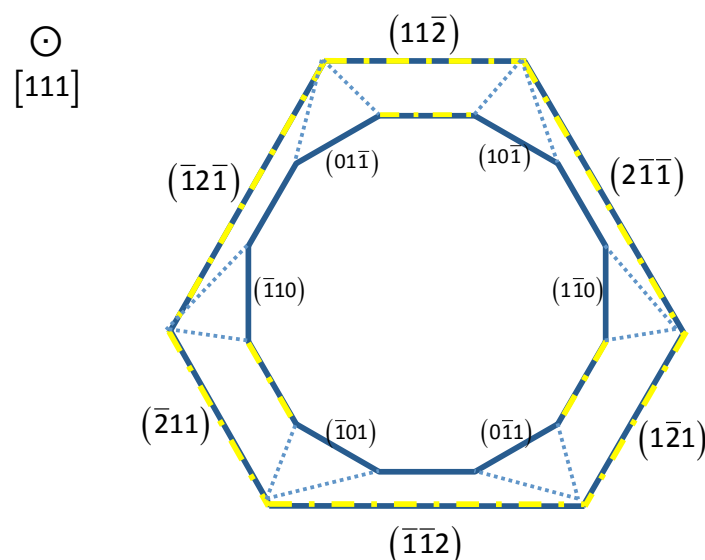


Figure 4.24 : Schéma en vue de dessus de la section d'un nanofil montrant son évolution du dodécagone à l'hexagone

Dans cette partie, nous discuterons les aspects de facettage, le changement morphologique de la section transversale du fil ainsi que la répartition préférentielle de l'or sur certaines faces et facettes.

a. Formation des facettes et ancrage de l'or

Quel que soit le mécanisme impliqué dans la formation des faces et les facettes, la force motrice clé est probablement fournie par la minimisation de l'énergie libre de surface. La formation de faces latérales au détriment d'un nanofil parfaitement cylindrique doit être en conformité avec cet argument.

En regardant la projection stéréographique de la direction $[111]$, il est clair que les plans les plus probables qui soient parallèles à la direction de croissance ne peuvent être que (110) et (112). L'étude théorique, à l'aide de calculs *ab initio*, montre que la structure dodécagonale est la structure la plus stable pour la croissance des nanofils orientés $\langle 111 \rangle$ (Migas, 2009). Malgré quelques petites différences dans le classement des énergies de surface (en fonction de la température ou de la reconstruction de surface), les études expérimentales et théoriques ont souligné l'existence de quatre grandes surfaces stables (111), (113), (110) et (100) (Eaglesham, 1993), (Lu, 2005). A haute température, la surface (111) est la surface de plus faible énergie alors que les faces (112) n'apparaissent pas comme des surfaces de faible énergie. Ces dernières ne sont donc favorables ni d'un point de vue cristallographique, ni d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, pour parvenir à une forme d'équilibre stable, la croissance évolue dans le sens de développement de facettes énergétiquement favorables tels que les plans (113) et (111).

Nous présentons deux mécanismes successifs et complémentaires à la formation des facettes :

1) Nucléation préférentielle des facettes « vers le haut » (upward facets)

Ross *et al.* proposent un modèle thermodynamique basé sur les oscillations mécaniques de la goutte pendant la croissance. Les forces rentrant en jeu avec l'angle de contact entre la goutte et le fil forcent le système à subir des oscillations au cours desquelles les facettes s'élargissent ou rétrécissent par rapport aux faces du fil dans le but de minimiser l'énergie libre du système (Ross, 2005). Bien que ce processus peut expliquer l'alternance des faces sur la surface latérale, il n'explique pas l'existence des facettes et la présence des nanoparticules d'or sur seulement 3 des 6 faces de types $\{112\}$. Ceci indique que le

processus de nucléation diffère entre les deux familles de plans couverts et non-couverts d'or ; $\{11\bar{2}\}_c$ et $\{\bar{1}\bar{1}2\}_{nc}$.

La figure des pôles d'une projection stéréographique le long de la direction de croissance $[111]$ montre une symétrie d'ordre 3. Cette symétrie à 3-axes a été déjà observée dans le cas d'une section hexagonale (den Hertog, 2008) (Xu, 2010) (3 petits et 3 grands côtés). La présence de petites facettes a été également observée sur les parois latérales. Mais, on ne retrouve pas dans la littérature une hypothèse parfaitement adaptées et sans controverse.

En outre, l'identification des flancs de facettes est en désaccord avec les résultats présentés ici. Nous associerons l'observation des facettes à l'emplacement de l'or, et nous proposons une explication pour la symétrie d'ordre 3 dans la localisation de l'or.

D'un point de vue cristallographique, les deux familles de faces $\{11\bar{2}\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ diffèrent aussi dans l'orientation des facettes $\{111\}$.

En haut du fil, nous avons observé que les facettes sont « vers le haut » sur les faces $\{11\bar{2}\}$ comme déjà présumé. Donc les facettes $\{111\}_u$ devraient être formées durant le processus de nucléation. Tandis que les facettes $\{111\}_d$ ne devraient pas être formées préférentiellement en haut du fil. Nous pouvons donc expliquer cette symétrie trigonale observée par un modèle de nucléation basé sur la minimisation de l'énergie d'interface entre la goutte liquide et les facettes (111) .

Il a été déjà démontré que l'interface entre la goutte AuSi et le nanofil est plan de type (111) dont l'énergie de surface est la plus stable thermodynamiquement (Wu, 2004). C'est ce qui peut aussi expliquer que la direction préférentielle de croissance des nanofils est $\langle 111 \rangle$. Le fait que l'interface entre le catalyseur et le nanofil influence la direction de croissance (Madras, 2009), on peut alors supposer qu'elle pourrait jouer un rôle dans la formation des facettes. Une illustration de cette théorie est donnée par la Figure 4.25. Sur le schéma, on peut voir que les facettes $\{111\}_d$ ne peuvent pas être formées parce qu'elles ne constituent pas une interface entre la goutte et le nanofils, contrairement aux facettes $\{111\}_u$. La formation d'une facette « downward » $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ implique un angle de mouillage très augmenté par rapport à l'angle de mouillage moyen, alors que la formation d'une facette « upward » $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ le réduit.

En conséquence, on peut supposer que, tenant compte des considérations énergétiques et des orientations cristallographiques, les facettes « vers le haut » sont formées lors des premiers stades de croissance. Les atomes d'or coalescent pour former des nanoclusters sur

les facettes $\{111\}$. Cette observation inhomogène de la distribution des particules d'or à la circonférence du nanofil permet de justifier le profil asymétrique de la concentration d'or reporté par Putnam *et al.* (Putnam, 2007).

Néanmoins, cette explication reste une hypothèse qui n'explique pas la morphologie de la base du fil ainsi que la distribution des nanoclusters d'or à cet endroit.

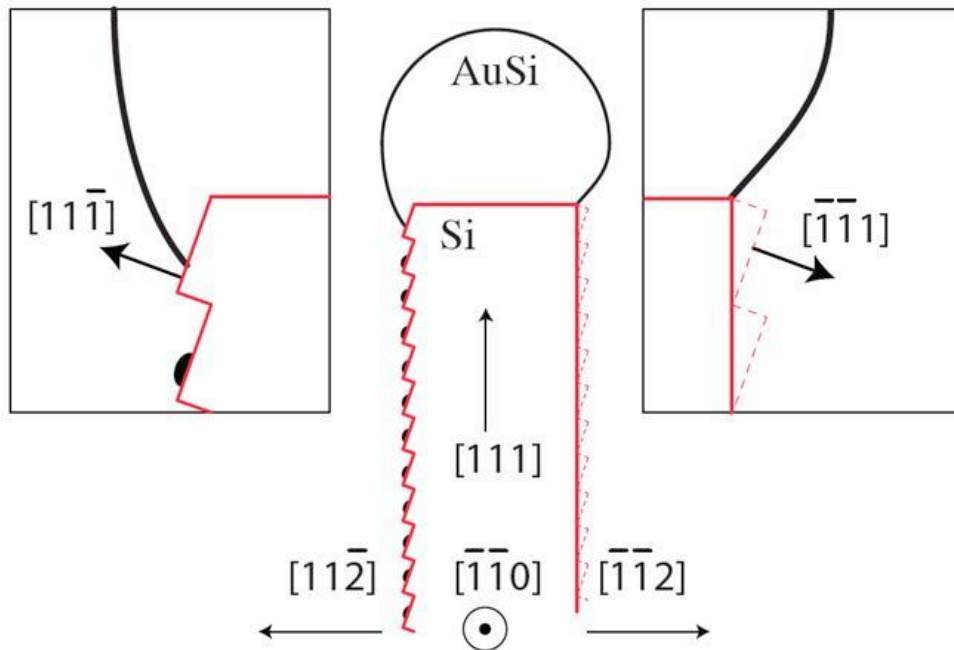


Figure 4.25 : Schéma illustrant la direction et la localisation des facettes. L'interface entre le nanofil et la goutte est suivant la direction

2) Reconstruction de surface induite par l'or

La reconstruction de surface est due à un équilibre énergétique entre deux facteurs en compétition ; la réduction de la densité de liaisons pendantes et la minimisation des contraintes surfaciques. Ceci conduit généralement à un processus de minimisation locale de l'énergie de surface. Les facettes en dents de scie, avec des plans stables, ont été observées sur des surfaces reconstruites (112) (Baski, 1997). Les facettes (111) ont l'énergie la plus faible. En outre, la présence de contaminants de surface peut réduire le nombre de liaisons pendantes et améliorer la reconstruction de surface. Il est donc évident que la formation des facettes le long du fil est liée à la présence des nanoclusters d'or en surface. L'adsorption d'atomes d'or est susceptible d'induire un réarrangement atomique de la surface et peut considérablement réduire l'énergie de surface (Minoda, 1999).

D'après Wiethoff *et al.*, la surface (112) peut se transformer en une surface facettée avec en particulier des facettes (111) riches en or et des facettes (113) appauvries en or. Il en résulte

un abaissement de l'énergie du à la formation d'une interface Au/Si stable sur les plans (111) (Wiethoff, 2008). Nous pensons que ce mécanisme est responsable de la formation des facettes « vers le bas » qui apparaissent avec le temps et ainsi la formation des clusters d'or. Nos observations mènent à la conclusion que les deux mécanismes peuvent être à l'origine de la formation des facettes {111} : (i) dans un premier temps les facettes « vers le haut » du type $\{11\bar{1}\}_u$ se forment durant le processus de stabilisation de la croissance de la structure 1D à l'égard de considération énergétique, (ii) dans un deuxième temps les facettes « vers le bas » du type $\{\bar{1}\bar{1}1\}_d$ sont formées par reconstruction de surface sur les faces $\{\bar{1}\bar{1}2\}_{nc}$. Notons que dans les deux cas, l'hauteur et la largeur des facettes (traduites par la rugosité de surface) augmentent en fonction du temps de croissance.

b. Evolution de la forme de la section transverse du nanofil

La reconstruction induite par la présence de l'or peut provoquer ou faciliter le facetage. Cependant ce mécanisme est-il capable d'expliquer l'évolution de la section du nanofil depuis un dodécagone régulier vers un hexagone irrégulier ?

Nous avons montré que cette évolution de la forme dépend du temps. Nous avons essayé de déterminer lequel entre la cinétique de croissance et les effets de reconstruction de surface est le facteur responsable du changement de la section du nanofil d'un dodécagone vers un hexagone irrégulier. Pour cela, une croissance des nanofils a été réalisée pendant 45 minutes suivie d'un recuit pendant 45 minutes sous ultra vide à la température de croissance à savoir 500°C.

Les analyses STEM montrent que les nanoclusters d'or décorent alors toute la circonférence du fil et non seulement 3 faces. En revanche, la section du nanofil est restée plutôt dodécagonale que hexagonale. Aucune modification de la forme due au recuit n'a été notée. Ceci montre que ce n'est pas la reconstruction de surface due à la migration de l'or qui est responsable du changement de la section du nanofil.

Par ailleurs, la durée de croissance et ainsi le temps d'exposition au silane jouent un rôle important dans le changement morphologique des nanofils. Donc, ceci peut-être dû à une croissance latérale sur les faces du nanofil.

Nous avons observé que le diamètre du nanofil augmente de 15 nm entre le haut et le bas durant 90 minutes de croissance. Dans les mêmes conditions de croissance UHV-CVD (500°C et $6,66 \cdot 10^{-2}$ mbar), la vitesse de croissance du Si en couche mince dans la direction $\langle 001 \rangle$ est de 0,1 nm/min.

Dans la littérature, la plus grande vitesse de croissance est observée sur la surface (001). Cependant, cette vitesse est diminuée de 30% pour une surface du type (011) (Hartmann, 2006). Donc, l'augmentation du diamètre des nanofils de 0,11 nm/min peut être expliquée par la croissance latérale du silicium sur les parois du nanofil.

L'effet d'évasure peut être relié à la diffusion de l'or sur la surface du fil et la diminution du rayon de la goutte. Nous avons estimé la densité des nanoclusters d'or à 1% de la surface latérale. Dans l'hypothèse d'une épaisseur du nanocluster de deux monocouches, la diminution du diamètre de la goutte va être au moins de 0,4%. Ceci engendrera une variation de la section transverse du fil de 0,8%. La comparaison de cette valeur à celle de variation de la croissance radiale permet de conclure que la faible évolution du diamètre n'explique pas l'effet d'évasure du nanofil.

Dans notre cas, la croissance radiale peut expliquer la rugosité des facettes en accord avec ce qui a été observé récemment dans la littérature (Oehler, 2010). Les auteurs ont étudié l'influence de la passivation de surface sur la formation des facettes. Ils montrent que la passivation bloque le facettage même en présence de nanoclusters d'or le long du fil.

Par ailleurs, il faut aussi tenir compte de la variation de la vitesse de croissance des différentes facettes. En théorie de croissance cristalline, les facettes avec une grande vitesse de croissance disparaissent en laissant la place aux facettes de faible vitesse.

Les facettes larges ($\bar{1}\bar{1}2$) devraient alors avoir une faible vitesse de croissance par rapport aux facettes étroites ($11\bar{2}$). Ceci va dans le même sens que pour la reconstruction de surface 7x7 du Si(111) où la croissance latérale selon la direction $[11\bar{2}]$ est plus rapide que selon la $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Comme le montre la Figure 4.24, les faces appartenant à la famille de plans {011} disparaissent et la section du nanofil se transforme d'un dodécagone à un hexagone. Ce processus de disparition des faces de plus haute vitesse de croissance est souvent observé dans les expériences d'épitaxie sélective de cristaux (Hirayama, 1993), (Pribat, 2009).

La croissance radiale peut raisonnablement expliquer l'évolution de la forme des nanofils. La grande vitesse de croissance des faces de types {011} devant les faces ($\bar{1}\bar{1}2$) ou ($11\bar{2}$) explique la disparition des premières au profit des dernières. Dans le même sens des idées, la forme irrégulière de l'hexagone est elle aussi reliée à la différence entre les vitesses de croissance. Les faces larges ($\bar{1}\bar{1}2$) devraient avoir une vitesse plus faible que celles des faces étroites ($11\bar{2}$). Cette différence peut être simplement expliquée par un effet

catalytique qui fait que la vitesse de croissance serait plus grande sur les faces couvertes d'or. Cette augmentation de la croissance peut aussi être associée à une rugosité élevée des faces couvertes de nanoclusters d'or impliquant une plus grande densité de liaisons pendantes. Indépendamment de l'origine de ce phénomène, les faces couvertes d'or croissent le plus rapidement. Donc, pour un temps de croissance plus long, la section du nanofil tend vers un triangle. Néanmoins, cette évolution est modérée par l'expansion des facettes sur les parois ($\bar{1}\bar{1}2$).

Par rapport aux théories proposées qui sont en accord avec nos observations et la littérature, nous proposons le scénario suivant pour expliquer la présence des facettes sur les parois, la présence de l'or sur les facettes (111) ainsi que l'évolution de la forme du fil. Quatre principaux mécanismes peuvent être distingués :

- (1) La construction dodécagonale (hexagone tronqué) de la section due à des critères cristallographiques. Notons que la présence de l'or sur 3 faces est en conformité avec la symétrie trigonale de la structure.
- (2) Le facettage des parois et la formation des nanoclusters d'or sur les facettes (111) sont induits par la minimisation de l'énergie de surface. La structure en dents de scie apparaît comme une conséquence à la formation d'une interface énergétiquement favorable à l'interface AuSi/Si. Quant aux facettes (111), elles peuvent être formées ultérieurement sur les faces plates à cause de la reconstruction de surface régie par la minimisation de l'énergie et déclenchée par la présence d'or.
- (3) La formation des nanoclusters d'or sur les facettes (111) par un mûrissement d'Oswald.
- (4) L'évolution de la section vers un hexagone irrégulier (triangle tronqué) est attribuée à une croissance radiale.

En conclusion, la formation des facettes arrive comme une conséquence à l'anisotropie cristalline de l'interface entre la goutte d'or et le nanofil. Nos résultats montrent que la distribution de l'or sur les parois est associée à un facettage en dents de scie. Les nanoclusters d'or nucléent préférentiellement sur les facettes {111}. Le changement morphologique pendant la croissance dépend du temps de dépôt. L'évolution de la section du nanofil a été expliquée par la croissance latérale sur les parois. On a distingué deux familles de faces parallèles avec deux vitesses de croissance différentes.

4.4. Localisation des nanofils dans des ouvertures Si(111) sur substrat Si(001)

Les circuits microélectroniques sont de plus en plus complexes en vu d'intégrer de nouvelles fonctionnalités. Dans ce cadre, les nanofils semi-conducteurs définis comme des structures unidimensionnelles avec des propriétés physiques originales pourraient être exploités après leur intégration dans des dispositifs électroniques. Leur intégration nécessite qu'ils soient parfaitement localisés. Or, les nanofils élaborés à partir des gouttelettes d'or auto-assemblées sont répartis de manière relativement aléatoire. Dans cette partie, nous proposons d'utiliser une méthode basée sur le procédé LOCOS (LOCAl Oxidation of Silicon) pour localiser les nanofils. Cette méthode, appelée nano-LELOX (lateralepitaxy on local oxide), a été développée pour la croissance latérale de Ge sur silice à partir des sites de nucléation de taille nanométrique (Cammilleri, 2009). La Figure 4.26 donne une illustration du procédé breveté. Les étapes technologiques consistent à déposer une couche de nitrure sur un échantillon de Si par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Puis, un masque dur de nitrure est réalisée par lithographie DUV (Deep Ultra Violet). Une couche d'oxyde de silicium est ensuite obtenue à travers le masque de nitrure par oxydation thermique. La couche d'oxyde de silicium est par la suite gravée partiellement dans une solution d'acide fluorhydrique, afin de créer des germes en Si pour la croissance latérale du Ge. La croissance de Ge est enfin réalisée par UHV-CVD. En fonction des conditions de croissance et des motifs réalisés, la coalescence des cristaux de Ge est possible.

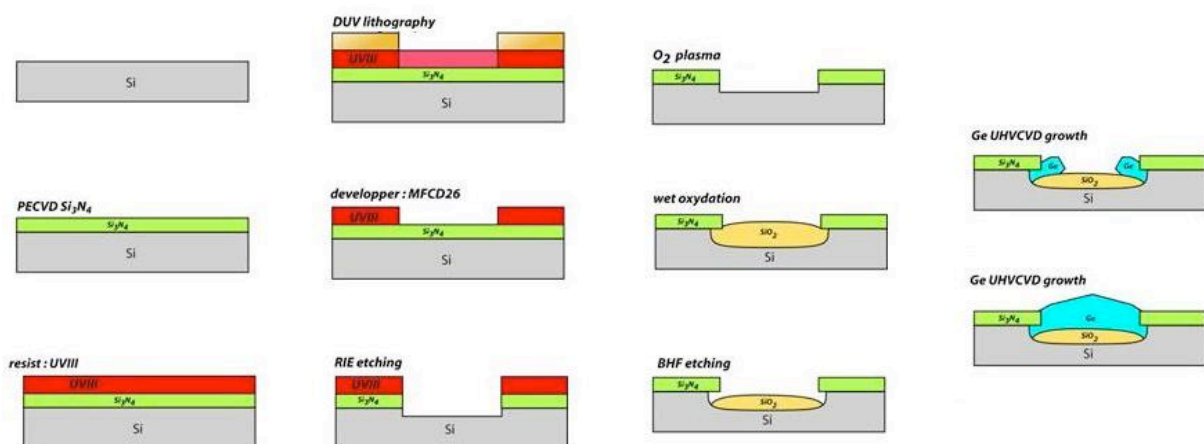


Figure 4.26 : Procédé technologique pour la formation d'ouvertures de taille nanométrique à partir du procédé LOCOS (Bouchier, 2009) .

4.4.1. Procédé technologique

L'approche suivie est combinée entre top-down pour la localisation des gouttes et bottom-up pour la croissance des nanofils. Elle est basée sur le procédé LOCOS qui comme son nom l'indique, consiste en l'oxydation locale de Si.

