



**HAL**  
open science

## Etude de la croissance de nanofils de Si Ge et caractérisation par microscopie à force atomique

Alexis Potié

► **To cite this version:**

Alexis Potié. Etude de la croissance de nanofils de Si Ge et caractérisation par microscopie à force atomique. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT: 2012GRENT008 . tel-00767918

**HAL Id: tel-00767918**

**<https://theses.hal.science/tel-00767918>**

Submitted on 20 Dec 2012

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Nano Électronique et Nano Technologies

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Alexis POTIÉ**

Thèse dirigée par **Thierry BARON**  
Et co-encadrée par **Laurent MONTÈS**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique**  
et de l'**Institut de Microélectronique Électromagnétisme et  
Photonique – Laboratoire Hyperfréquences et Caractérisation**  
dans l'**École Doctorale EEATS**

# Étude de la Croissance de Nanofils de SiGe et Caractérisation par Microscopie à Force Atomique

Thèse soutenue publiquement le **5 janvier 2012**,  
devant le jury composé de :

**Pr Anne KAMINSKI**

INP Grenoble,

**Pr Georges BRÉMOND**

INSA Lyon, Rapporteur

**Dr Daniel BOUCHIER**

CNRS Orsay, Rapporteur

**Dr Dominique MANGELINCK**

CNRS Marseille, Membre

**Dr Thierry BARON**

CNRS Grenoble, Membre

**Dr Laurent MONTÈS**

MCF INP Grenoble, Membre

**Dr Bassem SALEM**

CNRS Grenoble, Membre





# Remerciements

Je remercie très chaleureusement mes encadrants : Thierry Baron, Laurent Montès et Bassem Salem.

Je remercie Anne Kaminski, Georges Brémond, Daniel Bouchier et Dominique Mangelinck, membres du jury et rapporteurs, d'avoir accepté de juger ce travail et pour leurs critiques pertinentes ayant permis de l'améliorer.

Je remercie Olivier Joubert, directeur du LTM, ainsi que Gérard Ghibaudo, directeur de l'IMEP-LAHC de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je remercie Grenoble INP qui a financé cette thèse via un Bonus Qualité Recherche.

Je tiens également à remercier les nombreuses personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler, de près ou d'un peu moins près, pendant ces trois années :

LTM : Laurence Latu-Romain, Céline Ternon, Martin Kogelschatz, Guillaume Rosaz, Florian Dhalluin, Priyanka Periwal, Thierry Luciani, Jean-Raoul Plaussu, Maelig Olivier, Mickael Martin, Pierre Delcroix, Franck Bassani, Jumana Boussey, Mohamed Saib, Thibault Honegger, Billel Salhi, Romain Cipro, Mike Gordon, Marielle "Malou" Clot, Leïla Chappe, Sylvaine Cetra, Stéphanie Berger.

IMEP-LAHC : Xin Xu, Xavier Mescot, Gustavo Ardila Rodriguez, Ronan Hinchet, Mehdi Daanoune, Rémy Lefevre, Aude Bouchard, Isil Aydin, Quentin Rafhay, Mireille Mouis, Martine Gri, Chalah Domenget.

CEA : Pascal Gentile, Fabrice Oehler, Nicolas Pauc, Ludovic Dupré, Denis Buttard, Emmanuel Hadji, Joel Eymery, Rudeesun Songmuang, Robert Köster, Pierre Ferret, Robin Thierry, François Bertin, Denis Mariolle, Nicolas Chevalier.

LMGP : Jens Kreisel, Hervé Roussel, Odette Chaix.

Enfin je remercie Frédéric Hugenell et Nadine Potié pour la relecture de ce manuscrit, ainsi que tous mes proches pour leur soutien, leurs conseils et leur intérêt, poli ou profond, pour le vaste univers des nanos.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>3</b>
1.1	Intérêt des nanofils semiconducteurs . . . . .	4
1.1.1	Transistor et microélectronique . . . . .	4
1.1.2	Dispositifs Électro Mécaniques . . . . .	5
1.1.3	Électronique . . . . .	6
1.1.3.1	Transistors à effet de champ . . . . .	6
1.1.3.2	Électronique logique et interconnexions . . . . .	8
1.1.4	Nanosystèmes électromécaniques . . . . .	8
1.1.5	Cellules photovoltaïques . . . . .	10
1.1.6	Détection chimique et applications biomédicales . . . . .	11
1.2	Méthodes de synthèse des nanofils . . . . .	12
1.2.1	Approche Bottom-up . . . . .	12
1.2.1.1	Mécanismes de croissances de nanofils . . . . .	13
1.2.2	Approche Top Down . . . . .	17
1.3	Alliage SiGe . . . . .	19
1.3.1	Structure et propriétés . . . . .	19
1.3.1.1	Aspect cristallographique . . . . .	19
1.3.1.2	Propriétés électroniques . . . . .	20
1.3.2	Applications du SiGe 2D . . . . .	23
1.3.2.1	Couches contraintes . . . . .	23
1.3.2.2	Hétérostructures . . . . .	23
1.3.3	Applications des nanofils de SiGe . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Croissance de nanofils</b>	<b>27</b>
2.1	Description du réacteur CVD et conditions expérimentales . . . . .	28
2.1.1	Bâti de croissance . . . . .	28
2.1.2	Conditions expérimentales . . . . .	30
2.2	Croissance de NF $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ catalysée par or . . . . .	30
2.2.1	Étude en température . . . . .	31
2.2.1.1	Croissance de nanofils . . . . .	31
2.2.1.2	Croissance non catalysée . . . . .	34
2.2.2	Variation de la composition des fils $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de R . . . . .	38
2.2.3	Diamètres, orientations et coudes des fils SiGe . . . . .	40
2.3	Effets du HCl sur la croissance catalysée par or . . . . .	43
2.3.1	Étude de l'influence du flux d'HCl à R et T constants . . . . .	44
2.3.2	Influence du HCl en fonction de R . . . . .	47
2.3.3	Étude de l'influence du HCl en fonction de la température . . . . .	48
2.4	Modèle phénoménologique de l'action du HCl . . . . .	50
2.4.1	Les effets du HCl : étude bibliographique . . . . .	52

2.4.2	Rôle du HCl lors de la croissance catalysée par or de nanofils de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	54
2.4.3	Interprétation et discussion	57
<b>3</b>	<b>Vers la croissance compatible CMOS</b>	<b>65</b>
3.1	Croissance de nanofils SiGe catalysée par siliciures	66
3.1.1	Les siliciures	67
3.1.2	Influence du flux de HCl	68
3.1.2.1	Morphologie des nanofils	68
3.1.2.2	Composition des nanofils	68
3.1.3	Influence de la température	70
3.1.3.1	Morphologie des nanofils	70
3.1.3.2	Composition des nanofils	73
3.1.4	Influence du ratio de flux gazeux $R$	74
3.1.4.1	Morphologie des nanofils	75
3.1.4.2	Composition des nanofils	82
3.1.5	Discussion	83
3.1.5.1	Synthèse des résultats des croissances de nanofils SiGe catalysées par siliciures	83
3.1.5.2	Rappels des mécanismes d'action du HCl	84
3.1.5.3	Interprétation des résultats	85
3.2	Croissance de nanofils de Ge à température réduite	88
3.2.1	Croissance à pression réduite	88
3.2.2	Croissance sur substrat enrichi en Ge	92
3.2.3	Augmentation des vitesses de croissance des nanofils de Ge	94
3.2.3.1	Croissance à forte pression	94
3.2.3.2	Croissance à forte pression en présence de HCl	95
3.2.3.3	Augmentation de la température à forte pression en présence de HCl	97
3.3	Hétérostructures à nanofils	99
3.3.1	Élaboration d'hétérojonctions Si/SiGe	99
3.3.2	Élaboration d'hétérostructures coeur/coquille Si/SiGe	101
<b>4</b>	<b>Caractérisation de nanofils</b>	<b>107</b>
4.1	Microscopie à Force Atomique	109
4.1.1	Principe général	109
4.1.2	Modes de fonctionnement	110
4.1.3	Pointes AFM et calcul de force	111
4.2	Caractérisation mécanique	114
4.2.1	Grandeurs caractéristiques et moyens de caractérisation	114
4.2.1.1	Calcul du module de Young	114
4.2.2	Méthodes de détermination du module de Young d'un nanofil unique (SP et G)	118
4.2.2.1	Méthode de San Paulo	120
4.2.2.2	Méthode de Gordon	120
4.2.3	Résultats expérimentaux	121
4.2.3.1	Protocole expérimental	121
4.2.3.2	Indicateur de fiabilité des mesures - Comparaison des méthodes San Paulo et Gordon	122
4.2.3.3	Résultats	126
4.3	Caractérisation piézoélectrique	132

4.3.1	Généralités . . . . .	132
4.3.1.1	propriétés piézoélectriques . . . . .	132
4.3.1.2	Echantillons de NF de GaN . . . . .	133
4.3.1.3	Méthode ZLW et premiers tests . . . . .	133
4.3.2	Nouvelle méthode et dispositif expérimental . . . . .	134
4.3.3	Mesure du potentiel piézoélectrique et interprétation . . . . .	136
4.3.4	Résultats sur NF de GaN . . . . .	137
4.4	Vers les dispositifs à nanofils . . . . .	141
4.4.1	Membranes ultra-minces suspendues . . . . .	142
4.4.2	Dispositifs . . . . .	142
4.4.3	Nanofil de SiGe connecté sur membrane . . . . .	143
<b>A Détermination de la fraction de Ge par spectroscopie Raman</b>		<b>149</b>
<b>B Détermination de la fraction de Ge par diffraction des rayons X</b>		<b>153</b>





# Introduction générale

D'un point de vue scientifique, le terme « nanofils » est un terme générique désignant une structure pleine dont l'une des dimensions est grande devant les deux autres et dont le diamètre est inférieur au micron. Les nanofils semiconducteurs, auxquels nous nous intéressons dans le cadre de ces travaux, sont étudiés depuis leur découverte en tant que brique de base pour l'amélioration des dispositifs du futur.

Mais avant d'aborder plus concrètement ce travail de thèse sur l'étude des nanofils semiconducteurs, autorisons-nous de considérer rapidement ces structures nanofils, et les nanotechnologies d'un point de vue général, à travers le prisme de la complexité.

Considérons par exemple l'évolution de l'univers que l'on pourrait qualifier de "déterministe" et qui tend vers sa complexification. Les lois physiques ont conduit à l'assemblage d'éléments de base pour constituer noyaux, atomes, et molécules, dont les interactions ont permis la formation d'étoiles, de galaxies, d'objets et de systèmes de plus en plus complexes. D'un point de vue parfaitement anthropocentriste, l'apparition de la vie comme nous la connaissons définit une nouvelle forme de complexité dans l'univers. L'évolution nous a ensuite montré que le vivant lui-même évolue par sa complexification : apparition de forme de vie intelligentes et de l'intelligence consciente avec l'humain. L'évolution de l'humain lui-même est synonyme de complexification : accroissement de ses connaissances et modification de son environnement. L'évolution conduit à l'invention, à la création pour l'amélioration des conditions. Cette évolution est synonyme de complexification. Comme programmé, l'Homme poursuit cette tâche de complexification de l'Univers en s'adaptant à son milieu, et modifiant et modelant son environnement, en créant de nouveaux outils facilitant cette adaptation : outils en pierre taillée, protection contre le froid, premières constructions, premiers moyens de locomotion, etc. Depuis son apparition jusqu'à aujourd'hui, l'environnement de l'humain se complexifie, et le nombre et le type de dispositifs, de concepts qui entourent la vie humaine se déclinent aujourd'hui en une foisonnante et parfois incompréhensible jungle d'objets à la fois bigarrés et redondants. Objets nécessaires, utiles, pratiques ou simplement ludiques ; il n'y a pas de hiérarchie, ni de frein, l'offre définit la légitimité et la nécessité sans discernement, dans une mécanique autoalimentée qui semble s'être emballée.

Malgré les conséquences parfois manifestement néfastes de cette complexification de notre Univers, l'évolution de l'humain ne peut être dissociée de l'avancement et du progrès technologique et scientifique. Aujourd'hui, l'amélioration des dispositifs est un visage de cette "complexification universelle". Nous évoluons au sein d'un univers fractal dans lequel chaque circonvolution est étudiée dès lors qu'elle est accessible, et son potentiel applicatif pour le progrès envisagé sous toutes ses formes.

Les nanofils constituent un élément de cet univers dont l'étude est nécessaire d'un point de vue fondamental, et dans le contexte plus concret de la technologie actuelle.

Ce travail s'inscrit donc dans le cadre de l'étude des nanofils semiconducteurs et est consacré

plus particulièrement à l'étude de certains mécanismes de croissance et à la caractérisation des nanofils. Plus particulièrement, nous nous intéressons ici à l'étude de nanofils de SiGe dont les applications dans l'industrie microélectronique sont variées et prometteuses.

Nous commencerons, dans le chapitre I, par replacer ces structures nanofils dans le contexte de l'évolution de la microélectronique, puis nous présenterons l'intérêt des nanofils dans différents domaines d'applications. Les méthodes de synthèse de ces structures seront également présentées. Enfin, les propriétés et différentes applications de l'alliage SiGe seront présentées avant d'introduire la technique de Microscopie à force atomique utilisée pour la caractérisation des nanofils.

Le deuxième chapitre est consacré à la croissance assistée par or de nanofils de SiGe. Après une brève description de la technique de dépôt chimique en phase vapeur et du bâti de croissance, la croissance de nanofils de SiGe catalysée par or sera étudiée en fonction de différents paramètres. Dans un deuxième temps, l'influence de HCl gazeux sur la morphologie et la composition des nanofils sera étudiée. L'action du HCl sera interprétée dans la dernière partie du chapitre et un modèle phénoménologique sera présenté. Nos résultats ainsi que ceux de la littérature seront alors interprétés grâce à ce modèle d'action.

L'or et les procédés de synthèse haute température n'étant pas compatibles avec les technologies CMOS, deux approches sont envisagées au chapitre 3 pour progresser vers la compatibilité des nanofils avec les technologies utilisées dans la microélectronique. D'une part, la croissance de nanofils SiGe catalysée par siliciures compatibles CMOS, puis la croissance faible température de nanofils de Ge pur catalysés par or seront étudiées. Différentes hétérostructures à nanofils seront aussi présentées. Nous aurons également recourt au modèle d'action du HCl décrit au chapitre 2 pour interpréter nos résultats.

Enfin, le chapitre 4 sera consacré à la caractérisation de nanofils par microscopie à force atomique. Dans un premier temps, les principes et enjeux de la caractérisation mécanique des nanofils uniques seront présentés et les modules de Young de différents types de nanofils seront mesurés. Dans un deuxième temps, la technique de nanomanipulation de nanofils utilisée pour la caractérisation mécanique sera adaptée à la génération et mesure de potentiel piézoélectrique sur des nanofils de GaN.

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Intérêt des nanofils semiconducteurs . . . . .</b>	<b>4</b>
1.1.1	Transistor et microélectronique . . . . .	4
1.1.2	Dispositifs Électro Mécaniques . . . . .	5
1.1.3	Électronique . . . . .	6
1.1.3.1	Transistors à effet de champ . . . . .	6
1.1.3.2	Électronique logique et interconnexions . . . . .	8
1.1.4	Nanosystèmes électromécaniques . . . . .	8
1.1.5	Cellules photovoltaïques . . . . .	10
1.1.6	Détection chimique et applications biomédicales . . . . .	11
<b>1.2</b>	<b>Méthodes de synthèse des nanofils . . . . .</b>	<b>12</b>
1.2.1	Approche Bottom-up . . . . .	12
1.2.1.1	Mécanismes de croissances de nanofils . . . . .	13
1.2.2	Approche Top Down . . . . .	17
<b>1.3</b>	<b>Alliage SiGe . . . . .</b>	<b>19</b>
1.3.1	Structure et propriétés . . . . .	19
1.3.1.1	Aspect cristallographique . . . . .	19
1.3.1.2	Propriétés électroniques . . . . .	20
1.3.2	Applications du SiGe 2D . . . . .	23
1.3.2.1	Couches contraintes . . . . .	23
1.3.2.2	Hétérostructures . . . . .	23
1.3.3	Applications des nanofils de SiGe . . . . .	25

---

Les structures semi conductrices unidimensionnelles constituent des éléments prometteurs pour l'amélioration des dispositifs dans le futur. Les semi conducteurs organisés selon ces nouvelles morphologies autorisent les perspectives les plus originales qui offriront moult alternatives à la microélectronique bidimensionnelle que les scientifiques et technologues auront poussée aux confins de ses possibilités industrielles.

Les nanofils, entre autres, cristallisent donc l'espoir et canalisent l'intérêt en tant que briques de bases de nouveaux composants nanoélectroniques. En ce sens, ils pourraient potentiellement être directement utilisés comme transistors qui permettraient une intégration 3D des diverses fonctions d'un dispositif électronique; le salut de la microélectronique ne résiderait ainsi plus tant dans la miniaturisation que dans l'empilement. Ces structures pourraient également être

exploitées comme éléments mécaniques dans des dispositifs type NEMS (*Nano Electro Mechanical Systems*), notamment en tant que nano-résonateurs très haute fréquence.

La première partie de ce chapitre consistera à réaliser une revue des applications potentielles des nanofils dans les technologies du futur, et plus particulièrement des nanofils semiconducteurs pour la microélectronique. La deuxième partie de ce chapitre sera l'occasion de présenter les différentes méthodes d'élaboration des nanofils semiconducteurs. Les approches *bottom-up* et *top-down* seront abordées et différents mécanismes de croissance catalysée décrits.

Différents matériaux peuvent être synthétisés sous forme de nanostructures unidimensionnelles. Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons plus particulièrement à l'alliage SiGe. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous décrirons les propriétés de cet alliage en fonction de sa composition et les avantages pour la microélectronique qui en découlent. Nous ferons une brève description de ses applications actuelles en couches minces ou nanofils.

## 1.1 Intérêt des nanofils semiconducteurs

### 1.1.1 Transistor et microélectronique

Depuis l'avènement de la microélectronique et l'apparition des circuits intégrés ou microprocesseurs, l'amélioration des performances des dispositifs est assurée par l'augmentation de la densité de transistors, donc de la complexité des circuits, permise par la réduction des dimensions de ces composants de base. En effet, comme conjecturé par G. Moore en 1965, l'amélioration continue des très nombreuses techniques mises en œuvre dans l'industrie microélectronique a permis de doubler la densité de transistors chaque année depuis 1971 (année de commercialisation du premier microprocesseur *Intel 4004*), et ainsi de réduire les coûts et la consommation et d'augmenter la puissance des dispositifs. Cette extraordinaire évolution a engendré une diversification des applications et une explosion du marché de l'informatique, de la téléphonie et autres technologies directement liées à l'industrie des semi-conducteurs. Par exemple, l'INSEE nous apprend que, de 1990 à 2006, la croissance de la consommation des produits des technologies de l'information et de la communication (TIC) est de + 13.2 % en volume à prix constant par an, contre + 1.9 % pour la consommation dans son ensemble<sup>1</sup>. C'est ainsi que le pourcentage de ménage français équipé d'au moins un ordinateur a évolué de 19 % en 1998 à 71.1 % en 2010<sup>2</sup>, que le nombre de smartphones double chaque année depuis 2007 et qu'en 2010, un mobile vendu sur quatre est un smartphone (soit 8.4 millions d'unités)<sup>3</sup>.

Pendant des années, le prix de ces technologies a progressivement diminué permettant ainsi leur diffusion à grande échelle et assurant par là même la prospérité d'une industrie en plein essor. Aujourd'hui, l'amélioration des techniques et procédés nécessaires à la poursuite de la réduction des dimensions et à l'amélioration des dispositifs par ce biais, est devenue à ce point coûteuse que la validité économique d'une telle stratégie est remise en question. Pour ajouter à ce climat de panique financière, les lois physiques allument d'un rouge anxiogène tous les voyants de contrôle du composant « transistor » dont les grandeurs caractéristiques s'approchent de l'échelle atomique. Avec la réduction des dimensions, des effets néfastes sur le

---

1. Source : INSEE - Consommation des ménages en TIC depuis 45 (2006)

2. Source : Insee - enquête auprès des ménages sur les technologies de l'information et de la communication (2008), et GfK/Médiamétrie -Référence des équipements multimédia (2010)

3. Source : GfK (2010)

fonctionnement du transistor dus aux propriétés des matériaux et à l'architecture des dispositifs apparaissent : augmentation des courants de fuite par effet tunnel direct à travers l'oxyde de grille dont l'épaisseur atteint quelques couches atomiques, effets de canal court (DIBL, diffusion de surface, électrons chauds et ionisation par impact, saturation de la vitesse des porteurs, profils de dopage, etc.), résistances parasites, etc. En d'autres termes, la microélectronique ne peut plus évoluer dans cette direction et des alternatives doivent être envisagées pour poursuivre la réduction des puissances consommées, l'augmentation des vitesses de fonctionnement, l'amélioration des performances.