Le procédé LOCOS est généralement utilisé pour l'isolation électrique dans les transistors MOSFET. Il consiste à utiliser un masque de nitrure de silicium pour empêcher la diffusion de l'oxygène pendant l'oxydation thermique du silicium à haute température. Le nitrure empêchera l'oxydation du silicium en dehors des ouvertures.

Les substrats utilisés sont du Si(001) type p de résistivité 0,5- 3,0 Ω .cm.

Nettoyage chimique : Le nettoyage que nous avons utilisé est inspiré du nettoyage Shiraki. Nous avons procédé à un nettoyage comme décrit au tableau 3.1.

Dépôt du nitrure et de l'oxyde de silicium par PECVD : Le nitrure (Si_3N_4) sert essentiellement de couche de masquage pour l'oxydation du silicium. En effet, le nitrure constitue une barrière de diffusion pour les éléments oxydants tels que l'oxygène. L'utilisation d'une telle couche permet d'effectuer, après lithographie et gravure, des oxydations sélectives sur le substrat. Tandis que, la silice (SiO_2) sert pour lifter les gouttes d'or. Dans notre cas, on dépose une couche de nitrure (~50nm) et une couche de silice (~250nm).

Lithographie optique : Dans cette étape, une résine photosensible est utilisée pour créer des lignes à travers un masque après projection au rayonnement UV. La résine utilisée est du type UV3 et permet d'atteindre des motifs de 300nm de large.

Gravure RIE : C'est une gravure sèche à travers le masque précédemment obtenu. Un réacteur RIE génère un plasma qui va graver la surface de façon chimique ou physique en fonction de la fréquence et de la pression de travail. A l'issue de cette étape, nous obtenons un masque avec des lignes d'environ 1 μm de largeur selon la direction $\langle 110 \rangle$. La Figure 4.27 représente une coupe transverse des lignes de nitrure et de la silice après une gravure RIE.

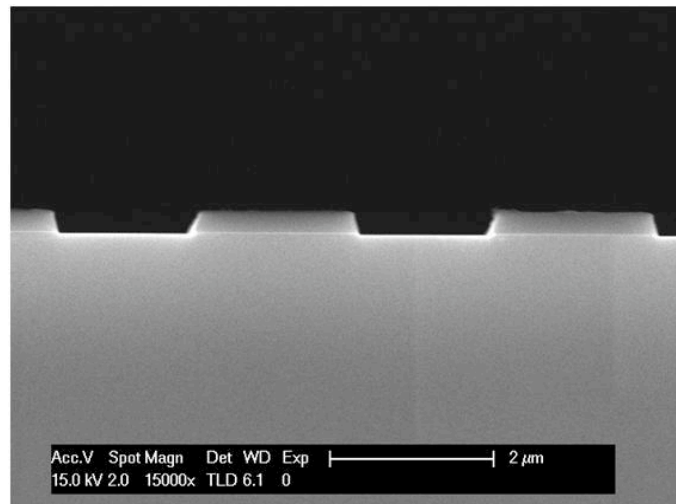


Figure 4.27 : Image MEB en coupe transverse de lignes de Si_3N_4 et SiO_2 après gravure RIE

Oxydation : Elle se fait dans des fours à des températures allant jusqu'à 1250°C . L'oxydation se fait sous un flux de vapeur d'eau, ce qui la qualifierait d'humide. Elle peut être sèche. Si on cherche à faire une croissance d'oxyde d'épaisseur d , il faudra consommer $0,44d$ d'épaisseur de silicium. L'oxydation humide est réalisée à 1050°C permettant d'obtenir une épaisseur de 300nm de SiO_2 . À cette température, l'interface entre l'oxyde et le silicium présente des facettes du type $\{\bar{1}11\}$ et $\{111\}$ (Okihara, 1995). La structure formée est connue sous le nom de bec d'oiseau, en d'autres termes, l'oxyde migre en dessous du nitrure. La structure obtenue après oxydation est illustrée par la Figure 4.28.

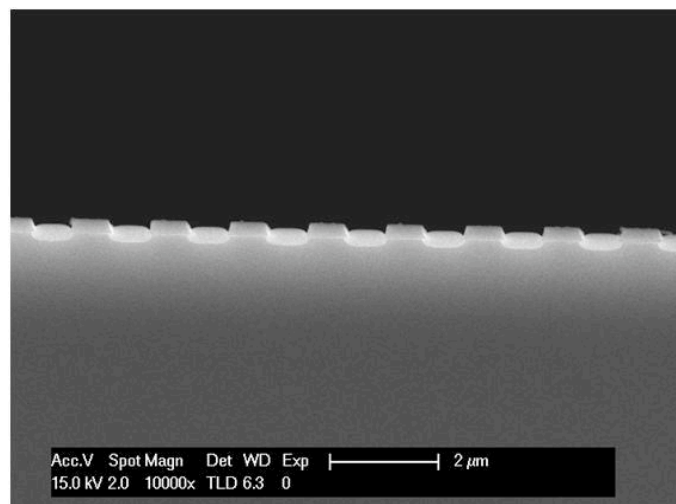


Figure 4.28 : Image MEB en coupe transverse d'un échantillon après oxydation locale du Si

Gravure HF : Elle se fait dans une solution d'HF diluée à 5% dans l'eau désionisée. En contrôlant la vitesse de gravure de la silice, estimée à 0,4 nm/min, on révèle des facettes {111} du Si avec une largeur d'ouverture de 100 nm entre le nitrure et la silice entre le nitrure et la silice.

Évaporation Au et recuit : Au cours de cette étape, on dépose environ 7 nm d'Or à une pression de 10^{-7} mbar et à température ambiante. Ensuite, on procède à un recuit rapide sous un flux d'azote pendant 10 minutes. Le recuit permet le démouillage de l'or et ainsi la formation de gouttes Au. Les gouttes obtenues font en moyenne 80 nm de diamètre. La Figure 4.29 montre une vue de dessus avec les gouttes d'or sur tout le substrat. On remarque la localisation des plus grosses gouttes dans les ouvertures Si(111).

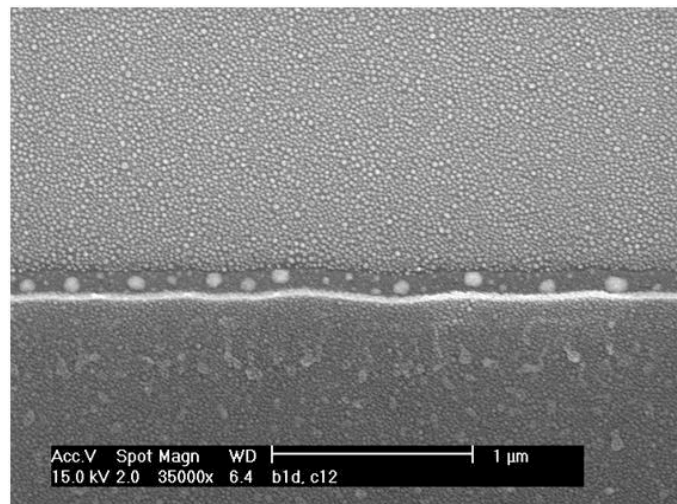


Figure 4.29 : Image MEB en vue de dessus montrant les gouttes d'or formées après démouillage de 5nm sur une structure LOCOS

Lift off : Cette étape permet d'enlever la silice à travers laquelle l'or sera lifté et d'obtenir les gouttes d'or seulement dans les ouvertures Si(111).

Les étapes technologiques qui résument le procédé utilisé sont présentées dans la Figure 4.30. La première consiste à nettoyer le substrat Si(111) (Figure 4.30-a). La deuxième s'agit d'un dépôt PECVD d'une couche de nitrure et d'une couche d'oxyde (Figure 4.30-b). Au cours de l'étape suivante une lithographie optique (Figure 4.30-c) suivie d'une gravure RIE (Figure 4.30-d) permet de créer un masque de lignes. Ensuite, le silicium est oxydé localement (Figure 4.30-e). La gravure HF libère des facettes Si(111) (Figure 4.30-f).

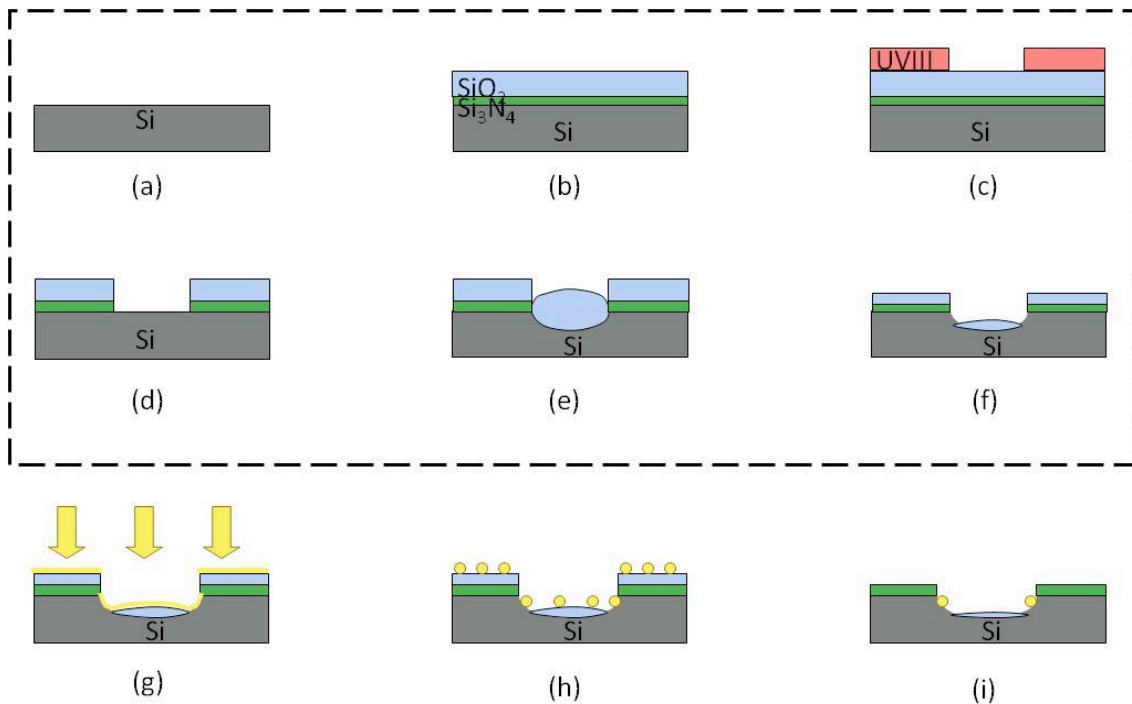


Figure 4.30 : Procédé technologique avec les différentes étapes du procédé de localisation des gouttes Au sur Si(111) à partir d'un substrat Si(001) ; (a) nettoyage, (b) dépôt PECVD, (c) lithographie optique, (d) gravure RIE, (e) oxydation locale du Si, (f) gravure HF, (g) évaporation de l'or, (h) formation des gouttes par démouillage, (i) lift-off de l'or en dehors des ouvertures Si(111).

A la fin de ces étapes, l'échantillon est nettoyé dans un bain $[H_2SO_4 : H_2O_2] = [1 : 1]$ pendant 10 minutes puis il est rincé à l'eau.

4.4.2. Croissance des nanofils

Le diamètre des nanofils de structure 1D, catalysé par un métal, auto-assemblés est déterminé par les conditions de croissance et de nucléation.

Ces gouttes ainsi localisées ont été exposées à un précurseur gazeux du silicium, le silane. Les particules métalliques accélèrent localement la réaction de façon à ce que les atomes de Si s'incorporent dans la particule. Les atomes diffusent à l'intérieur de la goutte et précipitent à l'interface entre la particule et le substrat. Au fur et à mesure que le Si précipite, la goutte est poussée loin du substrat formant un nanofil de Si avec un diamètre similaire à celui de la goutte.

La croissance a été réalisée en UHV-CVD sur des gouttes qui font environ 100 nm de diamètre à une température de 500°C et $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Une image MEB en vue inclinée est donnée par la Figure 4.31.

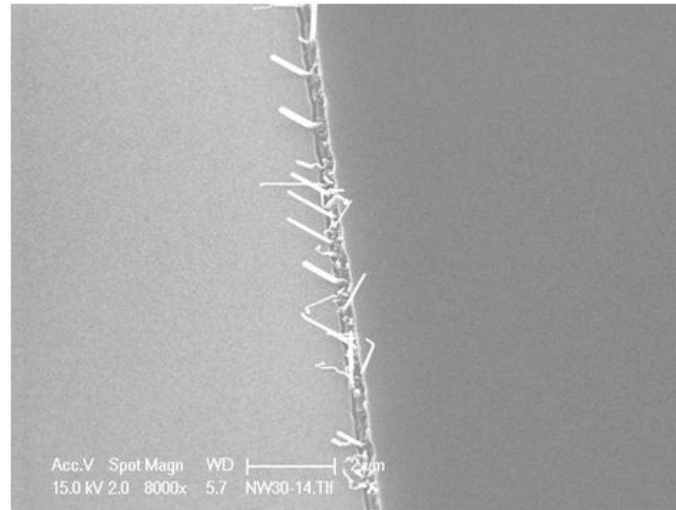


Figure 4.31 : Image MEB en vue tiltée d'une croissance de nanofils de Si sur les facettes Si(111)

L'analyse des images MEB montre que les nanofils poussent selon la direction $\langle 111 \rangle$. Ce résultat est attendu, parce que comme vu précédemment les nanofils de diamètre supérieur à 80 nm croissent selon la direction $\langle 111 \rangle$.

En fonction de la nature du catalyseur et des conditions de croissance, la goutte demeure au sommet du nanofil avec une petite partie qui diffuse à l'intérieur et à la surface du nanofil. Afin d'utiliser les nanofils, certaines techniques nécessitent de les détacher du substrat pour ensuite les localiser et les connecter à des électrodes.

Le procédé présenté précédemment offre la possibilité de combiner des structures nanoélectroniques avec l'électronique conventionnelle.

Quand la connexion est faite durant la croissance, l'avantage est la combinaison entre l'approche « bottom-up » pour la fabrication des nanostructures et l'approche « top-down » pour la formation des électrodes de connexion en utilisant la lithographie optique conventionnelle. Cette méthode offre la possibilité de fabriquer des dispositifs électroniques peu coûteux et sans l'utilisation de la lithographie électronique lente et à petite échelle.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude sur la croissance des nanofils de silicium catalysés par l'or et élaborés en UHV-CVD avec le silane pur comme gaz précurseur. Nous avons ensuite déterminé un diamètre critique de changement de directions pour les nanofils de silicium à partir de gouttes organisées sur un réseau de marches.

Nous nous sommes aussi penchés sur les aspects morphologiques de facettage, d'évolution de la section et d'ancrage préférentiel de l'or sur certaines faces et facettes à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

Enfin, nous avons présenté un procédé original de localisation des nanofils à l'aide d'une approche combiné top-down pour localiser les gouttes catalytiques et bottom-up pour la croissance des nanofils.

Chapitre 5

Croissance des nanofils de germanium

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux nanofils de germanium. En effet, l'intérêt porté au germanium provient du fait qu'il a une grande mobilité des porteurs et un rayon de Bohr (de 11 nm) plus large que celui du silicium (de 4,3 nm) (Lauhon, 2002). Les effets de confinement quantiques sont d'autant plus importants que le rayon des nanostructures est plus petit que le rayon de Bohr. Donc, ces effets sont atteints pour un diamètre de nanofil plus grand pour le germanium que pour le silicium. Par ailleurs, le germanium est un matériau compatible en intégration avec la technologie basée sur le silicium. Tout ceci fait que le germanium est intéressant pour différentes applications telles que la microélectronique, l'optoélectronique et la spintronique (sous forme dopée).

Le silicium et le germanium présentent des similitudes structurales en cristallographie et en électronique. Le désaccord de maille est de 4,2%. L'intérêt dans l'utilisation des nanofils de germanium sur substrat de silicium est de s'affranchir du problème d'épaisseur critique pour des matériaux présentant un désaccord de maille.

Dans le cadre de la croissance VLS de nanofils via un catalyseur d'or, des études théoriques ont montré que le diamètre critique au dessus duquel il y a émission de dislocation est inversement proportionnel au désaccord de maille. La Figure 5.1 montre la variation expérimentale du diamètre critique en fonction du désaccord de maille pour différents matériaux. La valeur théorique pour les nanofils de Ge sur un substrat de Si est de 33 nm (Figure 5.1-a) (Ertekin, 2005). Or, comme le désaccord de maille entre InP et GaAs (3,8%) est à peu près le même qu'entre Si et Ge (4,2%), on peut alors supposer que les diamètres critiques sont proches dans les deux cas. Dans le cas de croissance de nanofils InP sur un substrat de GaAs, Chuang *et al.* montrent que, le diamètre critique expérimental à partir duquel des dislocations sont émises est de 90 nm. Alors qu'ils trouvent théoriquement un diamètre nettement plus bas de 35 nm (Figure 5.1-b) (Chuang, 2007). On peut donc supposer que pour les diamètres inférieurs à 90 nm, le nanofil de Ge croît en mode relaxé, sans émission de dislocation sur un substrat de Si.

Les nanofils de germanium offrent la possibilité de réaliser des croissances à plus basse température que pour le silicium car la température de décomposition des gaz précurseurs pour le germanium est plus basse que celle des gaz précurseurs du silicium.

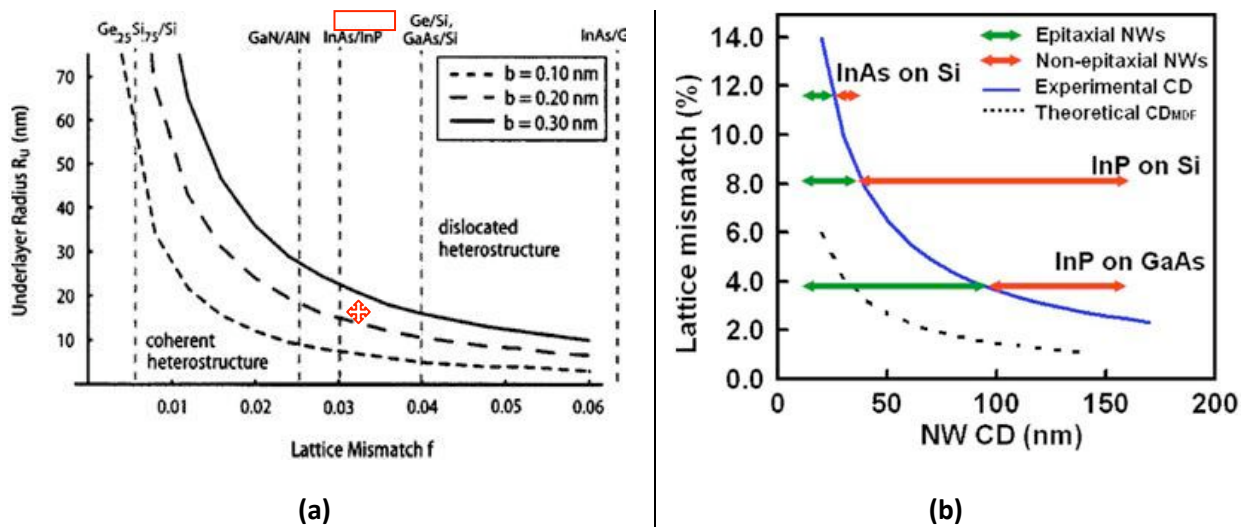


Figure 5.1 : Variation théorique et expérimentale du diamètre critique en fonction du désaccord de maille mettant en évidence : (a) en fonction de la valeur du vecteur de Burger avec l'association de quelques systèmes communément étudiés (Ertekin, 2005), (b) la limite entre les régions où la croissance des nanofils se fait en accord avec le substrat et les régions où elle ne l'est pas (Chuang, 2007).

Dans le présent chapitre, nous débuterons par une étude préliminaire sur la croissance de nanofils de germanium à l'aide du germane (GeH_4) dont nous montrons la limite d'utilisation dans nos conditions d'expérience et la nécessité de changer de gaz précurseur. Nous étudierons ensuite les effets de pression et de température sur la cinétique de croissance à l'aide du digermane (Ge_2H_6) sur un substrat de silicium. Enfin, nous présentons une étude sur la cinétique de croissance des nanofils en fonction du diamètre sur un substrat de germanium. Les résultats obtenus sont corrélés à un modèle basé sur l'effet Gibbs-Thomson avec lequel nous déterminons un diamètre critique pour la croissance de nos fils.

Notons que les croissances ont été réalisées en fonction de la disponibilité du matériel qui s'est offert à nous. A titre d'exemple, l'étude de la croissance des nanofils de Ge à l'aide de GeH_4 a été réalisée à l'aide de gouttes obtenues par démouillage à l'évaporateur Plassys et celles auto-organisées par step-bunching en épitaxie par jet moléculaire. L'étude en germane avec des gouttes obtenues par l'évaporateur DENTON n'a pas été réalisée faute de temps.