Mais bâtir de nouveaux objectifs et de nouveaux moyens de les atteindre n'est pas chose aisée après 50 années passées au perfectionnement technologique d'un système et d'un concept bien particuliers. De nombreuses pistes sont donc envisagées et parmi elles, la possibilité de nouvelles architectures. La recette miracle de la microélectronique classique consistant à diminuer les dimensions pour augmenter la densité surfacique d'intégration atteignant ses limites, l'éventualité d'intégrer dans une troisième dimension apparaît comme fort séduisante et prometteuse, bien que faussement simpliste. Dans cette optique, les nanostructures unidimensionnelles telles que les nanofils, nanotubes, ou nanorubans, ont initialement attiré l'attention des scientifiques en tant que moyen de projeter le matériau dans cette troisième dimension. De nombreuses applications potentielles leur sont donc immédiatement attribuées mais peu sont pour l'instant effectivement mises en pratique ; la possibilité et l'intérêt de réalisation industrielle de ces structures sur des circuits intégrés restant à démontrer. Néanmoins, au fur et à mesure, les idées se sont affinées et les domaines d'utilisation diversifiés pour envisager des applications plus réalistes pour ces nanostructures.

### 1.1.2 Dispositifs Électro Mécaniques

Il existe une autre tendance dans l'évolution des technologies des circuits intégrés pour la poursuite de l'amélioration des performances des dispositifs. Appelée *Beyond CMOS*, elle consiste à co-intégrer des nanosystèmes électromécaniques (NEMS, *Nano Electro Mechanical System*) avec les dispositifs CMOS classiques. Les NEMS sont des dispositifs qui comportent des éléments électroniques et mécaniques, dont la fonctionnalité est basée sur au moins 1 degré de liberté mécanique, dont deux ou plus de ses dimensions sont inférieures à  $1\mu\text{m}$ , et dont la fonction peut inclure l'actionnement, l'acquisition de signal (capteur), le traitement de signal (filtre), ou être le média pour des réactions chimiques, biochimique ou des interactions bioélectriques.

Les NEMS présentent de nombreux avantages principalement liés à leurs dimensions. Outre une densité d'intégration supérieure à celle des dispositifs de plus grandes dimensions, ils présentent de hautes fréquences de résonance, des masses actives de l'ordre du femto gramme, de très faibles puissances de fonctionnement, ou encore de facteurs de qualité supérieurs à ceux des circuits électriques résonants.

Dans ce travail de thèse nous nous intéresserons également aux bénéfices apportés par les structures nanofils pour ces applications NEMS. Nous nous focaliserons sur l'intérêt des nanofils à travers deux propriétés particulières des matériaux : les propriétés piézoélectriques et piézorésistives.

Comme nous le verrons plus tard en détails, l'effet piézoélectriques permet l'apparition d'un potentiel électrique à la surface d'un matériau lorsqu'une contrainte lui est appliquée. Les semiconducteurs présentant ces propriétés sont classiquement les semiconducteurs III-V (AlN, GaN) et II-VI (ZnO). L'intérêt des nanofils dans ce cadre est que, comme l'ont montré Zhao

et coll. [1], le ZnO structuré sous forme de nanofils présente des propriétés piézoélectriques supérieures au matériau massif. Les propriétés particulières de ces nano objets sont par ailleurs d’ors et déjà exploitées par le groupe de Z. L. Wang (GeorgiaTech, EU) pour la réalisation de nanogénérateurs à base de nanofils de ZnO [2].

L’effet piézorésistif quant à lui, permet de faire varier la conductivité d’un matériau par l’application d’une contrainte. Cette propriété peut être exploitée pour la réalisation de capteurs basés sur la variation de conductivité d’un nanofil par exemple. X. Xu et coll. [3] ont publié l’étude d’un capteur de pression utilisant un nanofil disposé sur une membrane souple déformable permettant d’appliquer une contrainte sur le nanofil. D’après Xu, la variation de conductivité d’un nanofil homogène n’est que de l’ordre de 1%. Pour leur étude, les auteurs ont alors modélisé le comportement d’un nanofil comportant une jonction tunnel d’oxyde de silicium. Ils ont démontré que la déformation du NF implique directement une modulation de la largeur de cette jonction tunnel. La variation exponentielle du courant tunnel avec la largeur de la jonction permettrait alors d’envisager une variation de la conductivité de l’ordre de 60%. L’intérêt des nanofils pour ce type d’application est double : sa géométrie permet une forte déformation et une mesure du courant, et il est possible de réaliser des nanofils hétérostructurés permettant la création de barrière de potentiel pour l’obtention de jonction tunnel qui augmentent les propriétés piézorésistives des ces structures.

Dans cette première partie, nous allons présenter diverses applications basées sur les nanofils. Nous verrons que les domaines concernés ne se restreignent pas à la microélectronique et que les nanostructures unidimensionnelles peuvent être utilisées dans de nombreuses disciplines se rapportant à la physique, la chimie ou la biologie.

### 1.1.3 Électronique

#### 1.1.3.1 Transistors à effet de champ

Les nanostructures étant destinées à la microélectronique, l’étape de développement de transistor à effet de champ (*Field Effect Transistor* (FET) en anglais) à nanofils est une étape incontournable de leur mise en pratique, ce composant étant à la base de la technologie CMOS.

Dans un premier temps, des FET planaires à NF de silicium ont été développés. Les NF mis en solution sont dispersés sur un substrat de Si recouvert d’oxyde. Les contacts sont ensuite définis par lithographie classique ou e-Beam et les métaux (Al, Au, Ni, etc.) déposés par évaporation pour la réalisation de ces contacts. Cui et coll.[4] ont par exemple mis en évidence les effets de champs sur les propriétés de transport dans le cas de NF dopés  $p$  (bore) et  $n$  (phosphore) grâce à des caractérisations électriques en utilisant la face arrière du substrat comme grille. Depuis, la réalisation de ce type de dispositifs s’est largement démocratisée et de nombreuses travaux sur les NF incluent des caractérisations électriques similaires.

Le principal intérêt des structures NF ne réside pas uniquement dans ce genre de dispositif mais bien dans les FET verticaux. En effet, outre l’avantage de pouvoir utiliser une troisième dimension, les FET à NF permettent également la réalisation d’une grille enrobante qui optimise le contrôle électrostatique du canal via la tension de grille. Différents groupes proposent des procédés pour la réalisation de ce genre de dispositifs basés sur des NF élaborés par croissance catalysée [5, 6, 7]. Le FET vertical est constitué d’un NF dont la tête fait office de drain, la section centrale de canal et le pied et le substrat de source (figure 1.1).

Les étapes clés de la réalisation de ce type de dispositif sont le dépôt de l’oxyde de grille, de la grille métallique, la gravure de l’empilement de grille pour atteindre le haut du NF et la connexion de la tête du NF en dernier lieu.

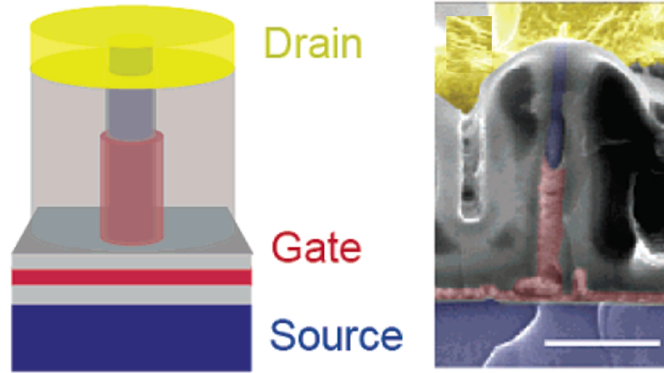


FIGURE 1.1 – Schéma d'un FET vertical à NF (gauche), et vue MEB en coupe d'un dispositif, barre d'échelle 500 nm (droite) (d'après [6]).

L'utilisation de nanostructures unidimensionnelles ouvre également la voie vers l'électronique à un électron. L'existence de blocage de Coulomb a, par exemple, été mise en évidence par Zhong et coll.[8] sur des NF de Si de 3 à 6 nm de diamètre sur des longueurs allant jusqu'à 400 nm à basse température (4.2 K). Des dispositifs à 1 électron ont ensuite été réalisés par différentes approches : transistors à partir de nanofils de Si par modulation de dopage [9], et transistor [10] ou mémoires (figure 1.2) [11] basés sur des NF hétérostructurés InP/InAs.

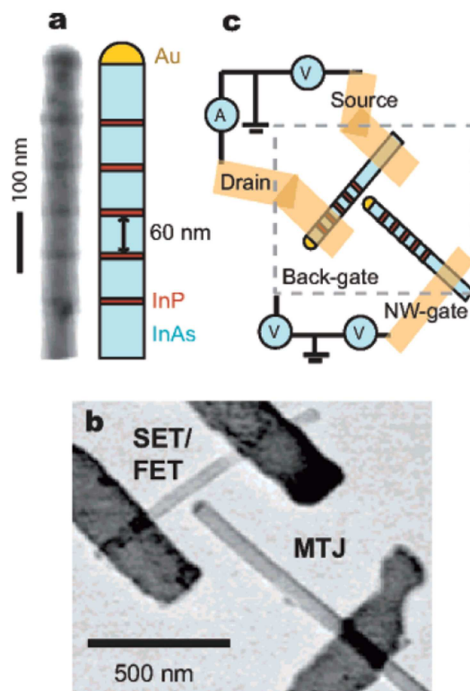


FIGURE 1.2 – a) Vue AFM et schéma d'un NF hétérostructuré InP/InAs, b) et c) vue MEB et schématique du dispositif de mémoire jonction tunnel multiple et du NF détecteur de stockage de charge (d'après [11]).



### 1.1.3.2 Électronique logique et interconnexions

En plus des composants de type FET, d'autres structures permettent la réalisation, à base de NF, de différents types de fonctions traditionnellement utilisées dans les technologies du semi conducteur. La variation de la composition ou du dopage le long du NF ou de son rayon permet par exemple la réalisation de diodes  $p-n$  [12] ou des LED [13, 14, 15]. La superposition et l'interconnexion de NF ont également permis la réalisation de fonction logiques et de décodeurs [12, 16].

Les nanofils peuvent également être intégrés en tant qu'interconnexion dans des dispositifs électroniques. Ce genre d'application offre l'avantage de pouvoir intégrer directement les fonctions décrites jusqu'ici à ces canaux de conduction. Il est par exemple possible de connecter électriquement deux électrodes grâce à la croissance d'un NF in situ (figure 1.3) [17, 18]. La réalisation de FET à partir de la croissance direct de NF guidé entre deux électrodes de silicium a été démontrée en 2008 par Quitariano et Kamins [19]. LA réalisation d'un transistor par croissance d'un nanofils de Si entre deux électrodes métalliques a plus tard été démontrée par Salem et coll. [20].

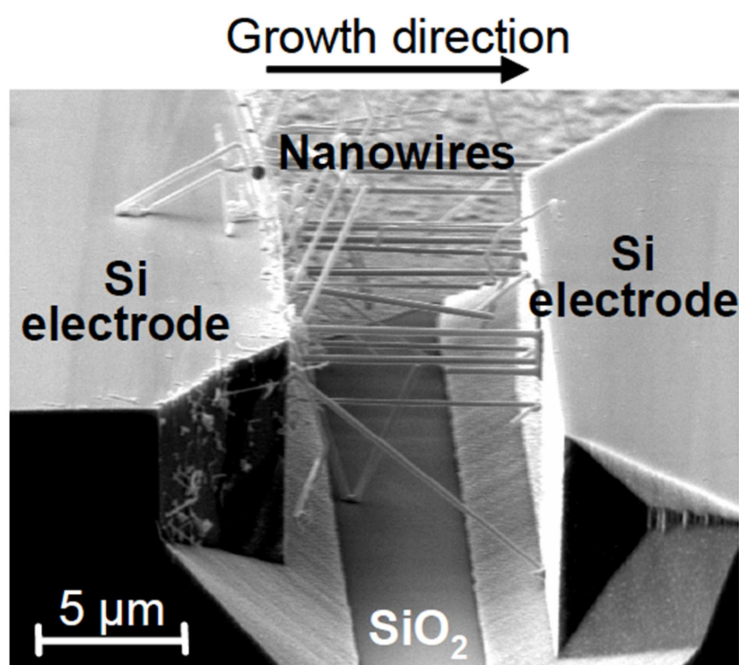


FIGURE 1.3 – Nanofils crûs horizontalement entre deux électrodes de Si dont les faces sont orientées (111) (d'après [17]).

### 1.1.4 Nanosystèmes électromécaniques

Les nanostructures unidimensionnelles sont couramment utilisées en tant que transducteurs pour des applications NEMS. La plupart des dispositifs proposés sont basés sur des résonateurs à NF ou nanotube dont les dimensions et propriétés structurales permettent d'obtenir une excellente sensibilité de détection.

Husain et coll. ont réalisé en 2003 un résonateur très haute fréquence à NF de Pt de 43 nm de diamètre et 1.3  $\mu m$  de longueur, dont les vibrations sont pilotées et mesurées par détection

magnétomotrice jusqu'à des fréquences supérieures à 1 GHz et un facteur de qualité de 8500 [21]. Feng et coll. ont réalisé un résonateur basé sur un nanofil de Si qui présente un facteur de qualité de 13500 [22]. Les applications potentielles de ce genre de dispositifs sont multiples. Des détecteurs de masse à haute résolution peuvent par exemple être développés. Un dispositif capable de mesurer jusqu'au zeptogramme a été réalisé en 2006 [23] et la résolution atomique a été démontrée en 2008 grâce à un dispositif basé sur un résonateur à nanotube de carbone [24]. La réalisation de matrices de résonateurs fonctionnalisés basés sur le même principe et permettant la détection sélective d'espèces a été démontrée par Li et coll. (figure 1.4) [25].

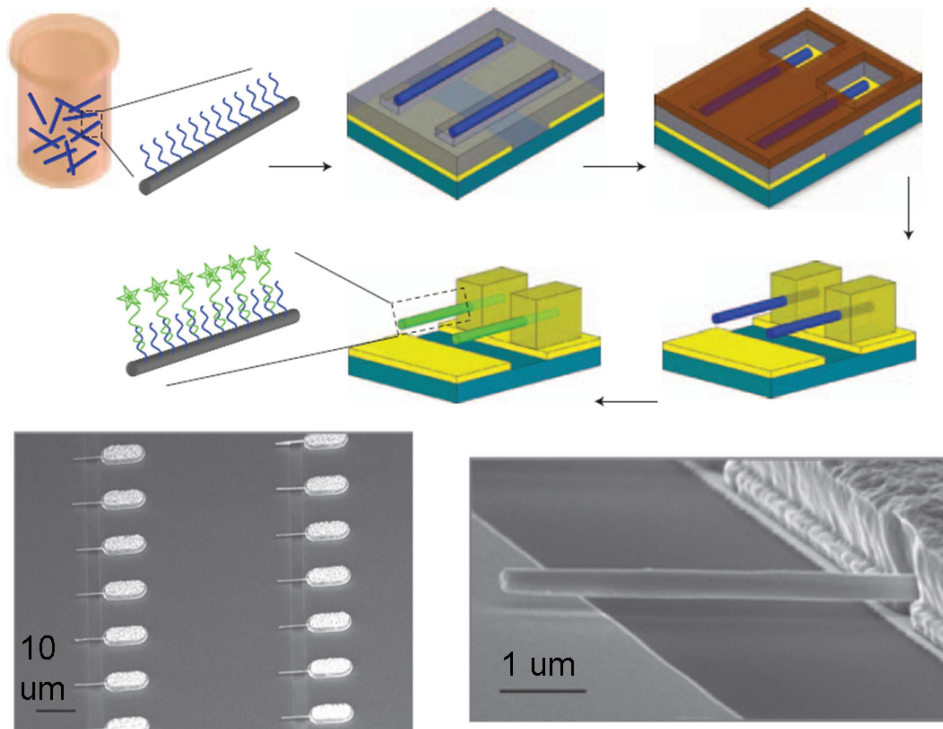


FIGURE 1.4 – Description schématique de la réalisation d'une matrice de résonateur à partir de NF de Si élaborés par approche *bottom-up*, image MEB de la matrice et zoom sur un NF unique (d'après [25]).

D'autres types de fonctions peuvent être réalisés à partir de dispositifs électromécaniques à base de nanofils. Le déplacement de NF par force électrostatique peut permettre le contact intermittent d'une nanostructure avec une électrode, et donc la réalisation d'interrupteurs à très faible tension de commutation [26], ou de mémoires programmables bistables nano électromécaniques (NEMPROM) [27].

Dans le domaine des dispositifs électromécaniques, les nanofils III/V offrent de nombreux avantages, notamment grâce à leurs propriétés piézoélectriques. Des résonateurs ont par exemple été réalisés à partir de NF de GaN [28] et de GaAs ou l'effet piézoélectrique est utilisé pour l'amplification paramétrique [29]. L'utilisation de NF piézorésistifs peut également permettre de simplifier ces nanosystèmes en intégrant le dispositif de mesure d'oscillations directement sur le capteur [30]. Néanmoins, c'est dans le domaine de la récupération d'énergie que les travaux sur les applications électromécaniques des semi conducteurs III/V sont les plus nombreux. De

nombreux travaux ont en effet été publiés sur la génération de tension par déformation de nanofils piézoélectriques. L'équipe de Z. L. Wang à GeorgiaTech (Atlanta, USA) se doit d'être citée pour la quantité impressionnante de publications à ce sujet. Ils ont par exemple étudié la génération de courant grâce à la déformation de différents types de NF par pointe AFM (figure 1.5) : ZnO [31, 32, 33], ZnO dopé [34, 35], ZnO fonctionnalisé [36] ou encore GaN [37]. Les travaux de cette équipe convergent vers la réalisation de nanogénérateurs d'énergie pour les dispositifs isolés. Cependant, une étude de Alexe et coll. basée sur les expérimentations décrites par les diverses publications du groupe Wang remet en question leurs différents résultats [38]. Leur étude indique que ces prétendues « récupérations d'énergie » par effet piézoélectriques peuvent être mises en évidence sur des NF non piézoélectriques et pourraient être dues au dispositif de mesure et que, de ce fait, l'énergie était récoltée non sur les NF mais à partir de l'instrument de mesure.

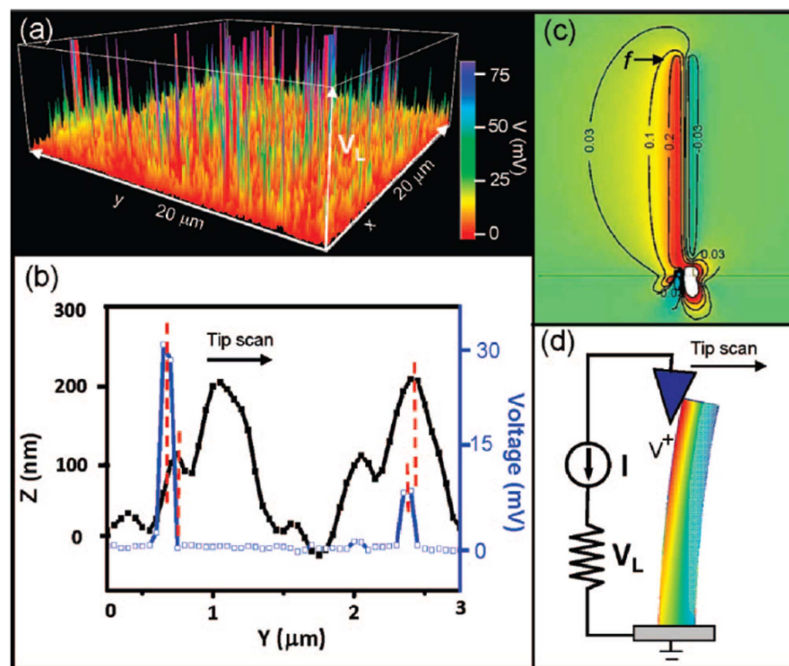


FIGURE 1.5 – Génération de potentiel piézoélectrique grâce à une matrice de NF de ZnO dopés p. (a) tracé tridimensionnel de la tension mesurée en balayant l'échantillon avec une pointe AFM. (b) Tracé d'un profil AFM typique (noir) et potentiel mesuré correspondant (bleu). (c) Calcul de la distribution du potentiel électrique dans un NF de ZnO dopé p. (d) Schéma de principe pour la déformation du NF et la mesure du potentiel piézoélectrique induit (d'après [34]).

### 1.1.5 Cellules photovoltaïques

Les nanofils, et notamment les réseaux de NF, sont des structures prometteuses pour la conversion d'énergie solaire en électricité et pourraient constituer de véritables alternatives aux technologies couches minces silicium utilisées actuellement. Elles représentent une approche qui permettrait d'augmenter le rendement des cellules solaires, tout en diminuant leurs taille et coût.

Les cellules photovoltaïques absorbent la lumière puis collectent les porteurs créés par les photons absorbés. Elles doivent donc être constituées d'un matériau permettant d'optimiser

l'absorption de lumière de façon quantitative (le maximum de rayonnement) donc un matériau suffisamment épais, puis de façon qualitative (le spectre le plus large) avec, éventuellement, différents types de jonctions. La collecte des porteurs créés par les photons doit également être optimisée pour augmenter le rendement. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser (i) un matériau de très haute qualité cristalline et (ii) des couches minces pour minimiser la quantité de défauts et d'impuretés susceptibles de piéger les porteurs.

Les propriétés d'absorption du rayonnement des NF ont été étudiées. Kelzenberg et coll. ont caractérisé l'absorption de différents réseaux de NF et ont pu observer des résultats proches des couches minces avec une augmentation d'absorption dans l'infrarouge pour une quantité de matériau 100 fois moindre [39]. Le principal intérêt des nanofils est la possibilité de séparer les directions d'absorption du rayonnement et de collecte des porteurs grâce à l'élaboration d'hétérostructures cœur-coquille. Les photons sont absorbés dans la direction axiale du NF et les porteurs collectés dans la direction radiale. La réalisation d'une hétérostructure p-n radiale grâce au dépôt d'une coquille n autour d'un NF dopé p permet de réduire considérablement les distances à parcourir par les porteurs après leur génération [40, 41]. L'autre architecture également envisagée pour la réalisation des jonctions p-n nécessaire à la collecte des porteurs est d'élaborer des NF dopés n sur un substrat dopé p [42, 43, 44].