5.1. Croissance des nanofils de germanium à partir du germane (GeH_4)

Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance des nanofils de germanium à partir du **germane** comme gaz précurseur. Dans un premier temps, nous exposons les résultats des croissances sur des substrats de silicium à partir de gouttes obtenues par démouillage d'un film mince d'or et à partir de gouttes auto-organisées obtenues par épitaxie par jet moléculaire. Nous montrons ensuite la nécessité de changer de gaz précurseur.

5.1.1. Etude préliminaire et problèmes rencontrés

Similairement à l'utilisation du silane comme gaz précurseur pour la croissance des nanofils de Si, le germane a été utilisé en un premier temps pour la croissance des nanofils de Ge. Le germane est bien connu et utilisé dans l'industrie électronique comme gaz précurseur dans la croissance des couches minces (Dumin, 1971). Au sein de notre équipe, ce gaz sert à la fabrication des boîtes quantiques de Ge (Yam, 2004), à la croissance de couches minces de germanium sur silicium (Halbwax, 2004) et à l'épitaxie latérale de germanium sur silice (Cammilleri, 2008).

a. Croissance de nanofils de Ge à partir de gouttes obtenues avec l'évaporateur Plassys

Dans un premier temps, les croissances ont été réalisées sur des substrats de silicium. Les gouttes qui ont servi à la croissance (Figure 5.2), ont été obtenues à partir du démouillage de 2 nm d'Or sous ultravide (10^{-9} mbar) pendant 10 minutes à 600°C . La couche d'or a été déposée sous un vide moyen à l'évaporateur (PLASSYS). L'image de gauche représente des nanofils dont la croissance a été réalisée sur un substrat Si(001) tandis que sur l'image de droite sur un substrat Si(111). Les durées de dépôt sont de 2h45 et 1h20 respectivement. Ce qui correspond à des vitesses de croissance de 1,2 nm/min et de 3,5 nm/min.

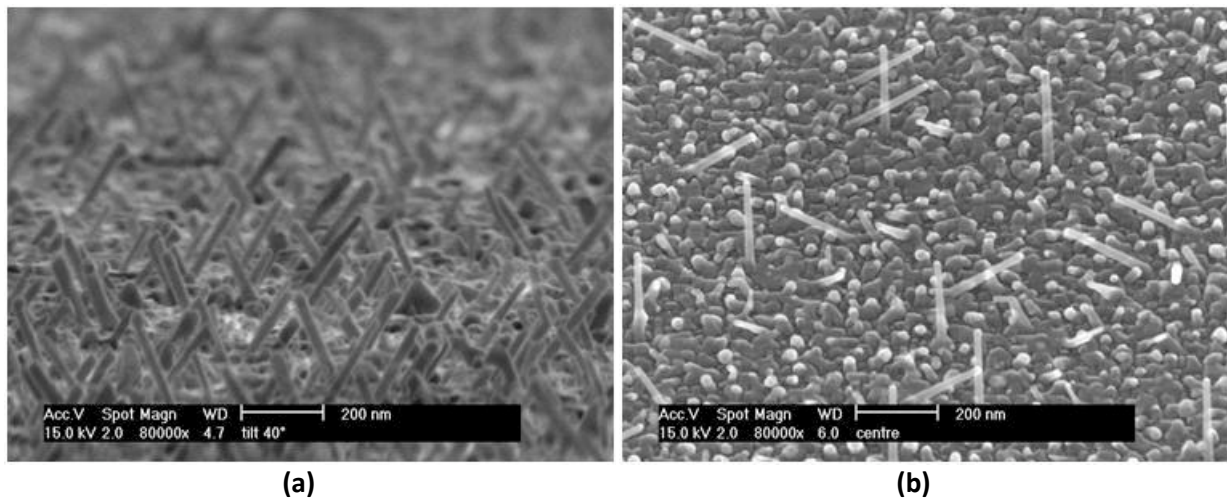


Figure 5.2: Images MEB de nanofils de Ge à partir de GeH_4 (a) sur Si(001) pendant 2h45 à 325°C et 4.10^{-3} mbar (b) sur Si(111) pendant 1h20 à 340°C et $6,66.10^{-3} \text{ mbar}$ de pression partielle.

Sur un substrat Si(111) les nanofils poussent selon les 4 directions équivalentes $\langle 111 \rangle$ à savoir celle qui est perpendiculaire au substrat et les trois autres inclinées à $70,5^\circ$ par rapport à la normale à la surface (**Figure 5.3-a**). Et, sur le substrat Si(001), les 4 directions $\langle 111 \rangle$ sont à $54,74^\circ$ par rapport à la normale au substrat (**Figure 5.3-b**).

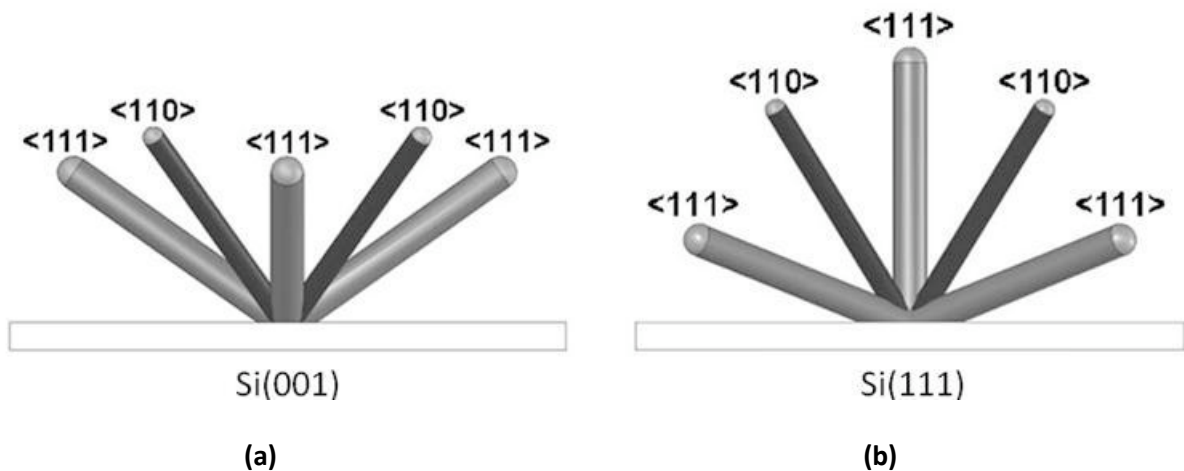


Figure 5.3 : Images en cross-section des directions de croissance $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (a) sur un substrat Si(001), (b) sur un substrat Si(111) (Jagannathan, 2006).

Nous observons également l'existence d'une sorte de croissance latérale en surface à partir des gouttes d'or (Figure 5.2-b). La formation de cette couche de Ge en surface semble empêcher la croissance des nanofils. L'interprétation du mécanisme de cette croissance n'est pas aisée. D'une part, on peut considérer l'état d'interface entre l'or et le substrat. L'or est bien connu pour être une mauvaise barrière pour l'oxydation (Cros, 1981). Même si nous avons fait un recuit à 600°C pour désoxyder l'interface Au/Si, il se peut que la surface de silicium ne soit pas suffisamment propre et lisse pour une croissance de nanofils de Ge.

Le fait que la goutte ne soit pas en contact direct avec le substrat pourrait engendrer une croissance de serpentins ou encore d'amas à partir des gouttes. D'autre part, il est aussi intéressant de comparer cette situation à celle observée en croissance pleine plaque sans catalyseur. Il a été démontré dans la thèse de M. Halbwax, une vitesse de 0,61nm/min pour une homoépitaxie de Ge à 330°C sous une pression de $2,4 \cdot 10^{-3}$ mbar (Halbwax, 2004). Dans nos conditions de croissance (340°C et $6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar), la vitesse de croissance serait supérieure à 0,61 nm, ce qui représente une épaisseur supérieure à 49 nm pour 1h20 de croissance. Si on considère tout le contour des gouttes, cela fait des amas d'environ 130 nm. Ceci est plutôt en accord avec les amas que l'on observe autour des gouttes initiales.

Les résultats obtenus à l'aide d'une croissance en une **seule étape** (one-step growth) n'étant pas concluant, nous avons essayé de faire autrement. En regardant dans la littérature, les nanofils de Ge à partir de GeH_4 , ont été obtenus à partir de croissance faite en **2 étapes** (two-step growth) où la température change (Adhikari, 2007). Nous avons donc essayé de reproduire ce mode opératoire. L'élaboration des nanofils s'est donc faite en 2 étapes ; une première étape qui dure 5 minutes à une température de 400°C servant à l'enrichissement de la goutte et une deuxième étape de 55 minutes à 340°C au cours de laquelle la croissance a lieu. Les gouttes catalytiques, utilisées pour cette étude, ont été obtenues par démouillage sous ultravide d'une couche d'or de 1 nm pendant 5 minutes à 700°C sur un substrat Si(111). Le diamètre moyen des gouttes est de 20 nm.

La Figure 5.4 représente deux croissances faites à des pressions partielles différentes, (a) $6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar et (b) $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar. Sur les deux images, on remarque que la croissance ne démarre pas sur toutes les gouttes. Même en multipliant la pression par un facteur deux, les nanofils sont toujours aussi peu nombreux. Mais contrairement à la croissance en une seule étape, nous n'observons pas ici de croissance latérale à la surface du substrat. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pourquoi la croissance des nanofils ne démarre pas. On peut remarquer que le diamètre des nanofils est 2 fois supérieur à celui des gouttes d'or. Ceci montre l'existence de croissance latérale sur les parois des nanofils.

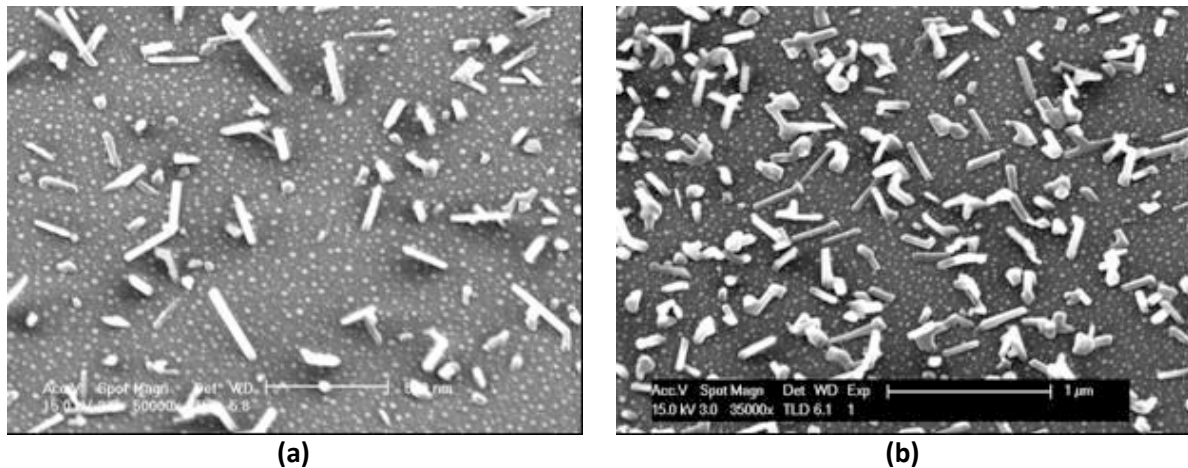


Figure 5.4 : Images MEB de nanofils de Ge d'une croissance de 5min à 400°C puis 55 min à 340°C sous une pression partielle de GeH_4 : (a) $6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar, (b) $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar

b. Croissance de nanofils de Ge à partir de gouttes auto-organisées obtenues par épitaxie par jet moléculaire

Dans ce paragraphe, nous exposerons des résultats de croissance de nanofils de germanium à partir du germane comme gaz précurseur et de gouttes d'or auto-organisées obtenues par step-bunching. Les gouttes qui nous ont servi font 30 nm de diamètre. La Figure 5.5-a montre la croissance de nanofils à $6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar et 450°C pendant une heure. La cinétique de croissance varie entre 1 et 5 nm/min. Des analyses par MEB ont montré que les nanofils observés n'étaient présents qu'à des endroits particuliers du substrat. La topologie de la surface est bien particulière à ces endroits là. La croissance est localisée à des zones comme celle sur la Figure 5.5–b.

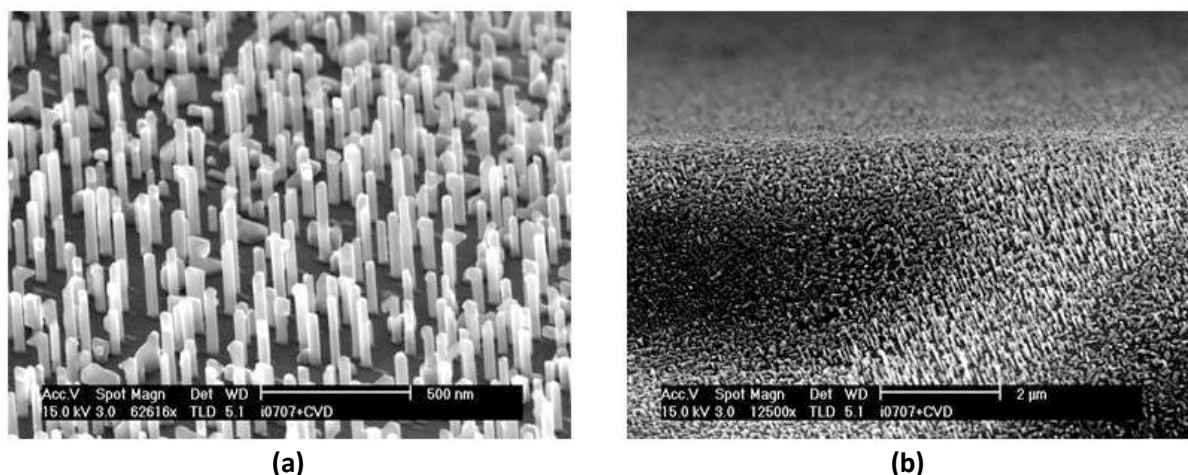


Figure 5.5 : Images MEB illustrant (a) la croissance de nanofils de germanium ayant lieu sur (b) une topologie particulière du substrat Si(111).

Par la suite, nous n'avons pas pu obtenir des nanofils sur une surface « plate » du substrat. La Figure 5.6-a illustre une tentative de croissance de nanofils de Ge à partir de GeH_4 pendant une heure de dépôt sous une pression partielle de $6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar et une température de 400°C . Nous observons la formation d'amas de Ge en surface. Sur un autre échantillon réalisé dans les mêmes conditions expérimentales, nous observons toujours des amas de Ge sauf dans les endroits ayant une topologie particulière (Figure 5.6-b). Ces résultats semblent montrer que l'état de surface du Si (rugosité, propreté) est un élément déterminant pour la croissance des nanofils. On peut noter que pour la croissance d'îlots quantique de Ge sur Si, une couche tampon de Si est toujours élaborée avant la croissance du Ge. Ceci permet entre autre de lisser la surface.

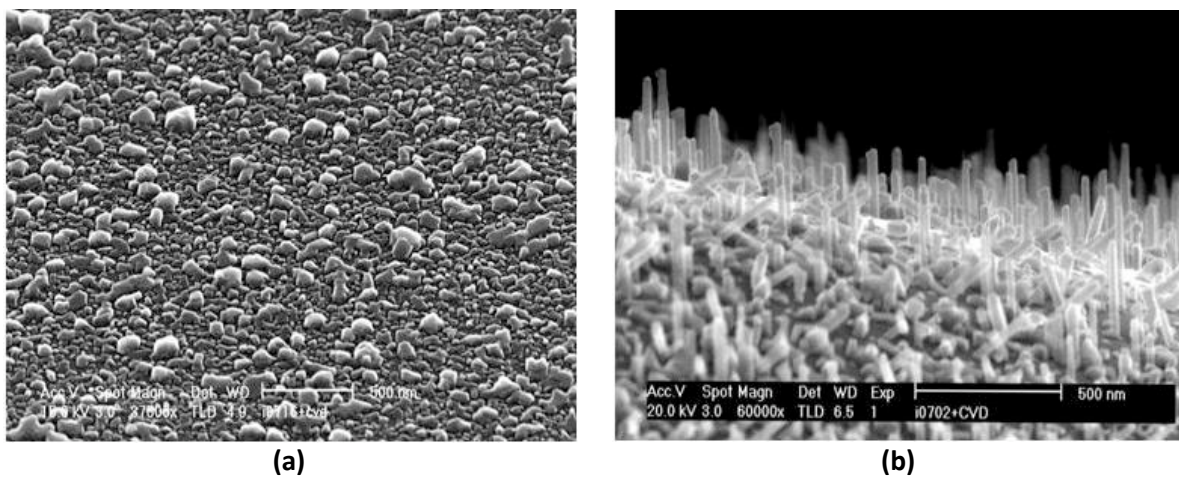


Figure 5.6 : Images MEB comparant deux échantillons réalisés dans les mêmes conditions ($6,66 \cdot 10^{-3}$ mbar et 400°) pour croissance de nanofils de Ge à partir de GeH_4 (pendant 1h).

5.1.2. Choix d'un gaz précurseur mieux adapté

Dans le cas où des nanofils de Ge ont été obtenus à partir du GeH_4 , le temps de croissance était long, compris entre une et trois heures. Cette situation semble liée à la cinétique de croissance qui est très faible (au maximum 10 nm/min).

Pour tenter de remédier à cela, nous avons regardé dans la littérature les conditions d'obtention de nanofils de Ge avec une cinétique plus rapide que la nôtre. Les Figure 5.7-a et 5.8-b illustrent des nanofils de Ge obtenus à partir du GeH_4 où la croissance a été réalisée dans la même gamme de températures par contre la pression est 40 fois plus grande que dans notre cas. La cinétique de croissance est de 162,5 nm/min dans le premier cas et de 80 nm/min dans le deuxième cas. D'un autre côté, la Figure 5.7-c montre des nanofils de Ge obtenus avec du Ge_2H_6 (à une vitesse de 200 nm/min) pour des pressions similaires à nos

pressions de travail. Deux solutions peuvent être proposées tout en travaillant avec des pressions compatibles à notre bâti de croissance : le germane pur ou le digermane dilué. Nous ne pouvons pas monter au dessus de $1,33 \cdot 10^{-1}$ mbar de pression totale au risque de fermer complètement la vanne de laminage. Donc, la pression partielle maximale de germane pouvant être atteinte dans nos conditions expérimentales est de $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar.

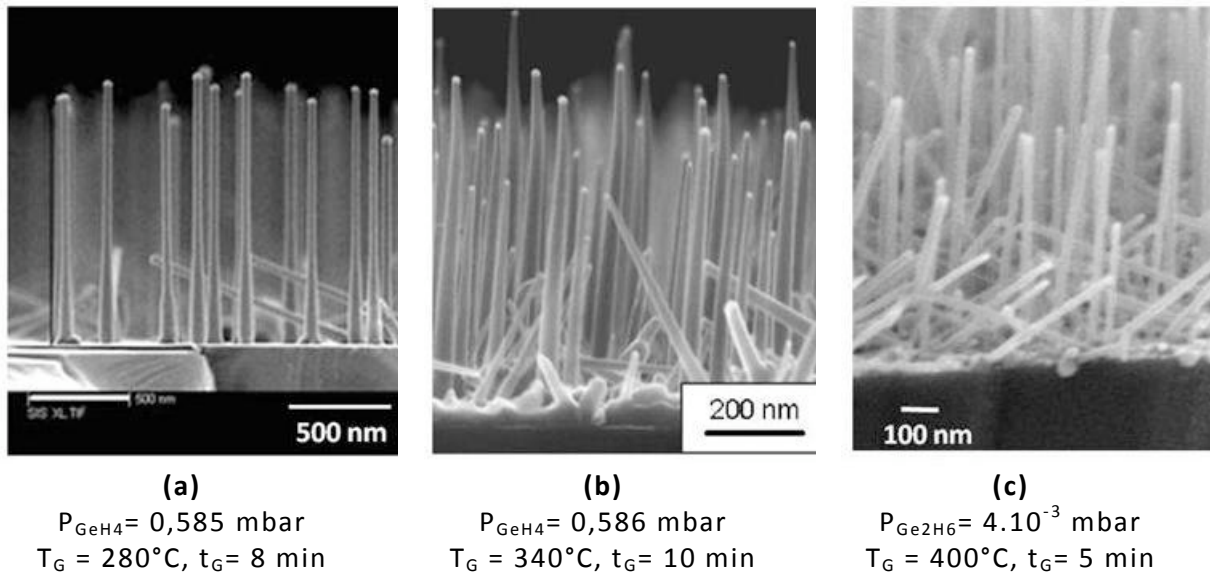


Figure 5.7 : Images MEB de croissance de nanofils de Ge à partir de GeH_4 (a) (Adhikari, 2007), (b) (Jagannathan, 2006) et à partir de Ge_2H_6 (c) (Dailey, 2004).

Le passage en germane pur au lieu du germane dilué donnera une cinétique améliorée d'un facteur 10 à 20 au mieux. On peut espérer atteindre une vitesse de 100 nm/min. En revanche, le passage en digermane nous fera gagner un facteur 100 si on se réfère aux résultats obtenus par Dailey (Figure 5.7-c). Ceci devrait être faisable tout en restant dans des conditions d'expériences «standards ».