Bien que plusieurs démonstrateurs aient été réalisés et que la génération d'énergie à partir de cellules à NF ait été démontrée, il reste à valider l'intérêt pratique de ces structures pour le photovoltaïque (i) en optimisant les étapes d'élaboration, très gourmandes en énergie, et (ii) par la réalisation pratique de cellules à NF dont le rendement égale et dépasse les rendements des cellules photovoltaïques traditionnelles.

### 1.1.6 Détection chimique et applications biomédicales

Grâce à un rapport surface/volume important, la conduction des NF est sensible à l'environnement dans lequel ils se trouvent. Il est ainsi possible de réaliser divers types de capteurs biochimiques à partir d'une structure FET à NF. Pour cela, la surface du NF est fonctionnalisée par le greffage de molécules qui présentent des fonctions chimiques leur permettant d'interagir avec des molécules présentes dans leur environnement direct. La nature des molécules greffées à la surface du NF est choisie pour réagir avec le type de molécules que l'on désire détecter. Lors de la présence de ces molécules, les interactions avec la surface fonctionnalisée induisent des modifications électrostatiques qui influencent la conductance selon le même principe qu'une tension de grille comme le montre la figure 1.6.

Selon ce principe, différents dispositifs ont été réalisés permettant la mesure de pH, la détection de protéine, ou d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  [45], d'hydrocarbures aromatiques [46], d'ADN [47], ou encore de marqueurs pour le diagnostic de cancers [48].

Enfin, différentes interactions entre nanostructures et cellules biologiques ont été illustrées dans plusieurs publications. La culture de cellules sur un substrat recouvert de NF a notamment été réalisée [49] et la possibilité d'injection d'ADN dans une cellule au moyen de nanotubes de carbone a été démontrée [50, 51].

## Conclusion

Dans cette première partie, différentes applications possibles pour les nanostructures unidimensionnelles et plus précisément des NF sont présentées. Nous avons pu constater que les domaines et disciplines auxquels les NF semiconducteurs de différents types sont destinés ne se limitent plus à la microélectronique. Les différentes caractéristiques des ces nanostructures

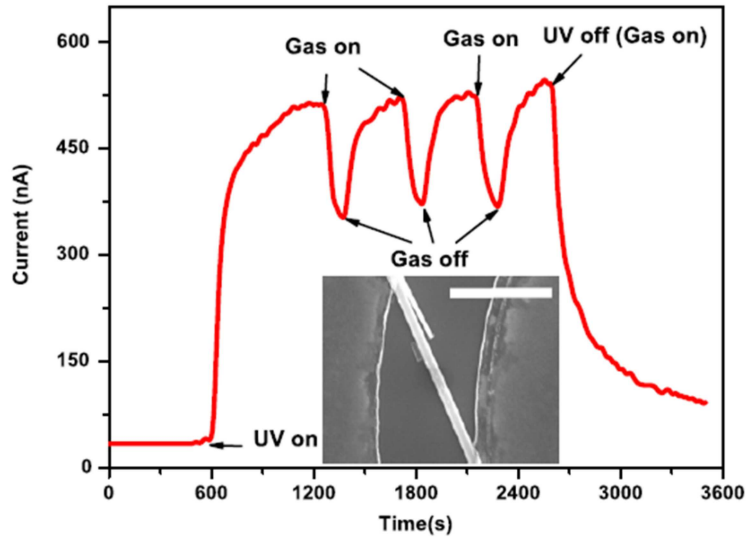


FIGURE 1.6 – variation du courant dans un NF de GaN fonctionnalisé TiO<sub>2</sub> induit par la présence de 1000 ppm de Toluène. Chaque cycle d'exposition au gaz est de 100 s. Image MEB du dispositif en médaillon (barre d'échelle = 5μm) (d'après [46]).

pourront permettre l'amélioration de dispositifs électromécaniques, des cellules photovoltaïques, et la réalisation de capteurs chimiques.

La partie suivante est consacrée aux méthodes d'élaboration des nanofils.

## 1.2 Méthodes de synthèse des nanofils

Les nombreuses techniques d'élaboration des nanofils sont regroupées selon deux types d'approches génériques : les approches *bottom-up* et *top-down*. La première consiste à « construire » les structures désirées à partir de matériaux fournis par une source extérieure. Idéalement, la réalisation de ces structures par cette approche est indépendante du substrat sur lequel elles sont élaborées. En pratique, nous verrons que la réalité est plus complexe, notamment lorsque les matériaux impliqués doivent être synthétisés sous leur forme cristalline. Les nanostructures élaborées par cette approche semblent naître du substrat et pousser jusqu'à atteindre leur taille finale. On parle alors de *croissance* de nanomatériaux. Le deuxième type d'approche consiste à créer les structures à partir du matériau désiré par des techniques de gravure. Cette approche implique que le matériau massif soit élaboré dans un premier temps ce qui induit également des contraintes technologiques.

### 1.2.1 Approche Bottom-up

Pour décrire les différents moyens d'élaboration dits *bottom-up*, il sera nécessaire de distinguer les procédés expérimentaux de synthèse, c.à.d. les techniques utilisées pour fournir le matériau et l'acheminer jusqu'au site de croissance, des mécanismes de croissance, mécanismes par lesquels les atomes vont s'agencer pour former, sur le site de croissance, la structure désirée.

Il existe de nombreux moyens de fournir et d'acheminer les matériaux nécessaires à la croissance des nanofils. Le procédé utilisé dans le cadre de ces travaux est un des procédés les plus répandus pour le dépôt de couches minces, à la fois dans la recherche et l'industrie. Le dépôt

chimique en phase vapeur (CVD pour l'anglais *Chemical Vapour Deposition*) permet le dépôt de couches minces monocristallines, polycristallines ou amorphes, de matériaux de natures variées (semiconducteurs, oxydes, diélectriques, nitrures, etc.). Le terme « phase vapeur » vient du fait que les matériaux sont acheminés sous forme de gaz appelés gaz précurseurs. Les molécules gazeuses qui contiennent les atomes de l'espèce à déposer se décomposent à la surface du substrat par des réactions le plus souvent activées thermiquement. On distingue trois phénomènes principaux qui régissent le dépôt de couches minces : le transport en phase gazeuse, les réactions en phase gazeuse, et les réactions au niveau du substrat (adsorption, décomposition, diffusion, germination, croissance).

Ce procédé est décliné en de multiples variations définies par les types de précurseurs utilisés, la pression de dépôt, ou encore l'utilisation ou non d'un plasma pour favoriser le taux de réaction des précurseurs.

Les autres techniques de dépôt de couches minces principalement utilisées sont l'épitanie par jet moléculaire (MBE pour l'anglais *Molecular Beam Epitaxy*), l'ablation laser, et la pulvérisation cathodique.

Voyons maintenant les différents mécanismes de croissances des nanofils.

### 1.2.1.1 Mécanismes de croissances de nanofils

Les méthodes d'élaboration de NF semiconducteurs utilisent les procédés de dépôt de couches minces, comme la CVD, pour acheminer les matériaux sur le site de croissance. La formation de structures unidimensionnelles nécessite un agencement des atomes bien particulier. Pour obtenir cet agencement, des particules de catalyseurs sont la plupart du temps utilisées pour favoriser le dépôt du matériau. Une vitesse de dépôt catalysé supérieure à celle du dépôt non catalysé, et l'utilisation de catalyseurs de faibles dimensions permet alors la croissance de structures dont l'une des dimensions est bien supérieure aux deux autres, dites structures unidimensionnelles.

Nous allons décrire ici deux mécanismes qui diffèrent par l'état du catalyseur pendant la croissance. Le premier fait intervenir un catalyseur liquide et le deuxième un catalyseur solide.

#### Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est le premier et le plus répandu des mécanismes pour la croissance de NF semiconducteurs. Il a été mis en évidence par Wagner et Ellis en 1964 avec le silicium [52]. Ce mécanisme met en œuvre une nanoparticule métallique de petite dimension qui, lorsqu'elle est exposée à un flux de gaz précurseur, se liquéfie par formation d'un alliage eutectique avec le matériau à déposer. Aux conditions de pression et température de croissance, la nanogouttelette agit comme un site privilégié pour l'adsorption et la décomposition des molécules du gaz précurseur ce qui induit un flux important d'adatoms à la surface. Les adatoms s'incorporent à la gouttelette et migrent alors à travers elle pour précipiter à l'interface goutte/substrat. L'agrégation des atomes à cette interface conduit à la croissance d'une structure solide nommée « nanofil », dont le diamètre est fixé par celui de la gouttelette [53]. La figure 1.7 illustre les principales étapes du mécanisme VLS dans le cas de la croissance d'un nanofil de Si à partir de silane.

Ce mécanisme fait donc intervenir une phase gazeuse (le précurseur), une phase liquide (le catalyseur), et une phase solide (le NF résultant). Pour obtenir un catalyseur liquide, il faut que l'élément à faire croître soit soluble dans le métal, et idéalement, qu'il existe un point eutectique dans leur diagramme de phase binaire.

Lors de la croissance, l'alliage liquide constitue un « pont » entre les phases. Les propriétés catalytiques de la gouttelette provoquent un enrichissement en adatoms à l'interface

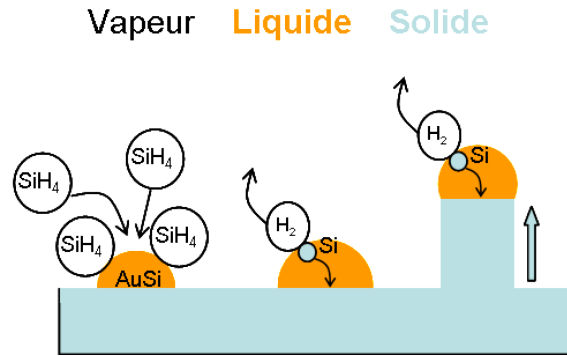


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du mécanisme VLS dans le cas de la croissance de NF de Si à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ) en utilisant l'or comme catalyseur.

vapeur/liquide qui induit un flux osmotique dirigé vers l'interface liquide/solide. La composition en adatoms de la gouttelette à cette interface augmente alors progressivement et s'écarte localement du point eutectique provoquant ainsi la précipitation des adatoms. Il y a ainsi une consommation des adatoms à l'interface liquide/solide qui entretient le flux depuis l'interface vapeur/solide vers le front de cristallisation.

Pour le cas qui nous intéresse, les diagrammes silicium/or et germanium/or présentent ce genre de point particulier à  $363^\circ\text{C}$  et  $356^\circ\text{C}$  pour une fraction Si/Au de 0.18/0.82 et Ge/Au de 0.28/0.72 [54] comme le montre la figure 1.8 dans le cas du germanium. L'existence de ce point eutectique permet l'utilisation d'une phase liquide à faible température alors que les températures de fusion isolées de l'or, du silicium et du germanium sont bien supérieures (respectivement  $1063$ ,  $1404$ , et  $936^\circ\text{C}$ ).

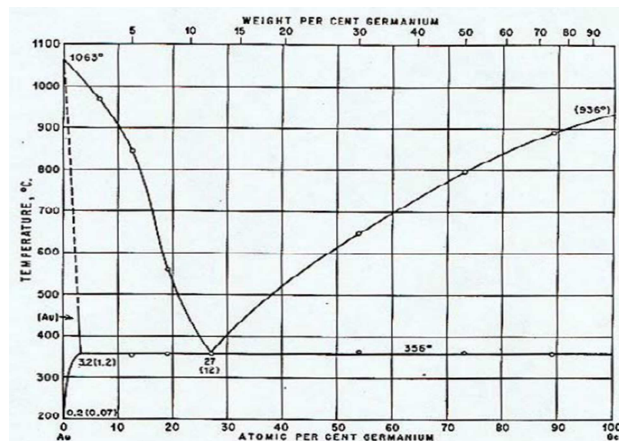


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase binaire or/germanium (d'après [55]).

Bien que les dépôts de couches minces de Si, Ge et SiGe puissent être réalisés à faibles températures dans certaines conditions, les températures classiquement utilisées sont plus hautes pour favoriser l'épitéxie et la qualité des couches [56, 57]. Le mécanisme VLS étant réalisable à des températures considérablement plus faibles, il est possible de minimiser la croissance 2D pour favoriser la croissance de structures nanofils.

- Le mécanisme VLS permet la croissance d'une gamme variée de nanofils semiconducteurs :
- semiconducteurs IV (Si, Ge, SiGe) dopés (B ou P) ou non
  - semiconducteurs III-V (GaN, GaAs, GaP, InP, InAs)
  - semiconducteurs II-VI (ZnS, ZnSe, ZnO, CdS, CdSe)

Il est également possible de réaliser des nanofils hétérostructurés (c.à.d. qui comportent des sections de composition chimique différentes) en faisant varier la nature des gaz précurseurs pendant la croissance. Deux types de structures peuvent ainsi être réalisés, les hétérostructures axiales dont la nature change le long de l'axe du nanofil, et les hétérostructures radiales (ou cœur-coquille) dont la nature change le long du rayon du nanofil. La composition de la phase gazeuse est modifiée en cours de croissance en injectant dans le bâti le précurseur du nouveau matériau à déposer. Pour les hétérostructures axiales, les conditions de croissance catalysée sont maintenues afin d'élaborer une nouvelle section dont la nature est différente de la précédente. Dans le deuxième cas, les conditions de croissance sont modifiées pour favoriser une croissance non catalysée. Le NF précédemment élaboré est alors recouvert d'une couche dont la nature chimique est différente. La figure 1.9 illustre les deux types d'hétérostructure et schématise les procédés d'élaboration [58].

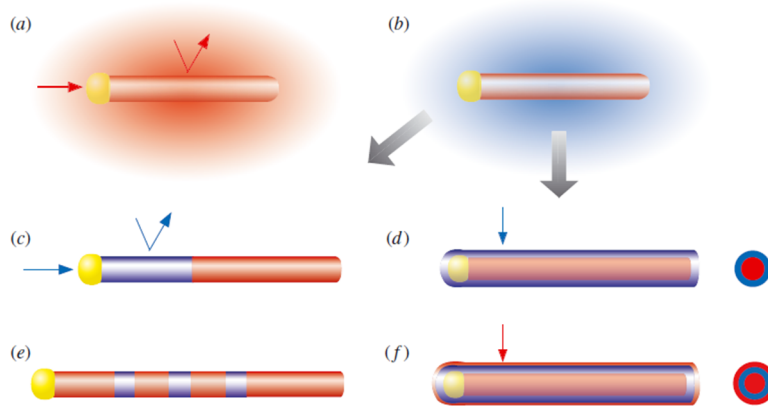


FIGURE 1.9 – Illustration de la synthèse d'hétérostructures. (a) l'incorporation préférentielle des réactifs via le catalyseur conduit à une croissance axiale. (b) La modification des réactifs peut conduire à la croissance d'une hétérostructure (c) axiale ou (d) radiale selon si le réactif est incorporé (c) via le catalyseur ou (d) uniformément sur la surface du NF. Le fait d'alterner les réactifs va permettre de synthétiser des réseaux d'hétérojonctions, ou (f) des structures cœur-coquille (d'après [58]).

Pour élaborer ces différents NF par mécanisme VLS, l'utilisation d'un catalyseur est requise. Bien que le catalyseur le plus répandu pour la croissance VLS soit l'or, ce dernier présente des inconvénients majeurs puisqu'il crée des défauts de niveau profond dans la bande interdite du silicium qui agissent comme centres de recombinaison, et diminuent la durée de vie des porteurs. Aussi, de nombreux autres métaux compatibles avec les technologies CMOS ont été utilisés pour la croissance de nanofils (aluminium [59, 60, 61, 62], gallium [60], fer [63], cuivre [64], nickel [65]). Les deux méthodes principales d'élaboration de nanoparticules de catalyseurs à partir des métaux suscités sont le démouillage de couche mince ou l'utilisation de colloïdes.

La première méthode consiste à déposer une couche mince de métal sur le substrat de croissance et à lui faire subir un traitement thermique qui conduit à la formation de nanogouttelettes



par démouillage. Le processus de formation de ces gouttelettes est complexe et dépendant de nombreux paramètres, dont l'état de surface du substrat. On peut néanmoins « contrôler » la distribution en taille de ces gouttelettes en modifiant la durée et la température de recuit ainsi que l'épaisseur de la couche mince. La seconde méthode consiste à utiliser une solution colloïdale de nanoparticules du métal désiré. Il existe par exemple dans le commerce des solutions de nanoparticules d'or dont les diamètres sont calibrés (5, 10, 20, 50, 100 nm ou plus). Cette solution permet de calibrer le diamètre des NF sur un même échantillon.

### Mécanisme Vapeur-Solide-Solide

Le mécanisme de croissance Vapeur-Solide-Solide (VSS) est comparable au mécanisme VLS, à l'exception près que le catalyseur reste solide pendant la croissance. Ce mécanisme intervient lorsque les températures de croissances sont inférieures aux températures eutectiques des alliages utilisés comme catalyseurs. Il a été mis en évidence par Kamins et coll. lors de la croissance de NF de silicium catalysée par des nanoparticules de siliciure de titane ( $\text{TiSi}_2$ ) [66, 67].

D'après Kamins, la température minimale pour la formation d'un alliage eutectique Ti-Si est autour de  $1300^\circ\text{C}$ , température bien supérieure aux températures de croissance comprises entre  $640$  et  $670^\circ\text{C}$ . Les nanoparticules de Ti-Si restent donc solides pendant la croissance et jouent néanmoins le rôle de catalyseur pour l'adsorption et la décomposition des précurseurs. Kamins explique cette catalyse par une désorption facilitée de la passivation hydrogène à partir des sites Ti en comparaison aux sites Si. Il résulte de cet effet catalytique la formation d'une fine couche de Si à la surface des particules de  $\text{TiSi}_2$ . Cet excès de Si induit un gradient de concentration à l'origine de la diffusion du Si à l'intérieur de la particule de  $\text{TiSi}_2$ . L'excès de Si dans la particule précipite ensuite préférentiellement à l'interface  $\text{TiSi}_2/\text{Si}$  car la formation d'une nouvelle interface n'est pas énergétiquement favorable. La particule est ainsi soulevée et le NF se forme. La figure 1.10 décrit les principales étapes du processus VSS.

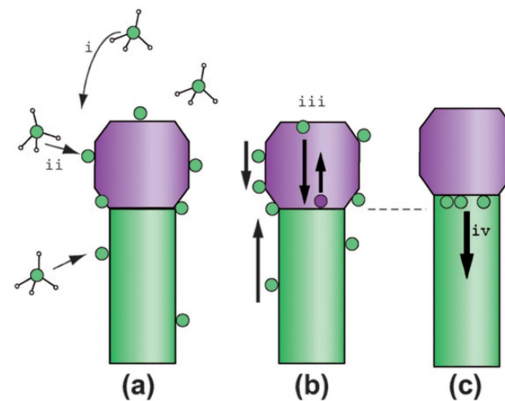


FIGURE 1.10 – Représentation schématique des principales étapes du mécanisme de croissance VSS. (a) Acheminement du précurseur à la surface du catalyseur (i) et décomposition de ce précurseur (ii). (b) Diffusion des adatoms à la surface ou dans le catalyseur (iii). (c) Incorporation des adatoms à l'interface catalyseur-NF et croissance (iv) (d'après [68]).

Kamins déclare que de toutes les étapes communes aux mécanismes VLS et VSS, celle de migration du Si à la surface ou dans la particule est la plus affectée par l'état solide plutôt que liquide de la particule de catalyseur. En effet, les coefficients de diffusion sont bien inférieurs dans un solide que dans un liquide. Ainsi, pour permettre la croissance d'un NF, cette étape ne doit pas être l'étape la plus lente car une trop rapide décomposition du Si à la surface pourrait

conduire à l'encapsulation de la particule et à l'arrêt de processus catalytique.

Même si la réduction des dimensions des nanoparticules de catalyseur peut induire une réduction de la température eutectique de l'alliage [69, 70], ce mécanisme de croissance peut potentiellement être mis en évidence pour tout type de catalyseur. Il suffit a priori que la température de croissance soit inférieure à la température eutectique de l'alliage correspondant.

Naturellement, les exemples de croissance par mécanisme VSS existant dans la littérature font intervenir des métaux dont l'alliage avec le matériau à faire croître présente des températures eutectique élevées. Lensch-Falk et coll. ont publié une étude qui regroupe les différents cas de croissance de NF Si et Ge par mécanisme VSS et rapportent l'utilisation d'une grande variété de catalyseurs : Au, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt [68].

La figure 1.11 présente des NF de Si catalysés cuivre crus par le mécanisme VSS [71]. La forme facettée du catalyseur est typique de la croissance VSS. En effet, lorsque le catalyseur est liquide pendant la croissance, il adopte une forme semi sphérique qui lui permet de minimiser son énergie de surface. S'il reste solide en revanche, il présente des facettes caractéristiques.