Donc, nous avons décidé de passer en digermane dilué, parce que la vitesse pouvant être atteinte est 10 fois supérieure à celle espérée avec le germane pur. Egalement pour le fait que cela nous permet d'apporter un gaz avec une cinétique améliorée pour d'autres utilisations au sein de l'équipe.

5.2. Croissance des nanofils de germanium à partir du digermane (Ge_2H_6)

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus avec le digermane dilué. Nous verrons l'effet de la température et l'effet de la pression sur la croissance des nanofils de germanium. Nous montrerons l'effet du mode de préparation des gouttes sur la croissance.

5.2.1. Croissance des nanofils de germanium sur un substrat de silicium

a. Effet de la température

Nous avons étudié la croissance des nanofils de Ge en fonction de la température. Dans cette partie, les croissances ont été réalisées à partir de plots d'or obtenus par démouillage sous azote d'un film d'or sur une surface vicinale Si(111).

La température a été variée entre 280°C et 400°C. Peu de gouttes d'or donnent lieu à la croissance de nanofils, mais ceci permet une observation facile de leur morphologie. Les nanofils croissent selon la direction $\langle 111 \rangle$. A travers les images de la Figure 5.8, nous observons un élargissement progressif de la base du nanofils, dû à une croissance latérale de germanium sur les parois du nanofil de Ge. Mais la principale observation est qu'en utilisant le digermane, nous avons obtenu des nanofils de Ge avec une cinétique améliorée. En effet, nous observons ici des nanofils de 500 nm de long obtenus en 5min de croissance (à raison de 100 nm par minute, donc).

Nous avons observé la croissance de nanofils de Ge dans toute la plage de température investiguée [280 – 400°C].

La croissance latérale s'arrête en dessous de 280°C pour une pression partielle de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar (Figure 5.8-a). A cette température le taux de décomposition du digermane sur les parois de nanofils de germanium est très faible.

Nous observons aussi que la croissance ne se fait que sur les gouttes d'or catalytiques à cause de la sélectivité du dépôt dans le cas de l'épitaxie UHV-CVD. En effet, la

décomposition du digermane à la surface de la silice à la surface du substrat est très peu favorable (Yun, 1994).

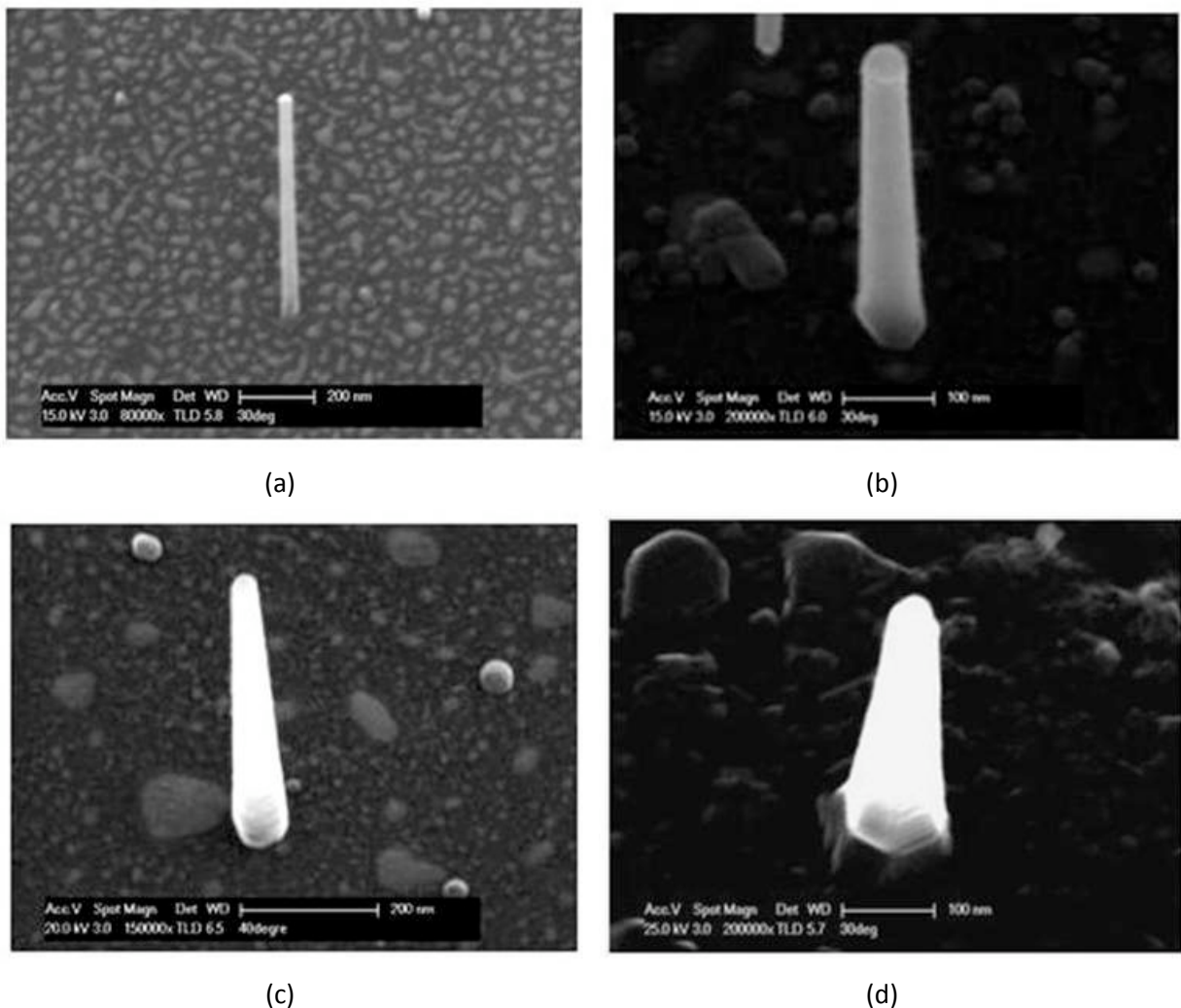


Figure 5.8 : Images MEB de croissance de nanofils de Ge avec du digermane pendant 5min en UHV-CVD, à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar à différentes températures : (a) 280, (b) 320°C, (c) 340°C et (d) 400°C.

On définit la vitesse de croissance latérale V d'un nanofil par :

$$V = \frac{d_2 - d_1}{2t}$$

avec d_1 et d_2 les diamètres de fil au sommet et à la base respectivement et t la durée de croissance.

La Figure 5.9-a, montre l'augmentation de la vitesse de croissance latérale de Ge en fonction de la température. Cette tendance a été aussi observée dans la littérature directement pour la croissance latérale sur des nanofils de Ge (Jagannathan, 2006). Cependant, il faut être prudent avec l'interprétation de tels résultats à cause de

l'incertitude sur la mesure pour des températures en dessous de 400°C peut aller jusqu'à 30°C. Même en majorant l'erreur sur la mesure à 10%, nous ne retrouvons pas un comportement arrhézien. D'autant plus, que l'erreur est grande sur la mesure de la vitesse de croissance latérale à 280°C (estimée à 0,1 nm/min).

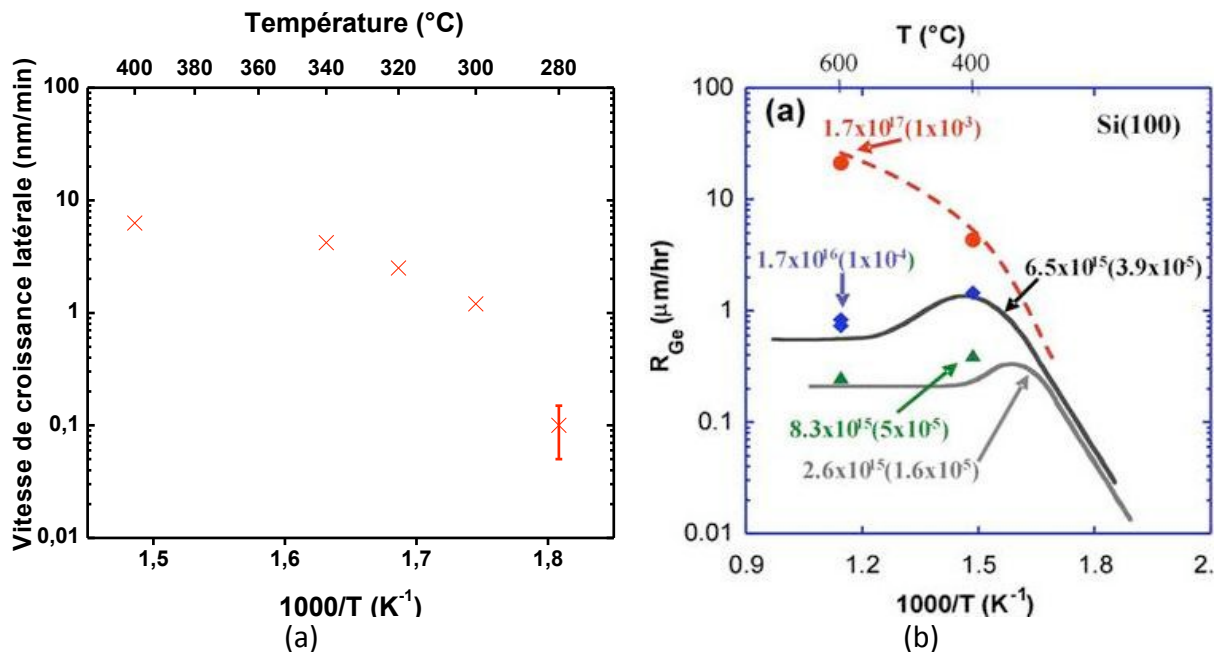


Figure 5.9 : (a) Variation de la vitesse de croissance latérale sur des nanofils de Ge en fonction de la température à une pression partielle de digermane de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. (b) Variation de la vitesse de croissance du Ge sur Si(001) à partir du digermane en fonction de $1000/T$. Les flux sont donnés en $cm^{-2}s^{-1}$ sur un substrat de Si(001) et les pressions entre parenthèses en Torr (Dailey, 2004). Les courbes en continue sont d'après (Bramblett, 1995).

La croissance latérale à la surface des nanofils peut être expliquée de deux façons : (i) l'or peut diffuser le long des parois pendant la croissance, ce qui peut favoriser la croissance catalytique ou (ii) la croissance peut opérer directement en mode 2D par décomposition du digermane directement sur la surface latérale des nanofils.

Une mesure de la vitesse de la croissance du Ge à partir du Ge_2H_6 sur un substrat de Si(001) en fonction de $1000/T$ est reportée sur la Figure 5.9-b. La courbe en pointillé montre une tendance similaire à celle observée dans notre cas. Elle correspond à une pression proche de la notre (10^{-3} Torr = $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar), dans l'intervalle de température entre 280 et 400°C. Donc, l'hypothèse (i) est à écarter, l'effet d'évasement est très probablement dû à la croissance de Ge par décomposition directe du gaz précurseur sur les parois des nanofils.

b. Effet de la pression

Les gouttes utilisées dans cette partie ont été obtenues sous ultra-vide à partir de l'évaporateur DENTON. Le diamètre des gouttes varie entre 20 et 30 nm. Nous avons réalisé une étude en fonction de la pression partielle du digermane ($1,33 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ mbar) à une température de croissance de 320°C. Nous avons observé qu'à $1,33 \cdot 10^{-4}$ mbar de pression partielle, on se retrouve dans des conditions proches de celles observées précédemment avec le germane, c'est à dire une cinétique trop faible pour obtenir des nanofils de bonne qualité.

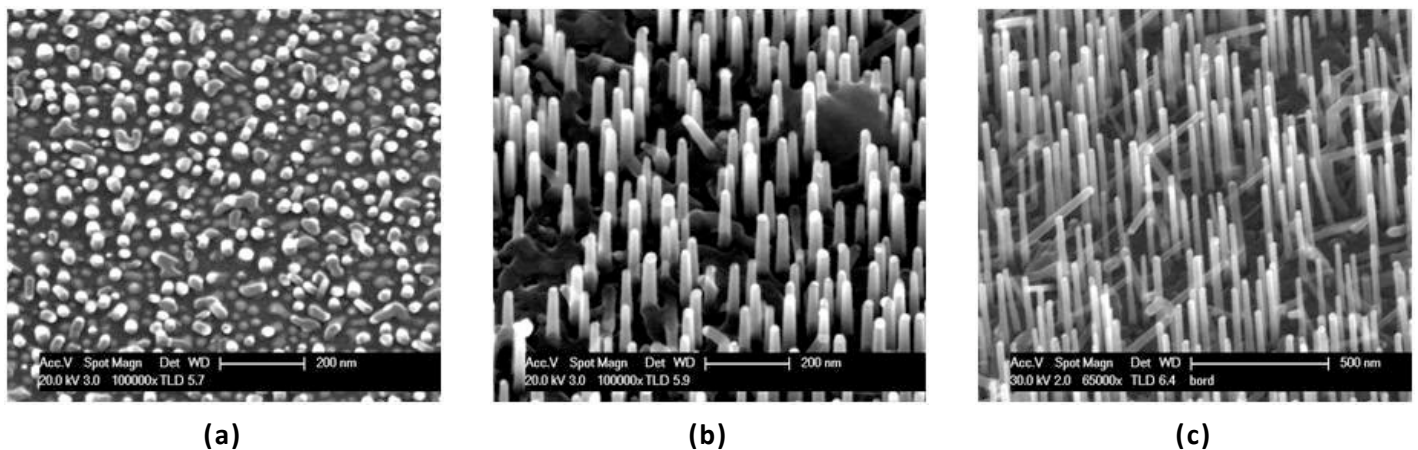


Figure 5.10 : Images MEB de nanofils de Ge sur Si(111) réalisés avec du digermane pendant 5 min en UHV-CVD, à 320°C pour différentes pressions partielles de digermane : (a) $1,33 \cdot 10^{-4}$, (b) $6,66 \cdot 10^{-4}$ (c) $4 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Les nanofils réalisés à $6,66 \cdot 10^{-4}$ mbar et 320°C sont présentés sur la Figure 5.10-b. Leur longueur est de 300 nm avec un aspect légèrement élargi. Les nanofils élaborés à la même température et à une pression plus élevée ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) font 500 nm de long.

La vitesse de croissance augmente donc en fonction de la pression et elle est quasiment nulle à $1,33 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Nous avons également observé ces nanofils au STEM. Leur section semble être circulaire vu que nous n'avons pas retrouvé des faces. La répartition de l'or est homogène sur la paroi latérale du fil. Nous remarquons une couche d'oxyde d'une épaisseur de 5 nm sur laquelle les nanoclusters s'or sont positionnés. Ceci est illustré par la Figure 5.11-a.

Contrairement à une forme parfaitement hémisphérique dans le cas de la croissance des nanofils de silicium, la goutte au dessus des nanofils de germanium est facettée avec une forme en « champignon » (Figure 5.11-b). Cette forme peut être expliquée par le fait qu'au moment de la descente vers la température ambiante, la goutte va se vider du germanium

qu'elle contenait pendant la croissance. Donc, les atomes de germanium vont s'éloigner de la surface qui va se refroidir en premier et se diriger vers le centre (plus chaud).

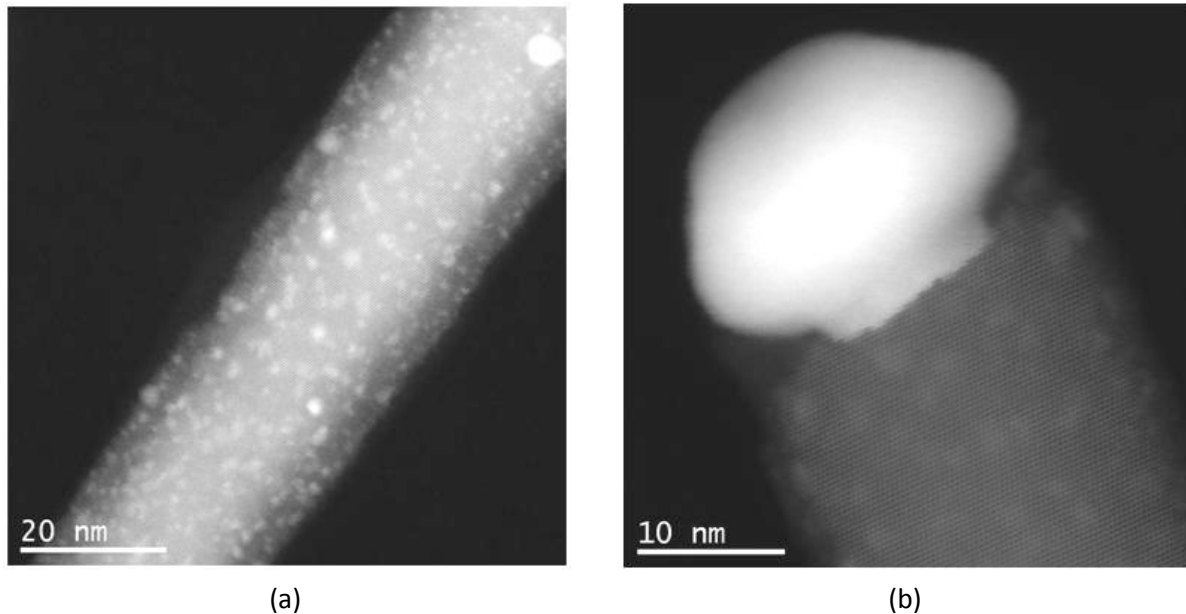


Figure 5.11 : Image STEM d'un nanofil de germanium montrant l'homogénéité de la distribution de l'or sur la paroi du fil, les nanoclusters se positionnant en surface de l'oxyde de germanium.

Les analyses EDS montrent que la goutte est constituée de 100% d'atomes d'or. La Figure 5.12-a montre un nanofil élaboré à 320°C et à une pression partielle de digermane de $6,66 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nous remarquons que l'or a diffusé sur l'intégralité de la surface du fil. Il y a aussi un élargissement de 20% entre la section en haut et bas, sur une longueur de 270 nm.

A une pression partielle de $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (**Figure 5.12-b**), l'effet d'élargissement est beaucoup moins visible. Il est de 13% sur une longueur de 520 nm.

Notons que l'épaisseur de l'oxyde est plus importante dans le cas du germanium que dans le cas du silicium où elle n'était quasiment pas observée. En effet, il est bien connu que le germanium s'oxyde plus rapidement que le silicium à la température ambiante.

En comparant les deux images sur la Figure 5.12, nous remarquons qu'à basse pression ($6,66 \cdot 10^{-4}$ mbar), l'or est présent sur toute la longueur du fil. En revanche, à une pression plus haute ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar), la diffusion de l'or s'arrête à environ 150 nm en partant de la goutte. Ceci peut être expliqué à l'aide du principe de Le Chatelier qui stipule que « Toute modification d'un facteur d'équilibre chimique réversible, si elle se produit seule, provoque un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ». Donc, si la pression partielle augmente, l'équilibre tendra à se déplacer dans le

sens de sa diminution. Ainsi, les molécules de dihydrogène seraient adsorbées sur la paroi du fil et c'est ce qui limitera la diffusion de l'or.