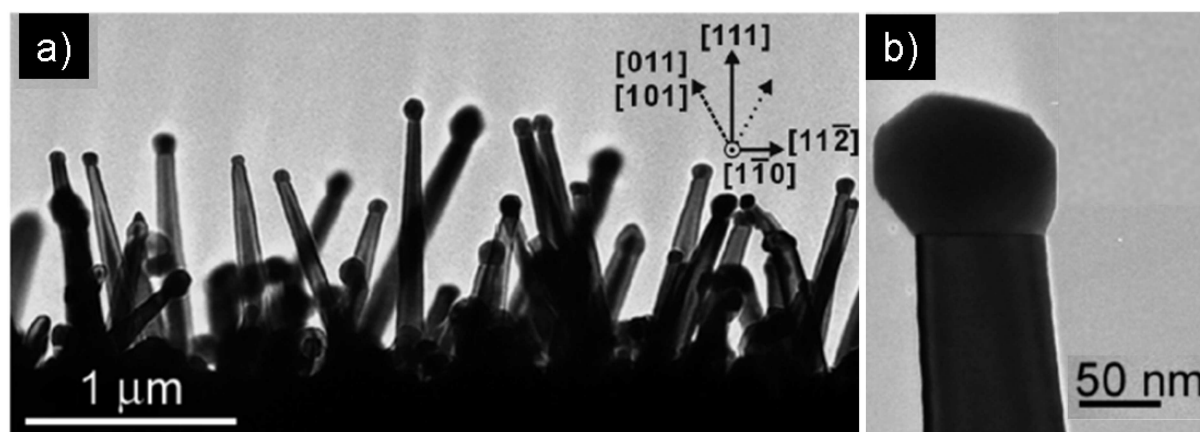


FIGURE 1.11 – Images MEB de nanofils de silicium catalysés par cuivre crus par le mécanisme VSS (a). La forme facettée du catalyseur après croissance est caractéristique du mécanisme VSS (b) (d'après [71]).

### 1.2.2 Approche Top Down

Nous avons décrit ci-dessus les techniques d'élaboration par approche *bottom-up* ou « ascendante ». Malgré tous les avantages que cette approche présente, certains aspects restent problématiques. La réalisation d'hétérostructures nécessite par exemple d'adapter les conditions de croissance catalysée de matériaux divers qui peuvent être très différentes, et le dopage des NF par incorporation des dopants via le catalyseur s'avère compliqué [72]. L'approche *top-down* permet la réalisation de NF à partir des matériaux massifs. Or, la réalisation d'hétérostructures et le dopage sont bien maîtrisés en technologie couches minces, il est ainsi possible de réaliser une grande variété de NF de façon mieux contrôlée par cette approche. En revanche, cette approche est dimensionnellement limitée par les possibilités des techniques utilisées et les états de surface des structures.

L'approche *top-down* ou « descendante » utilise les techniques classiques de dépôt, lithographie et gravure pour « sculpter » les nanostructures dans le matériau massif. Les NF peuvent

être réalisés horizontalement ou bien verticalement sur le substrat selon l'architecture désirée. Dans les deux cas, les mêmes étapes technologiques interviennent. Une couche de résine photosensible est déposée sur le substrat, puis les motifs à graver sont transférés à la résine. Pour ce faire, plusieurs approches sont envisageables : lithographe optique, lithographie électronique, nanoimpression, etc. Généralement, un masque dur est ensuite utilisé pour protéger certaines parties (le futur NF) des espèces de gravure. Les procédés de gravure permettent ensuite de graver l'excès de matériau et obtenir ainsi les NF. La figure 1.12 décrit les étapes principales de l'élaboration de NF verticaux par approche *top-down*.

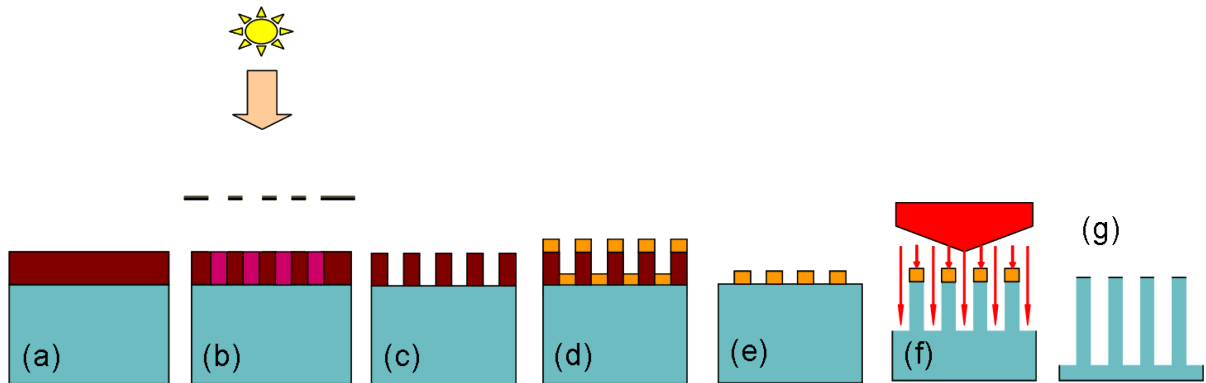


FIGURE 1.12 – Illustration du processus de gravure de NF verticaux. (a) dépôt d'une couche de résine photosensible, (b) insolation de la résine pour transfert des motifs du masque, (c) développement de la résine, (d) dépôt du masque dur (  $\text{SiO}_2$  ou métal), (e) retrait de la résine (lift-off), (f) gravure des nanostructures (plasma, DRIE), (g) retrait du masque dur et obtention des nanofils.

Pour la réalisation de structures horizontales, il est nécessaire de travailler sur des couches minces déposées sur oxyde ou SiGe. L'épaisseur de la couche sera celle du NF obtenu. Il est également possible de libérer le NF en gravant, par gravure sélective, la couche de matériau (oxyde, SiGe, etc.) situé sous le NF. On obtient de cette façon des NF ou nanopoutres suspendus. La figure 1.13 représente deux types de structures suspendues réalisés par approche top down et dont la libération s'est faite par gravure sélective du  $\text{SiO}_2$  ou du SiGe [73].

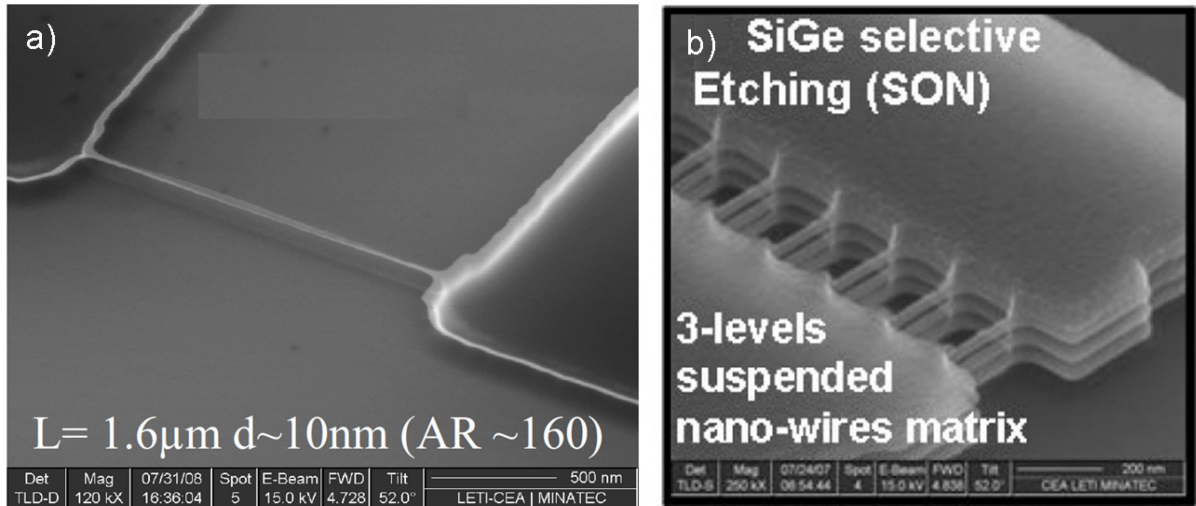


FIGURE 1.13 – Nanofils de Si suspendus réalisés par approche *top-down*. Les structures ont été libérées par gravure sélective du  $\text{SiO}_2$  (a) ou du SiGe (b) (Réalisation et images par Thomas Ernst, CEA/LETI, 2008).

## Conclusion

Nous avons décrit deux approches possibles pour l'élaboration de nanofils : les approches *bottom-up* et *top-down*. Ces deux voies ont leurs avantages et inconvénients propres et les NF élaborés selon l'une ou l'autre ne sont pas destinés aux mêmes applications. Le contrôle de la localisation des structures et la compatibilité CMOS sont par exemple problématiques pour l'approche *bottom-up* et bien plus aisés dans le cas *top-down*. En revanche l'approche *bottom-up* permet la réalisation de structures plus complexes, l'élaboration de matériaux cristallins de bonne qualité à faibles températures et sur tous substrats. L'approche *top-down* est limitée par la résolution des techniques qui permettent sa mise en œuvre, et les rugosités de surface induites par les mécanismes de gravure peuvent également être problématiques pour le transport des porteurs de charges dans les nanostructures.

Nous allons maintenant décrire les avantages du SiGe pour la microélectronique et ses différentes applications qui pourront ensuite être associées aux applications génériques des structures NF.

## 1.3 Alliage SiGe

Bien que le germanium ait été utilisé pour le développement et la réalisation du premier transistor en 1948 et durant la décennie qui a suivi, c'est le silicium qui a ensuite permis l'avènement de la microélectronique. En effet, son oxyde associé  $\text{SiO}_2$  est très stable et bon isolant, et pour ne rien gâcher, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre derrière l'oxygène.

### 1.3.1 Structure et propriétés

#### 1.3.1.1 Aspect cristallographique

Le silicium et le germanium appartiennent à la colonne IV du tableau de Mendeleïev et possèdent tous deux une structure cristalline de type diamant. Sa maille élémentaire, dérivée

d'une structure cubique face centrée, est représentée sur la figure 1.14.

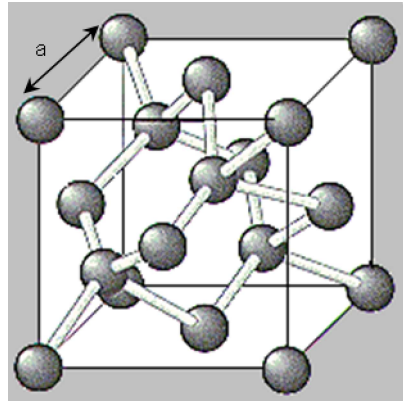


FIGURE 1.14 – Maille élémentaire de la structure diamant où  $a$  est le paramètre de maille.