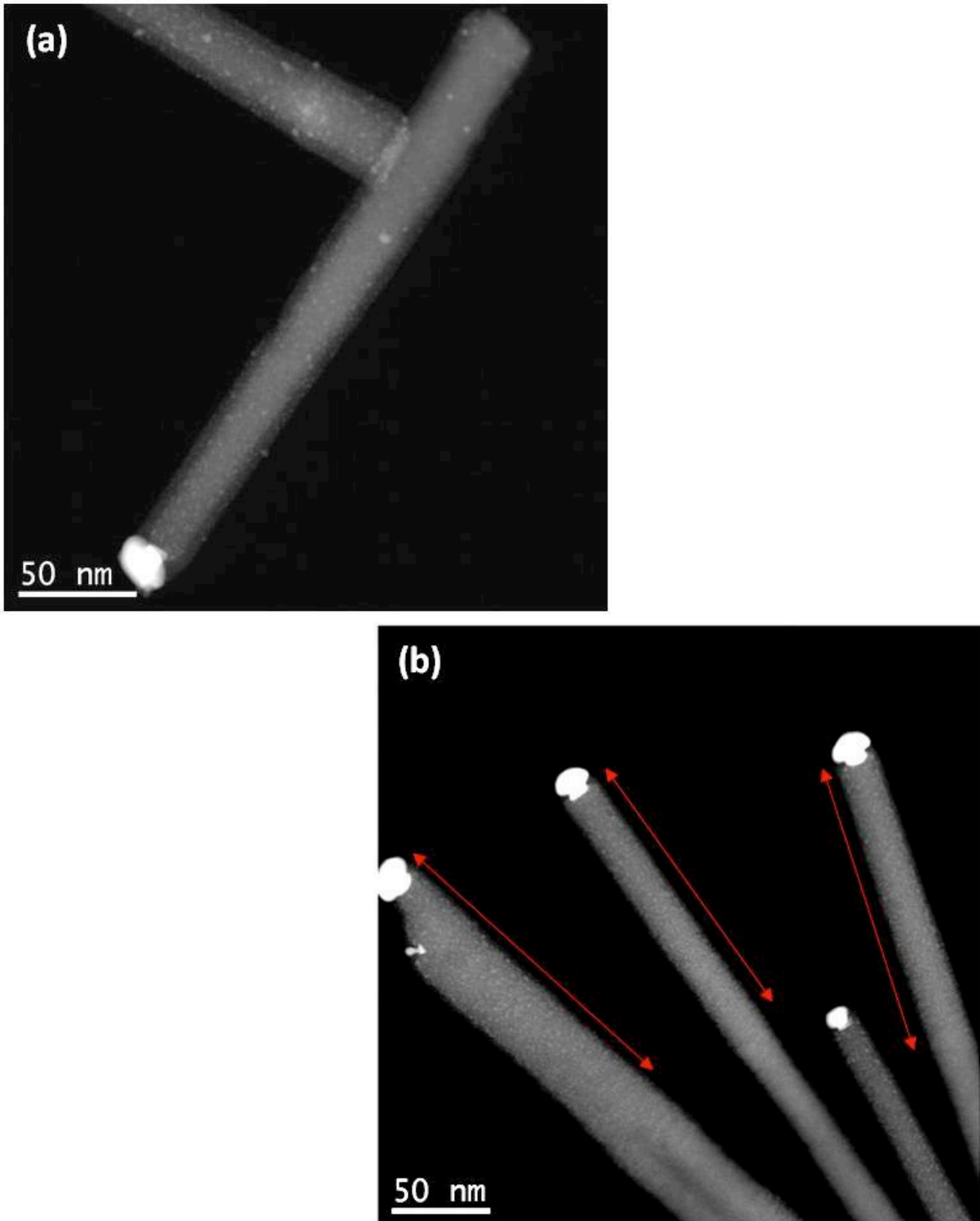


Figure 5.12 : Image STEM de nanofils de germanium à $T_6=320^\circ\text{C}$ et à (a) $6,66 \cdot 10^{-4}$ (b) $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, les flèches rouges indiquent la longueur de diffusion de l'or.

c. Influence du mode de préparation des gouttes sur la croissance

Dans le cas des nanofils réalisés sur des gouttes obtenues par le dépôt d'un film d'or à partir de l'évaporateur Plassys puis démouillées *ex situ* sous azote, toutes les gouttes ne donnent pas lieu à la croissance de nanofils de Ge (Figure 5.13-a). Alors que dans le cas des gouttes préparées dans l'évaporateur Denton, où les gouttes sont formées directement à 600°C en évaporant une fine couche d'or sous ultravide, on observe que la quasi-totalité des gouttes donnent naissance à des nanofils de Ge (Figure 5.13-b).

Cet effet doit être dû à un problème de contamination de surface lié à l'évaporation du film d'or à un niveau de vide moins poussé dans l'évaporateur Plassys que dans l'évaporateur Denton et au démouillage sous azote. Le fait de réaliser l'évaporation de l'or, sous ultravide, sur un substrat chauffé, nous permet donc d'avoir des états de surface de bien meilleures qualités, mais également de contrôler la taille des catalyseurs (cf. partie instrumentation).

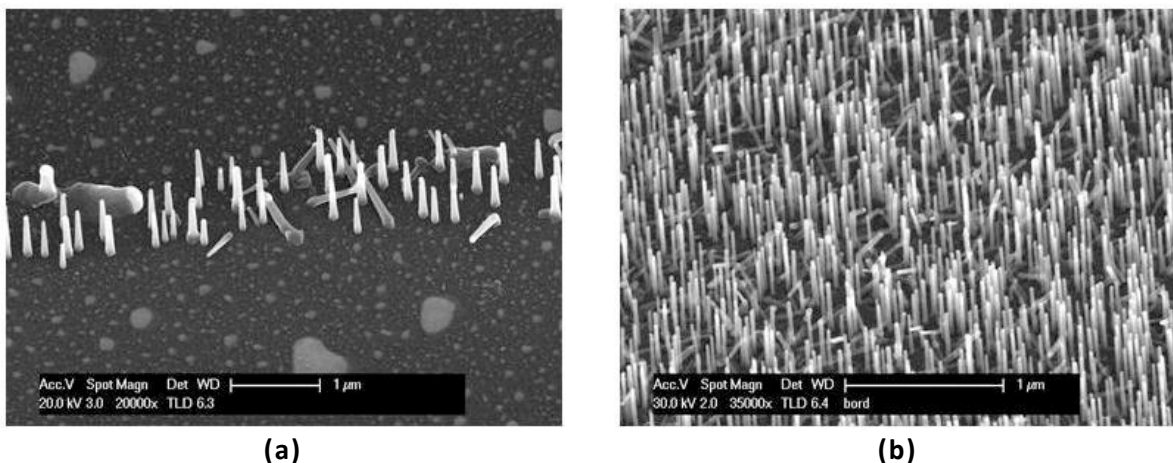


Figure 5.13 : Images MEB de nanofils de Ge sur Si(111) réalisés sous digermane pendant 5min en UHV-CVD, à 300°C et $P_G = 4.10^{-2}$ mbar à partir (a) à partir de gouttes d'or démouillées sous azote et (b) de gouttes d'or préparées par évaporation à 550°C sous ultravide.

d. Croissance sur des gouttes auto-organisées

Dans le but de localiser les nanofils de germanium, nous avons utilisés des gouttes d'or auto-organisées sur un substrat Si(111) désorienté de 2° et préparé par step-bunching (cf. section 3.3.2). La Figure 5.14–a représente une image MEB en vue de dessus avec une transformée de Fourier montrant très clairement une symétrie d'ordre 3. La vitesse de croissance est de 90 nm/min. Nous observons sur la Figure 5.14–b, que les nanofils croissent dans toutes les directions $\langle 111 \rangle$. Donc, l'organisation des gouttes n'implique pas une croissance organisée

préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat, ni dans la direction de vicinalité.

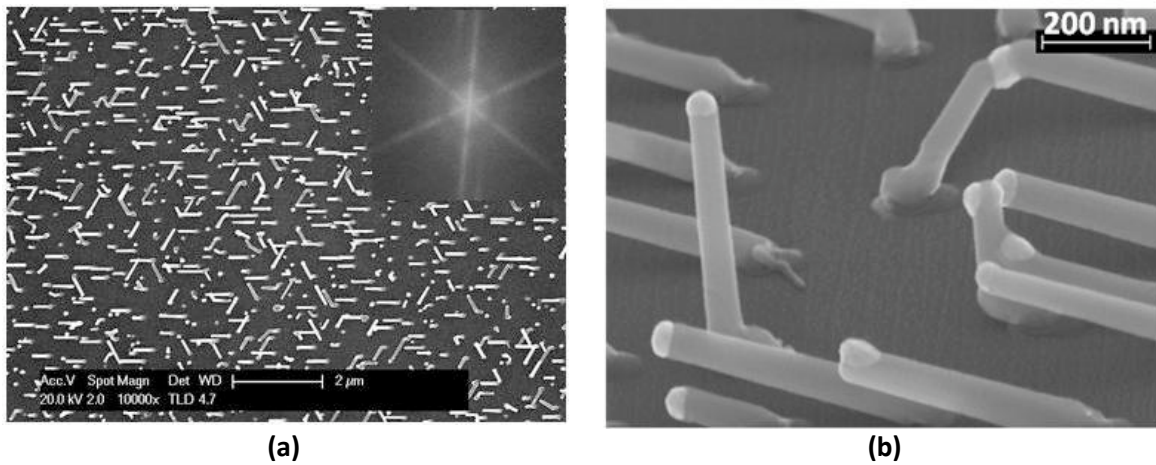


Figure 5.14 : Images MEB de nanofils de germanium réalisés à l'aide du Ge_2H_6 à une pression partielle de $4 \cdot 10^{-3}$ mbar et une température de 320°C pendant 5 min : (a) vue de dessus avec transformée de Fourier, (b) croissance des nanofils dans directions $\langle 111 \rangle$.

5.2.2. Croissance des nanofils de germanium sur un substrat de germanium : effet du diamètre

L'utilisation de substrats de germanium permettra de faire croître des nanofils de germanium de même nature que le substrat donc en accord de maille direct. Ainsi, la croissance est réalisée à partir d'un alliage binaire Au-Ge et non plus à partir du mélange ternaire Au-Si-Ge comme dans le cas où un substrat de silicium est utilisé. Les croissances dans ce paragraphe sont réalisées sur un substrat de Ge(111).

Après introduction dans le bâti UHV-CVD, l'échantillon avec les gouttes Au sur substrat Ge(111), réalisé au IS2M (anciennement LPSE), on procède à une étape de dégazage à une température de l'ordre de 400°C , tout en maintenant la pression inférieure à 10^{-8} mbar. Le mode de préparation des gouttes a été décrit à la section 3.4.

a. Effet du recuit avant la croissance

Nous avons observé une influence importante du recuit avant la croissance des nanofils de germanium similairement à ce qui a été observé pour le silicium. En effet, dans les mêmes conditions de 320°C et $4 \cdot 10^{-3}$ mbar de pression partielle de digermane, la croissance n'a pas eu lieu sans recuit. Sur les Figure 5.15-a où le dépôt a été réalisé sans

recuit, il n'y a pas de nanofils. Par contre, sur la Figure 5.15-b, la croissance de nanofils a bien eu lieu avec une cinétique dépendante du diamètre.

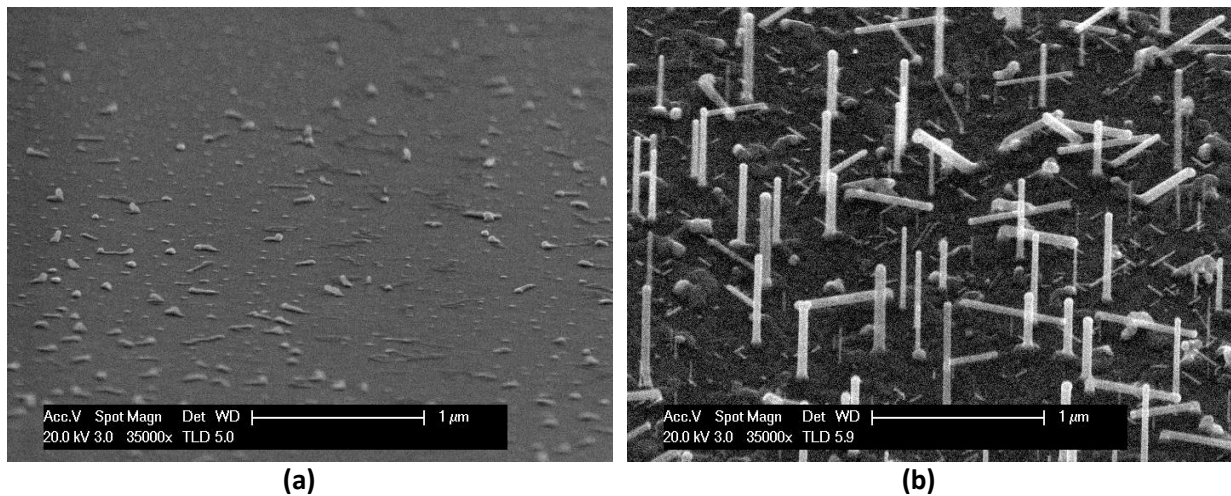


Figure 5.15 : Images MEB de croissance de nanofils à partir de gouttes Au sur substrat Ge(111) (a) sans recuit, (b) avec recuit avant croissance.

Comme mentionné précédemment, un recuit au dessus de la température de l'eutectique améliore la qualité de l'interface Au-Si et ainsi la croissance des nanofils. C'est pour cette raison qu'un recuit est nécessaire juste avant la descente à la température de croissance.

Afin de garder l'oxyde natif de germanium (GeO ou GeO_2) entre les gouttes et ainsi assurer la sélectivité de la croissance des nanofils, la température de recuit est de 400°C . L'oxyde de germanium se désorbe à partir de 500°C (Oh, 2004).

Ensuite, la croissance des nanofils est réalisée en exposant les catalyseurs d'or à un flux de Ge_2H_6 dilué à 10% dans du H_2 pendant 6 minutes à 320°C et à une pression partielle de $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar. On remarque que les nanofils les plus fins sont également les plus courts. Ceci semble indiquer que la vitesse de croissance des nanofils dépend du diamètre du catalyseur. Cette observation peut être expliquée par l'effet Gibbs-Thomson comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

b. Cinétique de croissance en fonction de la taille de la goutte

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la variation de la longueur des fils en fonction de leur diamètre. Pour cela, des substrats de Ge(111) avec des gouttes Au obtenues par épitaxie par jet moléculaire ont été utilisés. Dans ce but, nous avons choisi des conditions permettant d'obtenir une grande dispersion de la taille des gouttes sur un seul

substrat (section 3.4). Ainsi, les nanofils avec une large distribution de diamètre croissent dans les mêmes conditions de pression et de température. En d'autres termes, les conditions de croissance sont identiques pour les différentes tailles du catalyseur.

La croissance des nanofils a été réalisée à une température de 320°C et une pression partielle de digermane de 4.10^{-3} mbar. Ceci a été précédé d'un recuit à 400°C pendant 10 minutes afin d'enlever la couche d'oxyde susceptible d'être présente entre la goutte et le substrat comme expliqué précédemment.

Le début de la croissance est détecté à l'aide du RHEED *in-situ* à travers l'observation de spots de diffraction caractéristiques d'une structure tridimensionnelle monocristalline. A la fin de la croissance, on observe des taches en position $1/3$ moins pouvant être reliées à des fautes d'empilements (Figure 5.16).

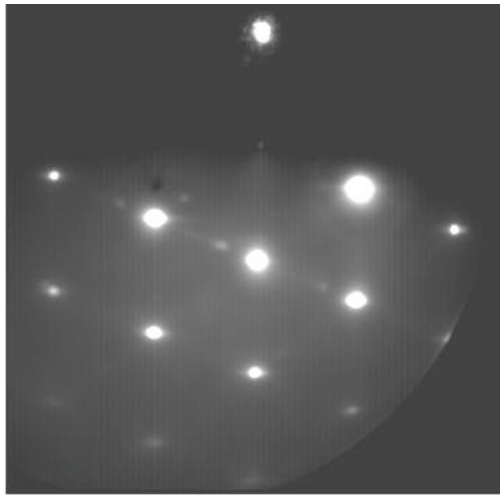


Figure 5.16 : Diagramme RHEED à la fin de la croissance des nanofils de Ge sur un substrat Ge(111).

La **Figure 5.17** représente deux images MEB pour deux temps de croissance différents de 6 et 10 minutes respectivement. Sur la Figure 5.17-a, nous remarquons que les nanofils les plus fins croissent moins rapidement que les plus larges. Une hypothèse selon laquelle la goutte se viderait de son contenu, stoppant ainsi la croissance VLS peut être envisageable. Nous avons donc vérifié cela en réalisant une croissance avec un temps de dépôt plus long (d'une durée de 10 minutes). L'observation des images MEB montrent que pour les mêmes petits diamètres, les nanofils sont plus longs pour une durée de croissance plus longue (Figure 5.17-b), ce qui invalide l'hypothèse ci-dessus.

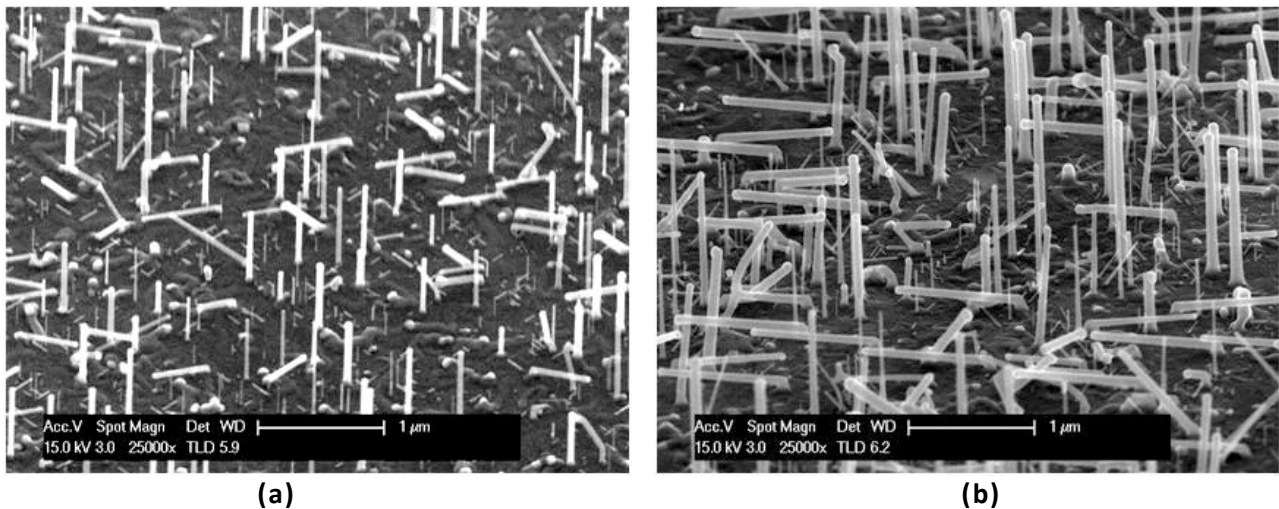


Figure 5.17 : Images MEB avec une inclinaison de 45° de nanofils de Ge sur des substrats Ge(111), à partir du digermane avec un temps de croissance (a) 6 min et (b) 10 min, en UHV-CVD, à 4.10^{-3} mbar et à 320°C.

La dépendance entre la cinétique de croissance et le diamètre des nanofils est une conséquence de l'effet Gibbs-Thomson et d'un équilibre entre l'incorporation du Ge par décomposition des molécules du gaz précurseur à l'interface liquide-vapeur, la ré-évaporation du germanium et la cristallisation des espèces à l'interface liquide-solide.

Dans cette partie, nous présentons la relation entre la vitesse de croissance des nanofils de Ge et le diamètre des gouttes Au. Il convient d'abord d'établir une statistique précise des longueurs des fils en fonction de leur diamètre. Nous commençons par exposer la démarche suivie pour extraire les données à analyser.

La Figure 5.18, représente une vue de dessus de nanofils de direction de croissance $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ (schématisés sur l'insert de la Figure 5.18) et $\langle 112 \rangle$ sur un substrat de Si(111). Nous remarquons que les nanofils de directions équivalentes sont orientés à 120° les uns par rapport aux autres, ce qui est consistant avec une symétrie d'ordre 3. Ceci représente sans aucune ambiguïté les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ inclinées à 19,5° et à 54,7° par rapport au plan du substrat. Les cercles brillants sont les gouttes d'or au sommet des fils dirigés selon $\langle 111 \rangle$ perpendiculaires au plan.

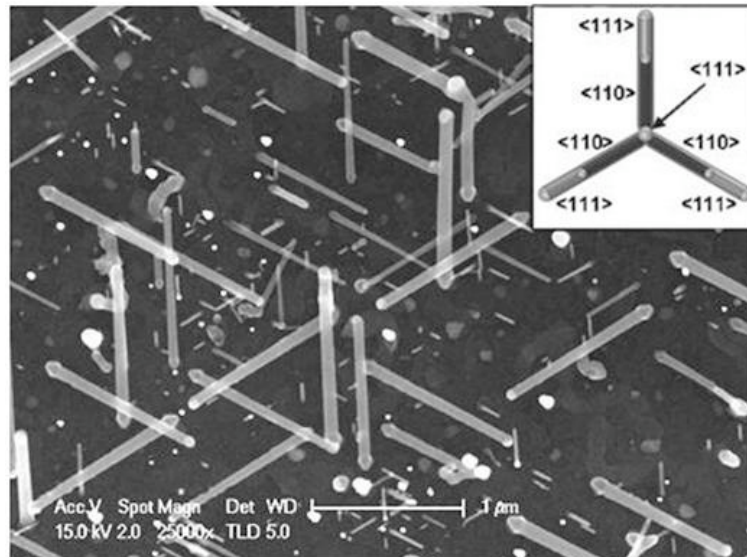


Figure 5.18 : Image MEB en vue de dessus des nanofils de Ge sur un substrat Ge(111) d'une croissance de 10 min, en UHV-CVD à 4.10^{-3} mbar et à 320°C.

Dans un premier temps, nous nous sommes servis des images MEB en vue de dessus pour déterminer le diamètre et la longueur projetée des nanofils. La longueur des nanofils a été considérée depuis la base jusqu'au métal catalyseur et le diamètre pris à mi-hauteur. Ensuite, la mesure a été corrigée en tenant compte du fait que la projection d'un fil le long de la direction $\langle 111 \rangle$ est plus longue que dans la direction $\langle 110 \rangle$. Nous avons aussi utilisé les images en inclinaison pour déterminer la longueur des nanofils selon la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au plan (Figure 5.19).

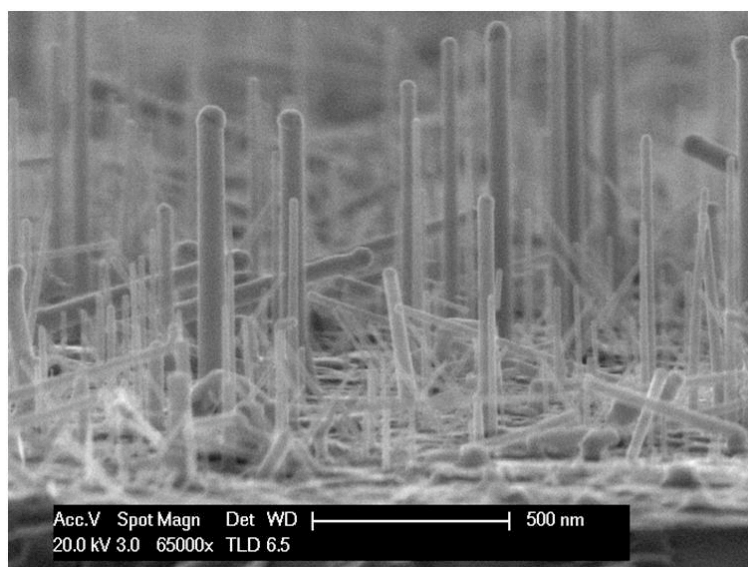


Figure 5.19 : Image MEB en coupe transverse de nanofils de Ge sur un substrat Ge(111).

La Figure 5.20 représente la courbe de variation de la longueur des nanofils de Ge en fonction de leurs diamètres. Les croix représentent les données brutes des longueurs de nanofils projetées, mesurées à partir d'images en vue de dessus. Les cercles bleus indiquent les valeurs retirées directement d'images en vue inclinée de nanofils selon la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat (Figure 5.19). Nous avons fait attention au fait que les nanofils soient bien dans le plan focal de l'image pour ne pas se tromper avec d'autres directions.

Seules les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont reportées. Il faut noter la présence de la direction $\langle 112 \rangle$ (encerclé en rouge sur la Figure 5.20) que nous n'avons pas incluse à cause de la faible valeur de la longueur projetée, l'incertitude sur la mesure étant de 3 nm pour un agrandissement de 50.000.

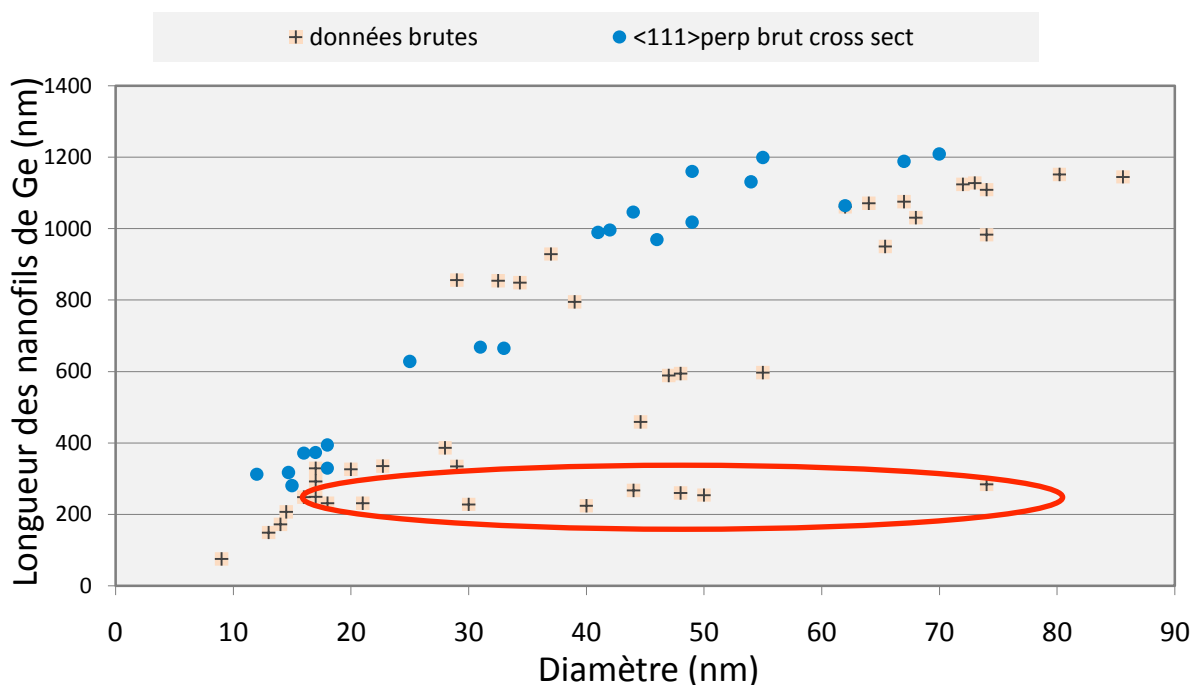


Figure 5.20 : Courbe de variation de la longueur des nanofils en fonction du diamètre incluant les données brutes extraites directement à partir des images en vue de dessus (les croix) et en coupe transverse (les cercles bleus).

Les longueurs corrigées en tenant compte de la direction de croissance des nanofils ont été tracées en fonction du diamètre et reportées sur la Figure 5.21.

La longueur des fils de Ge semble atteindre une limite supérieure située autour de 120 nm. Aussi, au-delà de 55 nm les nanofils croissent selon $\langle 111 \rangle$ uniquement et la direction $\langle 110 \rangle$ est absente. De ce fait, un diamètre critique de changement de direction qui favorise la direction $\langle 111 \rangle$ peut de situer aux environs de 55 nm.

Ce phénomène a été déjà reporté dans la littérature par Schmidt *et al.* Les auteurs ont déterminé un diamètre de changement de direction pour les nanofils du silicium (voir section 4.3).

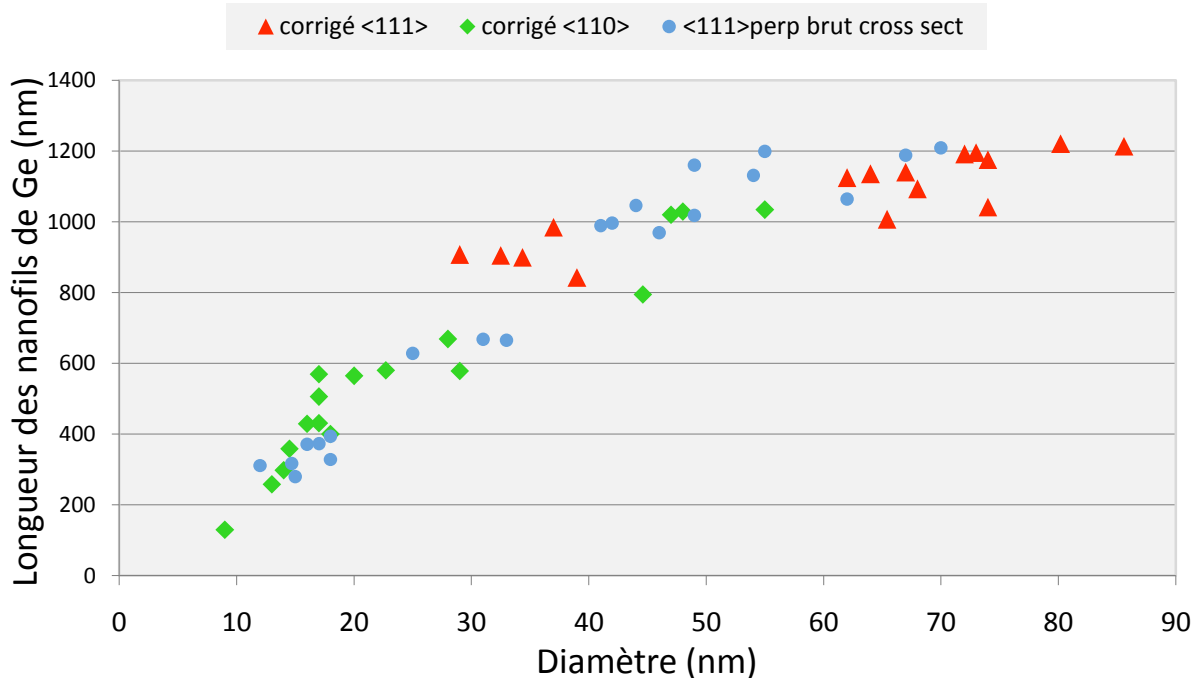


Figure 5.21 : Cinétique de croissance des nanofils de Ge en fonction du diamètre.

Nous avons décidé d'interpréter ces observations à l'aide d'un modèle faisant intervenir les flux d'adsorption et de désorption des molécules de digermane à la surface de la goutte.

En absence de moyen de caractérisation in situ en temps réel, il est difficile d'être sûr que la croissance se fait selon le mécanisme VLS surtout que la température de croissance (320°C) est située en dessous de la température de l'eutectique (i.e. <356°C). Le mode croissance peut-être "VSS" (vapeur-solide-solide) plutôt que "VLS" (vapeur-liquide-solide).

Cependant, Kodambaka a montré à l'aide d'observations TEM in-situ que la goutte Au demeure liquide pendant une croissance de nanofils de Ge même à des températures en dessous de l'eutectique Au-Ge. Après une montée en température de recuit avant croissance à 400°C, la goutte reste liquide jusqu'à une température de 255°C (Kodambaka, 2007). Plus récemment, ce phénomène a été revu par Gamalski (Gamalski, 2010).

Les effets de capillarité, souvent représentés par des effets de Gibbs Thomson, augmentent l'énergie libre d'une nanoparticule par rapport à son énergie massique et ainsi la

température de fusion est réduite. Beaucoup d'études ont été menées sur la variation du diagramme de phase à l'échelle nanométrique pour des systèmes binaires tel qu'Au-Ge.

Les températures de l'eutectique pour des nanofils de 10, 20 et 40 nm de diamètre de colloïdes d'or ont été calculées et sont de 318, 338 et 349°C respectivement qui sont en dessous de la température de l'eutectique pour l'alliage Au-Ge (Adhikari, 2007).

Nous supposons que dans notre cas, les gouttes sont liquides pendant le dépôt et ainsi la croissance se fait via le mécanisme VLS.

Dans nos conditions de croissance, le phénomène de diffusion ne contribue pas de manière significative à la croissance des nanofils. La présence d'oxyde entre les gouttes d'or limite l'adsorption du digermane. La diffusion des atomes sur les parois de nanofils depuis la surface du substrat est négligeable à cause du faible taux de dissociation des molécules du gaz précurseur à la température de croissance (320°C).

Donc le flux net participant à la croissance mettra en jeu le flux d'adsorption et le flux de désorption des molécules de digermane à l'interface entre le gaz précurseur et la goutte liquide. Les atomes de Ge incorporés à l'intérieur du catalyseur vont diffuser jusqu'à l'interface liquide-solide pour y précipiter.

Nous utiliserons les mêmes équations présentées dans la section 1.3. pour étudier la variation de la vitesse en fonction du rayon de la goutte. Dans le cas présent, comme dans le cas des nanofils de silicium, dans l'hypothèse d'une goutte hémisphérique, la vitesse de croissance est donnée par :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{S}{s} \Omega_s \Phi_{net} = 2\Omega_s (\Phi_{ads} - \Phi_{dés}) \quad (5.1)$$

Maintenant si la goutte est à l'équilibre avec sa phase vapeur à une pression de sursaturation $P(r)$ alors le flux de désorption $\Phi_{dés}$ égalisera le flux d'adsorption Φ_{ads} . Ceci s'exprime par $\Phi_{net} = 0$ et $r=r_c$.

C'est-à-dire :

$$\alpha P_{Ge_2H_6} = P(r_c) \sqrt{\frac{m_{Ge_2H_6}}{m_{Ge}} \times \frac{T_{vap}}{T_G}} \quad (5.2)$$

Rappelons que $P(r) = P_\infty \exp(\beta/r)$ où $\beta = \frac{2\Omega_s \sigma_{lv}}{k_B T_G}$ et α le coefficient de collage pour du digermane est inférieur à 2.

L'équation (5.2) équivaut à :

$$\frac{P_\infty}{P_{Ge_2H_6}} = \alpha \sqrt{\frac{m_{Ge}}{m_{Ge_2H_6}} \times \frac{T_G}{T_{vap}}} \exp\left(-\frac{\beta}{r_c}\right) \quad (5.3)$$

D'où, l'expression du rayon critique :

$$r_c = \beta \ln\left(\frac{\alpha P_\infty}{P_{Ge_2H_6}} \sqrt{\frac{m_{Ge}}{m_{Ge_2H_6}} \times \frac{T_G}{T_{vap}}}\right) \quad (5.4)$$

Revenons à l'expression du flux net ;

$$\Phi_{net} = \frac{\alpha P_{Ge_2H_6}}{\sqrt{2\pi} k_B} \left[\frac{1}{\sqrt{m_{Ge_2H_6} T_{vap}}} - \frac{1}{\alpha P_{Ge_2H_6}} \frac{P(r)}{\sqrt{m_{Ge} T_G}} \right] \quad (5.5)$$

En remplaçant $P(r)$ et en faisant apparaître r_c , le flux net d'atomes cristallisant à l'interface liquide-solide peut se mettre sous la forme :

$$\Phi_{net} = \frac{\alpha P_{Ge_2H_6}}{\sqrt{2\pi} m_{Ge_2H_6} k_B T_{vap}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta}{r_c} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right)\right) \right] \quad (5.6)$$

Au premier ordre, c'est-à-dire quand r tend vers r_c , l'équation (5.6) du flux s'écrit :

$$\Phi_{net} = \alpha \frac{P_{Ge_2H_6}}{\sqrt{2\pi} m_{Ge_2H_6} k_B T_{vap}} \times \frac{\beta}{r_c} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \quad (5.7)$$

Ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi_{net} = K' \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \quad (5.8)$$

Avec $K' = \alpha \frac{P_{Ge_2H_6}}{\sqrt{2\pi} m_{Ge_2H_6} k_B T_{vap}} \times \frac{\beta}{r_c}$

Soit $K = 2\Omega_s K'$, la vitesse de croissance peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dL}{dt} = K \left(1 - \frac{d_c}{d} \right) \quad (5.9)$$

Le coefficient K correspond à la vitesse de croissance quand $d \rightarrow \infty$ qui dépend des conditions de croissance à savoir la sursaturation et la température.

L'équation (5.9) montre qu'en plus des conditions expérimentales de pression et de température, la vitesse de croissance dépend du rayon de la goutte.

Pour obtenir directement la valeur de d_c , l'équation (5.9) est multipliée par le diamètre $d=2r$ et le temps de croissance t . Ce qui donne :

$$L \times d = K \times (d - d_c) \times t \quad (5.10)$$

La courbe représentative de l'équation (5.10) est donnée sur la Figure 5.22, en rouge pour un temps de croissance de 6 minutes et en bleu de 10 minutes. À partir du fit linéaire, le diamètre critique est estimé à 12 nm. Ceci suggère que cette taille critique pour la nucléation et ainsi la croissance de nanofil déterminée en se basant sur des considérations thermodynamiques, est relative aux conditions expérimentales de pression et de température (320°C et 4.10^{-3} mbar).

Le plus petit diamètre observé expérimentalement est de 9 ± 3 nm ce qui est en accord avec un diamètre critique de 12nm.

Le fit des données expérimentales par l'équation (5.6), nous donne $\alpha = 1,4.10^{-3}$ pour le coefficient de collage du digermane sur les gouttes d'or et une pression de vapeur saturante P_∞ du germanium de $2,7.10^{-5}$ mbar. Cette valeur de pression est très au-delà de celle du germanium pur à la même température qui est de 10^{-20} mbar.

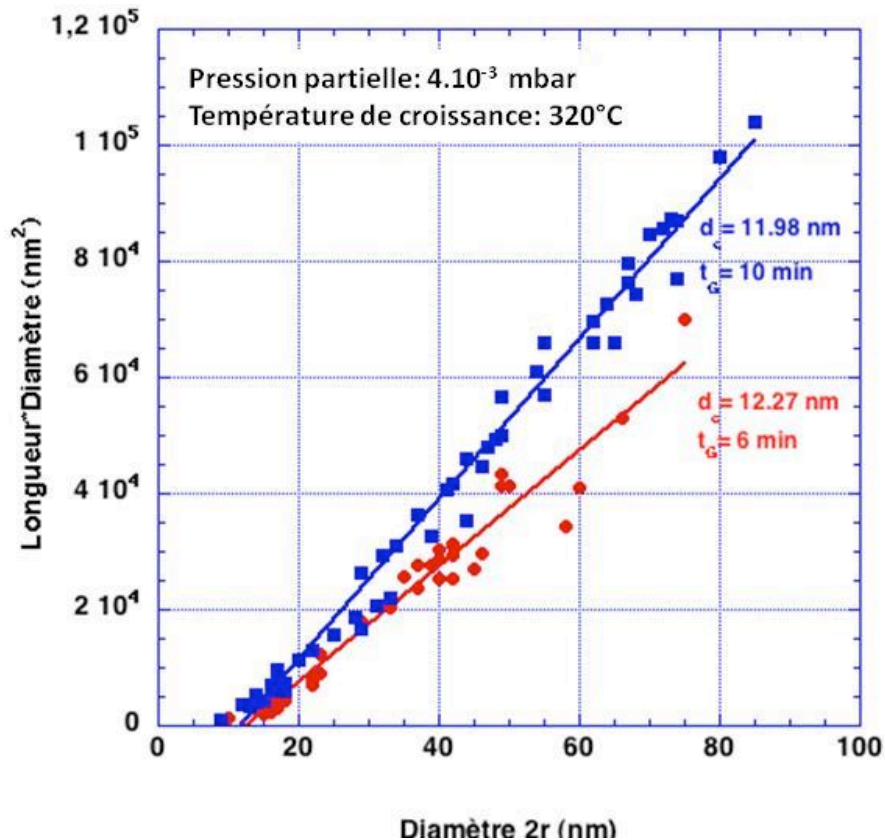


Figure 5.22 : Courbe de variation de la longueur du nanofil multipliée par son diamètre en fonction du diamètre.

En conclusion, l'utilisation d'échantillons de Ge(111) avec une grande dispersion de taille nous a permis de déterminer l'influence de la taille du catalyseur sur la vitesse de croissance de nanofils de Ge via le mécanisme VLS.

A basse température (320°C), nous avons montré qu'en première approximation seules les molécules adsorbées à travers la surface de la goutte Au participent à la croissance et que la diffusion des atomes depuis le substrat et les parois du fil est négligeable.

Le modèle proposé vérifie bien les observations expérimentales. En fait, l'effet Gibbs-Thomson explique bien que les nanofils avec un petit diamètre sont plus courts que ceux avec un large diamètre. Ceci a permis de déterminer un diamètre critique en dessous duquel il n'y a pas de croissance.

Dans nos conditions de croissance UHV-CVD pour les nanofils de Ge, le diamètre critique est estimé à 12 nm. Aussi un diamètre critique de 55 nm au dessus duquel les nanofils de Ge s'orientent préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux d'une croissance réalisée dans les mêmes conditions de pression et de température mais pendant un temps deux fois moins courts (6 minutes). Nous avons retrouvé le même diamètre critique

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance des nanofils de germanium. Pour cela, nous avons utilisé dans un premier temps comme gaz précurseur le germane. Cependant, ce gaz a montré ses limites en termes de cinétique pour la croissance de nanofils. Nous sommes donc passés en digermane et nous avons déterminé les conditions optimales d'obtention de nanofils avec ce nouveau précurseur.

Ensuite, nous avons étudié la variation de la vitesse de croissance des nanofils avec le diamètre, à l'aide des échantillons de Ge avec une large dispersion de taille des gouttes d'or. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide d'un modèle basé sur l'effet Gibbs-Thomson. Nous avons alors déterminé que dans nos conditions de croissance UHV-CVD et à des conditions de pression et de température de $4 \cdot 10^{-3}$ mbar et 320°C , le diamètre critique en dessous duquel la croissance ne peut pas avoir lieu est de 12 nm.

Conclusion générale et perspectives

Le thème général de cette thèse était la croissance et la caractérisation de nanofils de silicium et de germanium. Les nanofils étaient élaborés par dépôt chimique en phase vapeur sous ultra-vide, par la méthode dite vapeur-liquide-solide, utilisant des gouttes d'or comme catalyseurs.

Dans un premier temps, une étude approfondie a été menée sur la synthèse des gouttes d'or sur des surfaces Si(001), Si(111) et Ge(111), élaborées par trois moyens différents. Tout d'abord, le démouillage de films minces d'or déposés à température ambiante par évaporation par faisceau d'électrons, qui est une méthode classique de formation de gouttes, ne nous a pas permis d'avoir une bonne homogénéité et un état d'interface satisfaisant pour la croissance des nanofils. La méthode d'évaporation sous ultra vide sur un substrat chauffé est plus convaincante. Une étude en fonction de la température et de la vitesse de dépôt a montré que l'on peut contrôler la taille et la densité des gouttes d'or sur un substrat de silicium. Pour compléter cette étude, nous avons bénéficié des savoirs faire du département MMS de l'IEF sur l'auto organisation des gouttes d'or le long de paquets de marches formés sur substrat Si(111) vicinal. Une étude sur la formation des gouttes par épitaxie par jet moléculaire sur substrats de germanium a été faite par nos collègues de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (ex-LPSE).

Dans un deuxième temps, j'ai étudié la cinétique de croissance de nanofils de silicium en fonction de la pression, de la température de croissance et du diamètre des gouttes. La cinétique de croissance en fonction de la pression a pu être interprétée de façon satisfaisante par la relation de Gibbs-Thomson qui relie la pression partielle du silicium dans l'eutectique au diamètre de la goutte liquide. A la température étudiée, i.e. 500°C, des paramètres physiques fondamentaux peuvent ainsi être extraits, comme le coefficient de collage des molécules de silane sur la surface de l'or, de $8 \cdot 10^{-5}$ la pression de vapeur saturante du silicium P_{∞} ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar). Ces études ont permis de déterminer les relations d'orientations cristallographiques des fils avec le substrat. Un diamètre critique de changement de direction de croissance et au dessus duquel les nanofils croissent sans défauts cristallins et préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$ a été estimé à 80 nm. Pour des diamètres inférieurs à 80 nm, il n'y pas de direction préférentielle, les nanofils changent de direction pendant la croissance. Des analyses par microscopie électronique en transmission montrent que ces changements de direction ('kinks') sont associés à des fautes d'empilement. Enfin, nos cinétiques de croissance sont peu dépendantes de la température,

relativement à ce qui est rapporté dans la littérature. On peut en effet extraire une énergie d'activation de seulement 0,14 eV entre 450 et 600°C, bien plus faible que les valeurs publiées qui se situent plutôt entre 0,5 et 2eV. Cette différence est-elle due au fait que nous utilisons du silane pur ?

Des analyses structurales ont montré un changement de morphologie le long des nanofils de silicium. En bas du nanofil, la section est un hexagone irrégulier avec 6 faces du type $\{112\}$. En haut du nanofil, la section est dodécagonale avec 6 faces du type $\{110\}$ supplémentaires par rapport à la base. Des études en fonction du temps de dépôt ont montré que cette évolution de forme est due à la croissance latérale et s'explique par la hiérarchie des cinétiques de croissance sur les différentes orientations observées. A ces variations morphologiques des nanofils on peut associer des distributions spécifiques des nanoclusters d'or. A la base des nanofils, des agrégats d'or sont présents sur toutes les faces alors qu'au sommet, les particules d'or sont uniquement localisées sur les faces $\{11\bar{2}\}$. Ces faces comportent des nanofacettes en dents de scie, orientées selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$. La nucléation des clusters d'or se produit préférentiellement sur les facettes de type $\{1\ 1\ -1\}$, dont la normale pointe vers le "haut". Les agrégats d'or ne nucléent pas sur les faces opposées, qui restent lisses. Cette dissymétrie pourrait s'expliquer par l'impossibilité de générer lors de la condensation du silicium des facettes $\{-1\ -1\ 1\}$, dont la normale pointe vers le bas.

L'intégration des nanofils dans un dispositif nécessite de pouvoir les connecter. Pour les localiser et les orienter, nous proposons d'utiliser un procédé basé sur l'oxydation localisée du silicium, pour former des ouvertures Si(111), à partir d'un substrat Si(001). Les gouttes d'or sont alors localisées dans ces ouvertures et servent à la croissance de nanofils orientés suivant une seule des directions [111].

En dernière partie, j'ai étudié la cinétique de croissance de nanofils de germanium. Les premières études ont montré que l'utilisation du germane dilué à 10% dans l'hydrogène dans notre système d'épitaxie UHV-CVD ne permet pas d'atteindre une cinétique de croissance suffisamment élevée ($<10\text{nm}/\text{min}$) pour favoriser une croissance verticale de nanofils de Ge. Pour améliorer cette cinétique de croissance, et compte tenu de notre dispositif expérimental, notre choix s'est porté sur l'utilisation du digermane dilué à 10% dans de l'hydrogène, qui présente une énergie de dissociation plus faible que celle du germane.

Ceci nous a permis d'élaborer des nanofils de Ge avec des vitesses de croissance pouvant atteindre 100 nm/min. Des analyses structurales montrent l'existence d'un évasement des nanofils. Ceci est engendré par la présence d'une croissance latérale qui augmente avec la température. Comme dans le cas des nanofils de Si, nous observons la présence de l'or sur les parois latérales des nanofils. Cependant la présence de l'or est limitée à la partie supérieure des nanofils. Cette diffusion des nanoclusters d'or sur les parois peut être diminuée en augmentant la pression de croissance.

La collaboration avec nos collègues de Mulhouse nous a permis de disposer de gouttes d'or sur des substrats Ge (111) avec une large dispersion de taille et une faible densité. Nous avons ainsi pu étudier sur un même échantillon l'effet du diamètre du catalyseur sur la croissance des nanofils. Cette étude nous a permis de déterminer un rayon critique de 6 nm en dessous duquel la croissance de nanofil ne peut avoir lieu. Ce résultat a été interprété par l'effet Gibbs-Thomson prenant comme hypothèse que l'étape limitante dans la croissance vapeur-liquide-solide est la désorption du germanium, en compétition avec l'adsorption du précurseur gazeux. Comme pour le silicium, nous avons pu extraire des paramètres physiques essentiels, qui montrent l'effet catalytique de l'or à travers une évaluation réaliste du coefficient de collage du digermane. De même, la tension de vapeur du germanium dans l'eutectique montre une valeur élevée, très au-delà de celle du germanium pur à la même température. Il nous manque une modélisation thermodynamique de la tension de vapeur des éléments d'un eutectique pour confirmer les valeurs que nous avons trouvées dans les systèmes Au-Ge et Au-Si.

Ce thème de travail a de larges perspectives de développement en particulier dans le domaine d'intégration des nanofils dans des dispositifs expérimentaux. D'un point de vue pratique, nous pouvons envisager des améliorations du procédé de localisation des fils de silicium dans les ouvertures Si(111). Ce procédé technologique pourrait être exploité pour connecter les nanofils pour l'étude de leurs propriétés électriques. De même, en vue d'applications en spintronique, une étude du dopage des nanofils de germanium à l'aide du manganèse est en cours au sein de l'équipe.

Références bibliographies

[En ligne] debatpublic-nano. - 2010.

Adhikari H., Marshall, A. F., Goldthorpe, I. A., Chidsey, C. E. D., McIntyre, P. C. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor–Liquid–Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature [Revue] ACSNano. - 2007. - Vol. 1. - pp. 415–422.

Adhikari H., McIntyre, P. C., Marshall, A. F., Chidsey, C. E. D. Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid mechanism [Revue] Journal of Applied Physics. - 2007. - Vol. 102. - pp. 094311-5.

Agnus G. Texturation de surfaces et applications: croissance autoorganisée. - 2007.

Allen J., Hemesath, E., Perea, D., Lensch-Falk, J., Li, Z., F.Yin, Gass, M., Wang, P., Bleloch, A., Palmer, R., Lauhon, L. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires [Revue] Nature nanotechnology. - 2008. - 3. - pp. 168-173.

Arbiol J., Kalache, B., i Cabarrocas, P. R., Morante, J. R. and i Morral, A. F. Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the Vapor-Solid-Solid mechanism [Revue] Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18. - p. 305606.

Baron T., Gordon, M., Dhalluin, F., Ternon, C., Ferret, P., Gentile, P. Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst: PtSi [Revue] Appl. Phys. Lett.. - 2006. - Vol. 89. - p. 233111.

Baski A. A., Erwin, S. C., Whitman, L. J. The Structure of Silicon Surfaces from (001) to (111) [Revue] Surf. Sci.. - 1997. - Vol. 392. - pp. 69-101.

Bermond J. M., Mètois, J. J., Egèa, X., Floret, F. 1995, 330, (1), 48- The equilibrium shape of silicon [Revue] Surface Science. - 1995. - Vol. 330. - pp. 48-60.

Bhimarasetti G., Sunkara, M. K. Synthesis of Sub-20-nm-Sized Bismuth 1-D Structures Using Gallium-Bismuth Systems [Revue] J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109. - p. 16219.

Björk M.T., Ohlsson, B.J., Sass, T., Persson, A.I., Thelander, C., Magnusson, M.H., Deppert, K., Wallenberg, L.R., Samuelson, L. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers [Revue] App. Phys. Lett.. - 2002. - Vol. 80. - p. 1058.

Bootsma G. A., Gassen, H. J. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. [Revue] *Journal of Crystal Growth*. - 1971. - Vol. 10. - pp. 223–234.

Borgstrom M. T., Immink, G., Ketelaars, B., Algra, R. Synergetic nanowire growth [Revue] *Nature Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 2. - pp. 541-544.

Bouchier D., Yam, V., Cammilleri, D., Renard, C., Fossard, F. Procédé d'hétéro épitaxie localisée sur diélectrique, en particulier de germanium sur silicium oxydé, et procédé et système de réalisation d'une base de fabrication de circuit intégré homogène ou hétérogène [Brevet] : WO/2009/081015. - France, 2009.

Boukai A.I., Bunimovich, Y., Tahir-Kheli, J., Yu, J.-K., Goddard, W.A., Heath, J.R. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials [Revue] *Nature*. - 2008. - Vol. 451. - pp. 168-171.

Bramblett T. R., Lu, Q., Lee, N. E., Taylor, N., Hasan, M. A., Greene, J. E. Ge(001) gas-source molecular beam epitaxy on Ge(001)2×1 and Si(001)2×1 from Ge₂H₆: Growth kinetics and surface roughening [Revue] *J. Appl. Phys.*. - 1995. - Vol. 77. - pp. 1504 -1514.

Bryllert T., Wernersson, L. E., Froberg, L. E., Samuelson, L. Vertical High-Mobility Wrap-Gated InAs Nanowire Transistor [Revue] *IEEE Elect Dev Lett*. - 2006. - Vol. 27. - pp. 323-325.

Cammilleri V. D., Yam, V., Fossard, F., Renard, C., Bouchier, D., Fazzini, P. F., Hÿtch, M. Growth kinetics of Ge crystals on silicon oxide by nanoscale silicon seed induced lateral epitaxy [Revue] *Journal of Applied Physics*. - 2009. - Vol. 106. - pp. 093512-093519.

Cammilleri V., Yam, V., Fossard, F., Renard, C., Bouchier, D., Fazzini, P., Ortolani, L., Houdellier, F., Hÿtch, M. Lateral epitaxial growth of germanium on silicon oxide [Revue] *Applied Physics Letters*. - 2008. - Vol. 93. - pp. 043110-3.

Chandrasekaran H., Sumanasekara, G. U., Sunkara, M. K. Rationalization of Nanowire Synthesis Using Low-Melting Point Metals [Revue] *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - Vol. 110. - pp. 18351–18357.

Chuang L. C., Moewe, M., Chase, C., Kobayashi, N. P., Chang-Hasnain, C., Crankshaw, S. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates [Revue] *APPLIED PHYSICS LETTERS*. - 2007. - Vol. 90. - pp. 043115-3.

Condorelli G.G., Baeri, A., Fragala, I. L., Laretta, V., Smerlo, G. Homogeneous and heterogeneous reactions in the decomposition of precursors for the MOCVD of high-k and ferroelectric films [Revue] *Materials Science in Semiconductor Processing*. - 2003.

Cros A., Derrien, J., Salvan, F. CATALYTIC ACTION OF GOLD ATOMS ON THE OXIDATION OF Si(111) SURFACES [Revue] *Surface Science*. - 1981. - Vol. 110. - pp. 471-490.

Cros A., Salvan, F., Commandre, M., Derrien, J. ENHANCEMENT OF THE ROOM TEMPERATURE OXIDATION OF SILICON BY VERY THIN PREDEPOSITED GOLD LAYERS [Revue] *Surface Science* . - 1981. - Vol. 103. - pp. L109-L114.

Cros A., Salvan, F., Derrien, J. A study of the Si-Au-Ag interface by surface techniques [Revue] *J. App. Phys.*. - 1981. - Vol. 52. - p. 4757.

Cui Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C. M. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species [Revue] *Science*. - 2001. - Vol. 293. - pp. 1289-1292.

Dailey J. W., Taraci, J., Clement, T., Smith, D. J., Drucker, J., Picraux, S. T. Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon [Revue] *Journal of Applied Physics*. - 2004. - Vol. 96. - pp. 7556-7567.

Datta S., Das, B. [Revue] *Appl. Phys. Lett.*. - 1990. - Vol. 56. - p. 665.

David T., Buttard, D., Schüllli, T., Dallhuin, F., Gentile, P. Structural investigation of silicon nanowires using GIXD and GISAXS: Evidence of complex saw-tooth faceting [Revue] *Surface Science*. - 2008. - Vol. 602. - pp. 2675–2680.

den Hertog M., Rouviere, J., Dhalluin, F., Desré, P., Gentile, P., Ferret, P., Oehler, F., Baron, T. Control of gold surface diffusion on silicon nanowires. [Revue] *Nano Lett.*. - 2008. - Vol. 8. - pp. 1544–1550.

Dick K. A. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted IIIeV nanowires [Revue] *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. - 2008. - Vol. 54. - pp. 138-173.

Dick K. A., Deppert, K., Karlsson, L.S., Seifert, W., Wallenberg, L.R., Samuelson, L. Position-Controlled Interconnected InAs Nanowire Networks [Revue] *Nano Letters*. - 2006. - Vol. 6. - p. 2842.

Dick K.A., Deppert, K., Larsson, M.W., Mårtensson, T., Seifert, W., Wallenberg, L.R., Samuelson, L. Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events [Revue] *Nature Materials*. - 2004. - Vol. 3. - pp. 380 - 384.

Dick K.A., Deppert, K., Mårtensson, T., Mandl, B., Samuelson, L., Seifert, W. Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires. [Revue] *Nano Lett.* - 2005. - Vol. 5. - pp. 761-764.

Dresselhaus M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Fleurial, J.-P., Gogna, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials [Revue] *Advanced Materials*. - 2007. - Vol. 19. - pp. 1043-1053.

Dubrovskii V. G., Sibirev, N. V., Cirlin, G. E. Kinetic Model of the Growth of Nanodimensional Whiskers by the Vapor-Liquid-Crystal Mechanism [Revue] *Technical Physics Letters*. - 2004. - Vol. 30. - pp. 682-686.

Dubrovskii V. G., Sibirev, N. V., Cirlin, G. E., Soshnikov, I. P., Chen, W. H., Larde, R., Cadel, E., Pareige, P., Xu, T., Grandidier, B., Nys, J.-P., Stievenard, D., Moewe, M., Chuang, L. C., Chang-Hasnain, C. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs nanowires [Revue] *Phys. Rev. B*. - 2009. - Vol. 79. - pp. 205316-205323.

Dumin D. J. Selective epitaxy using silane and germane [Revue] *Journal of Crystal Growth*. - 1971. - Vol. 8. - pp. 33-36 .

Eaglesham D. J., White, A. E., Feldman, L. C., Moriya, N., Jacobson, D. C. Equilibrium shape of Si [Revue] *Physical Review Letters*. - 1993. - Vol. 70. - pp. 1643-1646.

Ertekin E., Greaney, P.A., Chrzan, D. C. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures [Revue] *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. - 2005. - Vol. 97. - pp. 114325-10.

Gallas B., Berbezier, I., Derrien, J. Homoepitaxy of silicon at low temperature on clean and Ga-covered substrates [Revue] *Thin solid films*. - 1997. - Vol. 294. - pp. 69-71.

Gamalski A. D., Tersoff, J., Sharma, R., Ducati, C., Hofmann, S. Formation of Metastable Liquid Catalyst during Subeutectic Growth of Germanium Nanowires [Revue] *Nanoletters*. - 2010. - Vol. 10. - pp. 2972-2976.

Gentile P., David, T., Dhalluin, F., Buttard, D., Pauc, N., Den Hertog, M., Ferret, P., Baron, T. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees [Revue] *Nanotechnology*. - 2008. - Vol. 19. - p. 125608.

Givargizov E. I. Periodic instability in whisker growth [Revue] Journal of Crystal Growth. - 1973. - Vol. 20. - pp. 217-226.

Givargizov E. I., Sheftal, N. N., Morphology of Silicon Whiskers Grown by the VLS-Technique [Revue] Journal of Crystal Growth. - 1971. - Vol. 9. - pp. 326-329.

Givargizov E.I. Fundamental Aspects of VLS Growth [Revue] Journal of crystal growth. - 1975. - Vol. 31. - pp. 20-30.

Greve D.W. Growth of epitaxial germanium-silicon heterostructures by chemical vapour deposition [Revue] Materials Science and Engineering: B. - 1993. - Vol. 18. - pp. 22-51 .

Gudixen M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C., Lieber, C. M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics [Revue] Nature. - 2002. - Vol. 415. - pp. 617-620.

Halbwax M. Elaboration et caractérisation de couches de germanium épitaxié sur silicium pour la réalisation d'un photodétecteur en guide d'ondes [Rapport]. - Orsay : [s.n.], 2004.

Halbwax M., Renard, C., Cammilleri, D., Yam, V., Fossard, F., Bouchier, D., Zheng, Y., Rzepka, E. Epitaxial growth of Ge on a thin SiO₂ layer by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition [Revue] Journal of crystal growth. - 2007. - Vol. 308. - pp. 26-28.

Halbwax M., Rouviere, M., Zheng, Y., Bouchier, D. UHV-CVD growth and annealing of thin fully relaxed Ge films on Si(001) [Revue] Optical materials. - 2004. - Vol. 27. - pp. 822-5.

Hamers R. J., Köhler, U. K., Demuth, J. E. [Revue] Ultramicroscopy. - 1989. - Vol. 31. - pp. 10-19.

Hansen M. Constitution of Binary Alloys [Livre]. - McGraw-Hill, New York : [s.n.], 1958. - 2nd : p. 206.

Hartmann J. M., Burdin, M., Rolland, G., Billon, T. Growth kinetics of Si and SiGe on Si(100), Si(110) and Si(111) surfaces [Revue] Journal of crystal growth. - 2006. - Vol. 294. - pp. 288-295.

Hartmann J. M., Loup, V., Rolland, G., Holliger, P., Laugier, F., Vannuffel, C., Semeria, M. N. SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition [Revue] Journal of Crystal Growth. - 2002. - Vol. 236. - pp. 10-20.

Heiman A., Akhvlediani, R., Lakin, E., Zolotoyabko, E., Cyterman, C. Hydrogen content and density in nanocrystalline carbon films of a predominant diamond character [Revue] *J. Appl. Phys.* - 2003. - Vol. 94. - p. 4589.

Hirayama H., Hiroi, M., Ide, T. {311} facets of selectivity grown epitaxial Si layers on SiO₂-patterned Si(100) surfaces [Revue] *Physical Review B*. - 1993. - Vol. 8. - pp. 17331-17337.

Hourlier-Bahloul D., Perrot, P. Comprehension of the S(V)LS mechanism growth of silicon-based nanowires [Revue] *Comptes Rendus Chimie*. - 2007. - Vol. 10. - pp. 658-665.

Hsu J.W.P., Clement, T.J. Kinetics and Mechanisms of Nanowire Synthesis [Rapport]. - Oak Ridge, TN 37831 : Sandia National Laboratories, 2007.

Hultman L., Robertson, A., Hentzell, H.T.G., Engstrom, I., Psaras, P.A. Crystallization of amorphous silicon during thin-film gold reaction [Revue] *J. Appl. Phys.* - 1987. - Vol. 62. - p. 3647.

Iacopi F., Vereecken, P. M., Schaekers, M., Caymax, M., Moelans, N., Blanpain, B., Richard, O., Detavernier, C., Griffiths, H. Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of Si nanowires with low melting point metal catalysts: an effective alternative to Au-mediated growth [Revue] *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18. - p. 505307.

Jagannathan H., Deal, M., Nishi, Y., Woodruffa, J., Chidsey, C., McIntyre, P. C. Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates [Revue] *Journal of Applied Physics*. - 2006. - Vol. 100. - pp. 024318-10.

Johansson J., Wacaser, B. A., Dick, K. A., Seifert, W. Growth related aspects of epitaxial nanowires [Revue] *Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 17. - pp. S355-S361.

Kamins T.I., Williams, R.S., Basille, D.P., Hesjedal, T., Harris, J.S. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms. [Revue] *Journal of Applied Physics*. - 2001. - Vol. 89.

Kato T., Saigo, Y., Uchibe, M., Tochihara, H., Shimada, W. Cell model of Si(111)7x7 structure [Revue] *Surface Science*. - 1998. - Vol. 416. - pp. 112-120.

Kawashima T., Mizutani, T., Nakagawa, T., Torii, H. Control of Surface Migration of Gold Particles on Si Nanowires [Revue] *Nano Lett.* - 2008. - Vol. 8. - pp. 362-368.

Kikkawa J., Ohno, Y., Takeda, S. Growth rate of silicon nanowires. [Revue] Applied Physics Letters. - 2005. - Vol. 86. - pp. 123109-3.

Kodambaka S., Tersoff, J., Reuter, M. C., Ross, F. M. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. [Revue] Physical Review Letters. - 2006. - Vol. 96. - pp. 096105-4.

Kodambaka S., Tersoff, J., Reuter, M. C., Ross, F. M. Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature [Revue] Science. - 2007. - Vol. 316. - pp. 729 - 732.

Lauhon L. J., Gudiksen, M. S. and Lieber, C. M. Semiconductor nanowire heterostructures [Revue] Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A: Math. Phys. Sci.. - 2004. - Vol. 362. - pp. 1247–1260.

Lauhon L.J., Gudiksen, M. S., Wang, D., Lieber, C.M. Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures [Revue] Nature. - 2002. - Vol. 420. - pp. 57-61.

Lee J., Farhangfa, S., Lee, J., Cagnon, L., Scholz, R., Gösele, U., Nielsch, K. Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition [Revue] Nanotechnology. - 2008. - Vol. 19. - p. 365701.

Lim J. R., Whitacre, J. F., Fleurial, J.-P., Huang, C.-K., Ryan, M. A., Myung, N. V. Fabrication Method for Thermoelectric Nanodevices [Revue]. - 2005. - Vol. 17. - pp. 1488-1492.

Linwei Y., Alet, P-J., Picardi, G., Roca i Cabarrocas, P. An In-Plane Solid-Liquid-Solid Growth Mode for Self-Avoiding Lateral Silicon Nanowires [Revue] PHYSICAL REVIEW LETTERS. - 2009. - Vol. 102. - pp. 125501-4.

Lu G.-H., Huang, M., Cuma, M., Liu, F. Relative stability of Si surfaces: A first-principles study [Revue] Surface Science. - 2005. - Vol. 588. - pp. 61-70.

Lugstein A., Steinmair, M., Hyun, Y., Hauer, G., Pongratz, P., Bertagnolli, E. Pressure-Induced Orientation Control of the Growth of Epitaxial Silicon Nanowires [Revue]. - 2008. - Vol. 8. - p. 2310 .

Madras P., Dailey, E., Drucker, J. Kinetically Induced Kinking of Vapor–Liquid–Solid Grown Epitaxial Si Nanowires [Revue] Nano Letters. - 2009. - Vol. 9. - pp. 3826-3830.

Marchala G., Mangina, Ph., Janota, Chr. Crystallization of AuxSi_{1-x} amorphous alloys [Revue] Philosophical Magazine Part B. - 1980. - Vol. 42. - pp. 81 - 94.

Men F.K., Liu, F., Wang, P.J., Chen, C.H., Cheng, D.L., Lin, J.L., Himpfel, F.J. Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition. [Revue] Phys. Rev. Lett.. - 2002. - Vol. 88. - p. 096105.

Messing M. E., Hillerich, K., Johansson, J., Deppert, K., Dick, K. A. The use of gold for fabrication of nanowire structures [Revue] Gold Bulletin. - 2009. - Vol. 42. - pp. 172-181.

Migas D. B., Borisenko, V. E. The role of morphology in stability of Si nanowires. [Revue] J. Appl. Phys.. - 2009. - Vol. 105. - pp. 104316-6.

Minoda H., Shimakura, T., Yagi, K., Meyer zu Heringdorf, F. J., Horn von Hoegen, M. Gold-induced faceting on an Si(hhm) surface ($m/h=1.4-1.5$) studied by spot profile analyzing low-energy electron diffraction [Revue] Surface Science . - 1999. - Vol. 432. - pp. 69-80.

Minot E.D., Kelkensberg, F., van Kouwen, M., van Dam, J.A., Kouwenhoven, L.P., Zwiller, V., Borgström, M.T., Wunnicke, O., Verheijen, M.A., Bakkers, E.P.A.M. Single Quantum Dot Nanowire LEDs [Revue] NanoLett. - 2007. - Vol. 7. - p. 367.

Morales A. M., Lieber, C. M. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires [Revue] Science. - 1998. - Vol. 279. - p. 208.

Naidich Yu.V., Perevertailo, V.M., Grigorenko, N.F. Anisotropy of wettability of facets of monocrystals of thymol and benzophenone by their own melts [Revue] Zh. Fiz. Khim.. - 1975. - Vol. 49. - pp. 238-240.

Nebol'sin V. A., Dunaev, A. I., Zavalishin, M. A. Effect of the Line Tension at the Vapor-Liquid-Solid Boundary on the Growth of Silicon Nanocrystals [Revue] Inorganic Materials. - 2008. - Vol. 44. - pp. 559-562.

Nebol'sin V. A., Shchetinin, A. A. Korneeva, A. N., Dunaev, A. I., Dolgachev, A. A., Sushko, T. I., Tatarenkov, A. F. Development of Lateral Faces during Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Whiskers [Revue] Inorganic Materials. - 2006. - Vol. 42. - pp. 339-345.

Nebol'sin V., Shchetinin, A., Korneeva, A., Dunaev, A., Dolgachev, A., Sushko, T., Tatarenkov, A. Development of Lateral Faces during Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Whiskers [Revue] Inorg. Mater.. - 2006. - Vol. 42. - pp. 339-345.

Nebol'sin V.A., Shchetinin, A.A. Role of Surface Energy in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon [Revue] Inorganic Materials. - 2003. - Vol. 39. - p. 1050.

Nguyen P., Ng, H. T., Meyyappan, M. Catalyst metal selection for synthesis of inorganic nanowires [Revue] *Advanced Materials*. - 2005. - Vol. 17. - pp. 1773-1777.

Oehler F., Gentile, P., Baron, T., Ferret, P. The effects of HCl on silicon nanowire growth: surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter' [Revue] *Nanotechnology*. - 2009. - Vol. 20. - p. 475307.

Oehler F., Gentile, P., Baron, T., Ferret, P., Den Hertog, M., Rouvière, J. The Importance of the Radial Growth in the Faceting of Silicon Nanowires [Revue] *Nano Lett.* - 2010. - Vol. 10. - pp. 2335–2341.

Oh J., Campbell, J. C. Thermal desorption of Ge native oxides and the loss of Ge from the surface [Revue] *Journal of electronic materials*. - 2004. - Vol. 33. - pp. 364-367.

Okamoto H., Massalski, T.B. The Au-Si (gold-dilicon) system [Revue] *Bull. of Alloy Phase Diagrams*. - 1983. - Vol. 4. - p. 190.

Okihara M., Kuroda, S., Itoh, M., Hirashita, N. Effect of Stress on Oxide Edge Shape of Local Oxidation of Silicon for Various Oxydation Temperatures. [Revue] *Jpn. J. App. Phys.* - 1995. - Vol. 34. - pp. 1822-1826.

Pan A., Lin, X., Liu, R. , Li, C. , He, X. ,Gao, H., Zou, B. Surface crystallization effects on the optical and electric properties of CdS nanorods [Revue] *Nanotechnology*. - 2005. - Vol. 16. - p. 2402.

Patolsky F., Zheng, G., Hayden, O., Lakadamyali, M., Zhuang, X., Lieber, C. M. Electrical detection of single viruses [Revue] *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*. - 2004. - Vol. 101. - pp. 14017–14022.

Perea D., Lensch, J., May, S., Wessels, B., Lauhon, L. [Revue] *Journal of Applied Physics*. - 2006. - Vol. 85. - pp. 271-

Peters K., Chung, Y.-W., Cohen, J. B. Surface melting on small particles [Revue] *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - Vol. 71. - pp. 120038-12041.

Prades J. D., Arbiol, J., Cirera, A., Morante, J. R., i Morral, A. F. Concernin the 506 cm⁻¹ band in the Raman spectrum of silicon nanowires [Revue] *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - Vol. 91. - p. 123107.

Pribat C., Servanton, G., Depoyan, L., Dutartre, D. Si and SiGe faceting during selective epitaxy [Revue] Solid-State Electronics. - 2009. - Vol. 53. - pp. 865-868.

Putnam C., Filler, M., Kayes, B., Kelzenberg, M., Atwater, H. Nanoscale Chemical Characterization of Vapor-liquid-solid Grown Silicon Wires by Secondary Ion Mass Spectrometry [Conférence] MRS Fall Proceedings. - 2007. - p. 835.

Rao C. N. R., Deepak, F. L., Gundiah, G., Govindara, A. Inorganic Nanowires [Revue] Progress in Solid. - 2003. - Vol. 31. - pp. 5-147.

Ratke Lorenz, Voorhees, Peter W. Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing [Livre]. - [s.l.] : Springer, 2002.

Ristić J., Calleja, E., Trampert, A., Fernández-Garrido, S., Rivera, C., Jahn, U., Ploog, K. H. Columnar AlGaIn/GaN Nanocavities with AlN/GaN Bragg Reflectors Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si(111) [Revue] Phys. Rev. Lett. . - 2005. - Vol. 94. - p. 146102.

Ross F. M., Tersoff, J., Reuter, M. C. Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires [Revue] Physical Review Letters. - 2005. - Vol. 95. - p. 146104.

Schmidt V., Riel, H., Senz, S., Karg, S., Riess, W., Gösele, U. Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor [Revue] Small. - 2006. - Vol. 2. - pp. 85 - 88.

Schmidt V., Senz, S., Ulrich, G. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires [Revue] Nano Letters. - 2005. - Vol. 5. - pp. 931-935.

Schubert L., Werner, P., Zakharov, N. D., Gerth, G., Kolb, F. M., Long, L., Gösele, U. Silicon nanowhiskers grown on <111> Si substrates by molecular-beam epitaxy [Revue] Appl. Phys. Lett.. - 2004. - Vol. 84. - pp. 4968-4970.

Sköld N., Karlsson, L.S., Larsson, M.W., Pistol, M.E., Seifert, W., Trägårdh, J., Samuelson, L. Growth and optical properties of strained GaAs-GaxIn_{1-x}P core-shell nanowires [Revue] Nano Letters. - 2005. - Vol. 5. - p. 1943.

Takayanagi K., Tanishiro, Y., Takahashi, S., Takahashi, M. Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction [Revue] Surface Science. - 1985. - Vol. 164. - pp. 367-392.

Tan T. Y., Li, N., Gosele, U. Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the vapor-liquid-solid process? [Revue] Applied physics letters. - 2003. - Vol. 83. - p. 1199.

Tan T.Y., Li, N., Gösele, U. On the thermodynamic size limit of nanowires grown by the vapor-liquid-solid process [Revue] Applied Physics A: Materials Science & Processing. - 2004. - Vol. 78. - pp. 519-526.

Thelander C., Martensson, T., Björk, M. T., Ohlsson, B. J., Larsson, M. W., Wallenberg, L. R., Samuelson, L. Single-electron transistors in heterostructure nanowires [Revue] Applied physics letters. - 2003. - Vol. 83. - pp. 2052-2054.

Thelander C., Nilsson, H. A., Jensen, L. E., Samuelson, L. Nanowire single-electron memory [Revue] NanoLett. - 2005. - Vol. 5. - pp. 635–638.

Tsaurab B. Y., Mayer, J. W. Metastable Au-Si alloy formation induced by ion-beam interface mixing [Revue] Philosophical Magazine A. - 1981. - Vol. 43. - pp. 345 - 361.

Uryupin O. N., Vedernikov, M. V., Shabaldin, A. A., Ivanov, Y. V., Kumzerov, Y. A., Fokin, A. V. Thermoelectric Properties of InSb Nanowires Over a Wide Temperature Range [Revue] Journal of electronic materials. - 2009. - Vol. 38. - pp. 990-993.

Viernow J., Lin, J.L., Petrovykh, D.Y., Leibsle, F.M., Men, F.K. et Himpsel, F.J. Regular step arrays on silicon. [Revue] Appl. Phys. Lett.. - 1998. - Vol. 72. - p. 948.

Voigtlander B., Weber, T. Growth Processes in Si/Si(111) Epitaxy Observed by Scanning Tunneling Microscopy [Revue] Physical Review Letters. - 1996. - Vol. 77. - p. 3861.

Wagner R. S., Doherty, C. J. Controlled Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Crystals [Revue] J. Electrochem. Soc.. - 1966. - Vol. 113. - pp. 1300-1305.

Wagner R. S., Ellis, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth [Revue] Appl. Phys. Lett.. - 1964. - Vol. 4. - p. 89.

Wang C. X., Hirano, M., Hosono, H. Origin of Diameter-Dependent Growth Direction of Silicon Nanowires [Revue] Nano Lett.. - 2006. - Vol. 6. - pp. 1552–1555.

Wang F., Dong, A., Sun, J., Tang, R., Yu, H., Buhro, W. E. Solution-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires [Revue] Inorganic Chemistry. - 2006. - Vol. 45. - pp. 7511-7521.

Werner P., Zakharov, N. D., Gerth, G., Schubert, L., Gösele, U. On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy [Revue]. - 2006. - Vol. 97. - pp. 1008-1015.

Westwater J. , Gosain, D. P., Tomiya, S., Usui, S. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction [Revue] J. Vac. Sc. Technol B. - 1997. - Vol. 15. - pp. 554-557.

Wiethoff C., Ross, F. M., Copel, M., Horn-von Hoegen, M., Meyer zu Heringdorf, F.-J Au Stabilization and Coverage of Sawtooth Facets on Si Nanowires Grown by Vapor-Liquid-Solid Epitaxy [Revue] Nano Letters. - 2008. - Vol. 8. - pp. 3065-3068.

Wu Y., Cui, Y., Huynh, L. , Barrelet, C. J., Bell, D. C., Lieber, C. M. Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires [Revue] Nano Letters. - 2004. - Vol. 4. - pp. 433-436.

Xu T., Nys, J. P., Addad, A., Lebedev, O. I., Urbieta, A., Salhi, B., Berthe, M., Grandidier, B., Stiévenard, D. Faceted sidewalls of silicon nanowires: Au-induced structural reconstructions and electronic properties [Revue] Physical Review B. - 2010. - Vol. 81. - p. 115403.

Yagi K., Minoda, H., Degawa, M. Step bunching, step wandering and facetting : self-organization at Si surfaces. [Revue] Surf. Sci. Rep.. - 2001. - pp. 43-45.

Yam V., Le Thanh, V., Débarre, D., Zheng, Y., Bouchier, D. Kinetics of Si capping process of Ge/Si(0 0 1) quantum dots [Revue] Applied Surface Science. - 2004. - Vol. 224. - pp. 143-148.

Yang X., Wang, G., Slattery, P., Zhang, J. Z., Li, Y. Ultrasmall Single-Crystal Indium Antimonide Nanowires [Revue] Crystal Growth and Design. - 2010. - Vol. 10. - pp. 2479–2482.

Yu D. P., Bai, Z. G., Wang, J. J., Zou, Y. H., Qian, W., Fu, J. S., Zhang, H. Z., Ding, Y., Xiong, G. C., You, L. P., Xu, J., Feng, S. Q. Direct evidence of quantum confinement from the size dependence of the photoluminescence of silicon quantum wires [Revue] Phys. Rev. B. - 1999. - Vol. 59. - pp. R2498–R2501.

Yun S. J., Lee, S.C., Kim, B.W., Kang, S.W. Study of interaction between incident silicon and germanium fluxes and SiO₂ layer using solid-source molecular beam epitaxy [Revue] J. Vac. Sci. Technol. B . - 1994. - Vol. 12. - pp. 1167-3.

Zheng M., Zhang, L., Zhang, X., Zhang, J., Li, G. Fabrication and optical absorption of ordered indium oxide nanowire arrays embedded in anodic alumina membranes [Revue] Chem. Phys. Lett.. - 2001. - Vol. 334. - pp. 298–302.

Zhou J., Jin, C., Seol, J. H., Li, X., Shi, L. Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires [Revue] Appl. Phys. Lett.. - 2005. - Vol. 87. - pp. 133109-133111.

Zimmler M. A., Bao, J., Capasso, F., Muller, S., Ronning, C. Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation [Revue] Applied Physics Letters. - 2008. - Vol. 93. - pp. 051101-051103.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, la croissance de nanofils de silicium et de germanium a été réalisée par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide à l'aide d'un catalyseur d'or via le mécanisme vapeur-liquide-solide.

Dans un premier temps, différentes techniques : le démouillage d'un film mince, l'évaporation par faisceau d'électrons et l'épitaxie par jet moléculaire, ont été mises en œuvre pour l'obtention du catalyseur métallique pour la croissance des nanofils.

Dans un deuxième temps, la cinétique de croissance des nanofils de silicium a été étudiée en fonction de la pression, de la température de croissance et du diamètre des gouttes. Le gaz précurseur qui a été utilisé est le silane. Cette étude a permis de déterminer un diamètre critique de changement de direction de croissance, au-dessus duquel les nanofils sont épitaxiés sans défauts cristallins et préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$. Le diamètre critique a été estimé à 80 nm. La cinétique de croissance en fonction de la pression a pu être interprétée de façon satisfaisante par la relation de Gibbs-Thomson. Ceci a permis la détermination du coefficient de collage des molécules de silane sur la surface de l'or et la pression de vapeur saturante du silicium P_{∞} . Le changement morphologique de la section du nanofil et la distribution de nanoclusters d'or sur les parois ont aussi été détaillé par microscopie électronique à balayage et en transmission.

Afin de localiser et orienter les nanofils, un procédé basé sur le procédé d'oxydation localisée du silicium est proposé, pour former des ouvertures Si(111) sur un substrat Si(001). Les gouttes d'or sont alors localisées dans ces ouvertures et vont servir à la croissance de nanofils orientés préférentiellement selon la direction [111] orthogonale à la surface.

Enfin, la cinétique de croissance de nanofils de germanium a été étudiée. La limitation de l'utilisation du germane dilué à 10% dans l'hydrogène dans notre système d'épitaxie UHV-CVD a été montrée. Compte tenu de notre dispositif expérimental, le gaz précurseur a été remplacé par le digermane dilué à 10% dans de l'hydrogène afin de favoriser une croissance verticale de nanofils de Ge. Ceci a permis d'atteindre des vitesses de croissance de l'ordre de 100 nm/min.

Des analyses structurales montrent l'existence d'un évasement des nanofils. Ceci est engendré par la présence d'une croissance latérale qui augmente avec la température. Comme dans le cas des nanofils de Si, nous observons la présence de l'or sur les parois latérales. Cependant la présence de l'or est limitée à la partie supérieure des nanofils. La diffusion des nanoclusters d'or sur les parois peut être réduite en augmentant la pression de croissance.

En outre, l'étude de la vitesse de croissance des nanofils de Ge en fonction du rayon du catalyseur d'or a permis de déterminer un rayon critique de 6 nm en dessous duquel la croissance de nanofil ne peut avoir lieu. Ce résultat a été interprété à l'aide d'un modèle basé sur l'effet Gibbs-Thomson et prenant comme hypothèse que l'étape limitante dans la croissance vapeur-liquide-solide est l'adsorption du précurseur gazeux et l'évaporation du germanium.

Mots clefs : Silicium, Germanium, Epitaxie, UHV-CVD, Nanofils, Catalyseur, Or, Digermane, Facettes

Abstract

The aim of this thesis was the growth of silicon and germanium nanowires achieved by chemical vapor deposition using a gold catalyst through the vapor-liquid-solid mechanism.

Initially, various techniques such as dewetting, electron beam evaporation and molecular beam epitaxy to obtain the metal catalyst for the growth of nanowires were performed.

In a second step, the growth kinetics of silicon nanowires has been studied as a function of pressure, temperature and catalyst diameter. Silane was used as precursor gas. A critical diameter change of direction of growth and above which the nanowires grow without crystal defects and preferentially in the direction $\langle 111 \rangle$ was estimated at 80 nm. The growth kinetics depending on the pressure could be explained by the Gibbs-Thomson. This allowed the determination of the adsorption coefficient of silane molecules on the surface of gold and the saturated vapor pressure of silicon P_{∞} .

The morphological change of the section of the nanowire and the gold nanoclusters distribution on their walls were also detailed using scanning transmission electron microscopy.

A process based on the method of local oxidation of silicon is proposed to form Si(111) seeds, from Si(001) substrate. Gold droplets are then located in these seeds and are used to grow nanowires oriented along the [111] direction perpendicular to the surface.

Finally, the growth kinetics of germanium nanowires was studied. Limitation on the use of 10% germane diluted in hydrogen in our system epitaxy UHV-CVD has been shown. Given our experimental setup, the precursor gas was replaced by digermane diluted to 10% in hydrogen to promote vertical growth of Ge nanowires. This enabled us to reach growth rates up to 100 nm / min. Structural analysis showed the existence of a tapering of the nanowires. This is caused by the presence of lateral growth which increases with temperature. As in the case of Si nanowires, gold nanoclusters were observed on the sidewalls. However, the presence of gold is limited to the upper part of the nanowires. The gold nanoclusters diffusion on the walls can be reduced by increasing the growth pressure. In addition, the variation of the speed of growth of Ge nanowires according to the radius of gold catalyst allowed us to define a critical radius of 6 nm below which the nanowire growth cannot occur. This result was interpreted using a model based on the Gibbs-Thomson effect and assuming that the rate-limiting step in the vapor-liquid-solid growth is precursor gas adsorption and germanium evaporation.

Keywords : Silicon, Germanium, Epitaxy, UHV-CVD, Nanowires, Catalyst, Gold, Digermane, Facets