Ces deux éléments sont parfaitement miscibles ce qui permet d'envisager toutes les compositions de l'alliage SiGe. Les paramètres de maille du silicium et du germanium sont de 5.4310 et 5.6575 Å respectivement, ce qui représente un désaccord de 4.2%. La loi de Vegard prévoit une variation linéaire du paramètre de maille de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la fraction  $x$  de Ge :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x \quad (1.1)$$

Cette relation permettra également de déterminer la composition des NF de SiGe via l'analyse par diffraction X des échantillons (cf. Annexe A2).

Ce désaccord de mailles entre Si et Ge et SiGe permet l'ingénierie de la contrainte sur ces matériaux en couche 2D. Les contraintes permettent la modification et le contrôle des largeurs de bande interdites, ainsi que des masses effectives et des mobilités des porteurs dans les différentes couches.

### 1.3.1.2 Propriétés électroniques

Le silicium, le germanium, et l'alliage SiGe sont des matériaux semi conducteurs à gap indirect mais leurs structures de bandes et largeurs de bande interdite sont fort différentes. La figure 1.15 représente les diagrammes de bandes des deux matériaux dans l'espace réciproque à 300 K.

Les largeurs de bande interdite du silicium et du germanium sont de 1.11 eV et 0.66 eV respectivement. La structure de bande de l'alliage dépend de la composition de ce dernier mais, contrairement au paramètre de maille, sa variation en fonction de la fraction de Ge n'est pas linéaire (Figure 1.16). R. Braunstein et coll. [74] ont déterminé la structure de bande de l'alliage SiGe (bulk) grâce à l'étude du spectre d'émission de ce système en fonction de la température et de la composition de l'alliage. Ils ont ainsi pu déterminer que la largeur de bande interdite présente une variation brutale pour un pourcentage de 85% de Germanium. Ceci est dû au fait que seules deux vallées entrent en jeu dans la structure de bande du SiGe. Pour des valeurs de silicium supérieures à 15%, le minimum de la bande de conduction de l'alliage se trouve dans la vallée X [100], c'est-à-dire que l'alliage présente une structure de bande principalement influencée par celle du silicium et au dessous de 15% de silicium, ce minimum se trouve dans la vallée L [111] ce qui traduit une influence plus importante de la structure de bande du germanium.

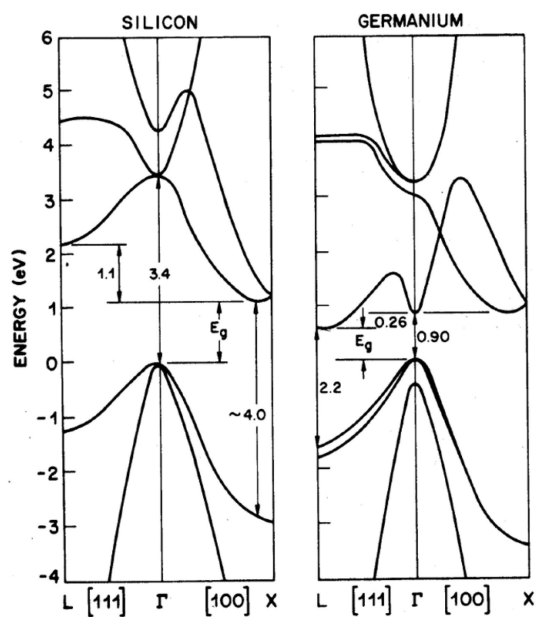


FIGURE 1.15 – Diagrammes de bande du Si et du Ge dans l'espace réciproque à 300 K.

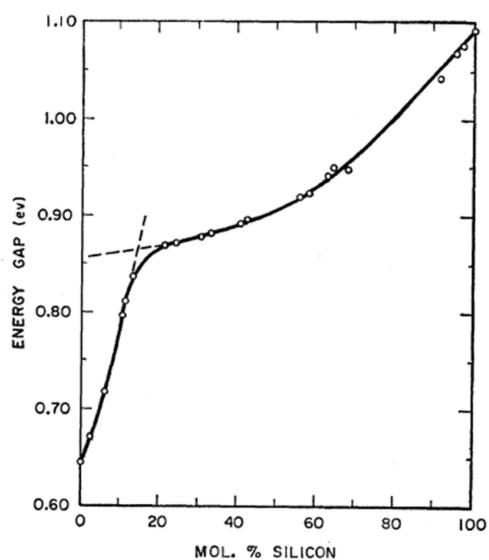


FIGURE 1.16 – Largeur de bande interdite du SiGe en fonction de la fraction atomique de Si à 296 K (d'après [74]).

Les travaux de Braunstein ne concernent que l'alliage SiGe non contraint. Or, les contraintes appliquées aux matériaux affectent leurs paramètres de mailles et leurs structures de bandes. De nombreux travaux ont été publiés sur l'étude des structures de bandes du Si, Ge et de l'alliage SiGe en fonction de la contrainte [75, 76, 77, 78]. R. People a, par exemple, calculé la largeur de bande interdite du  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  contraint sur Si (100) en fonction de  $x$  (figure 1.17).

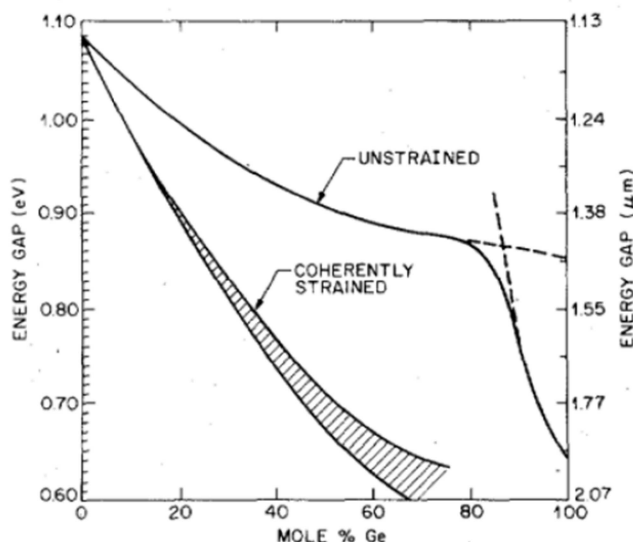


FIGURE 1.17 – Largeur de bande interdite du SiGe non contraint et du SiGe contraint sur Si (100) en fonction de la fraction atomique de Ge (d'après [77]).

Pour l'étude des propriétés électroniques de l'alliage SiGe, il faut également considérer la mobilité des porteurs qui est un paramètre important dans le transport de charges. Des valeurs de mobilités élevées permettent un transport rapide des charges, et ainsi un traitement plus rapide de l'information grâce à une vitesse de fonctionnement accrue des transistors. Avant d'aborder les mobilités des électrons et des trous dans l'alliage SiGe, on peut noter qu'elles sont plus élevées dans le germanium pur que dans le silicium pur, comme le montre le tableau 1.1.

La mobilité des porteurs dans le  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dépend elle aussi de la composition de l'alliage et de la contrainte. Fischetti et coll. [78] ont étudié ces dépendances grâce à des simulations de transport dans des couches SiGe. Ils ont pu observer que les mobilités étaient inférieures à celle du silicium dans l'alliage SiGe sauf pour des fractions de Ge supérieures à 0.9. Les travaux réalisés sur les contraintes appliquées aux couches de Si, Ge et de SiGe ont permis de dégager les configurations favorables à une augmentation de la mobilité des porteurs : le Ge relaxé et le Si contraint en tension pour les électrons, et le germanium relaxé, le Si contraint en tension et le SiGe contraint en compression pour les trous.

	Si	Ge
Électrons	1450	3900
Trous	505	1800

TABLE 1.1 – Mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

## 1.3.2 Applications du SiGe 2D

L'ingénierie des contraintes et des structures de bandes autorisés par le système Si, Ge et SiGe permet d'envisager différentes structures aux applications multiples. On en distinguera deux types correspondant à l'exploitation des contraintes ou à l'ingénierie des diagrammes de bandes. Les premières font intervenir le dépôt de couches contraintes pour améliorer les mobilités des porteurs et les secondes sont basées sur le dépôt successif de couches de nature différentes pour former des hétérostructures permettant l'ingénierie des structures de bandes.

### 1.3.2.1 Couches contraintes

Une des principales applications du SiGe dans la microélectronique actuelle est la croissance hétéroépitaxiale de SiGe sur substrat de silicium. Ces couches 2D trouvent des applications dans les transistors bipolaires où les canaux sont constitués de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ou de Si « contraint » (*strained silicon*) sur une couche de SiGe [79]. L'intérêt de ces dispositifs est basé sur le fait que, grâce à la contrainte du canal de Si ou à une forte densité de Ge dans celui-ci, la mobilité des porteurs sera largement augmentée conduisant ainsi à augmentation de la fréquence d'utilisation de ces dispositifs.

Afin d'exercer des contraintes dans les différents matériaux, il faut réaliser des empilements de couches minces de nature différentes. Dans le cas présent, les paramètres de maille du germanium et du SiGe sont légèrement supérieurs à celui du silicium. Lors de la croissance épitaxiale d'un matériau 1 de paramètre de maille  $a_1$  sur un matériau 2 de paramètre de maille  $a_2$ , le matériau 2 peut être :

- *contraint* ou *pseudomorphique* : le cristal se plie aux paramètres du matériau 1 en extension ou en tension ; c'est le cas pour des couches minces dont l'épaisseur est inférieure à une épaisseur critique  $h_c$ , épaisseur au delà de laquelle les contraintes se relaxent.
- *relaxé* : le cristal 2 garde ses paramètres propres ce qui conduit à un réseau de dislocations dans la couche. Ces dislocations sont généralement concentrées à l'interface mais peuvent aussi se propager dans la couche de matériau 2. Elles représentent des défauts majeurs qui ne peuvent être tolérés dans les couches conductrices des dispositifs.

Pour créer ces canaux, les couches contraintes sont réalisées sur une couche tampon (*buffer layer*) créée sur le substrat de silicium. Pour éviter d'accumuler les dislocations, cette couche tampon, par exemple une couche de  $\text{Si}_{1-a}\text{Ge}_a$  relaxée, sera elle-même réalisée sur une épaisse couche de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dont la composition varie linéairement ou par étapes de  $x = 0$  à  $x = a$ . Cette variation progressive de la composition de la couche permet de concentrer les défauts d'incompatibilité de réseaux dans cette couche et d'obtenir une couche tampon présentant une densité réduite de défauts. Cette combinaison de couches dont la composition varie et de couche tampon est appelée un substrat virtuel.

### 1.3.2.2 Hétérostructures

L'élaboration de structures alternant des couches de différentes natures et structure de bande permet d'obtenir des configurations particulières de structure de bandes et ainsi la réalisation de différentes fonctions.

Lorsque deux matériaux semi conducteurs différents sont mis en contact, les niveaux de fermi s'alignent et le diagramme de bande de la jonction est défini par les caractéristiques des deux semi conducteurs : largeurs de bande interdite et travaux de sortie. La jonction peut être de trois types, représentés sur la figure 1.18 :



- I) la bande interdite du SC à plus petite largeur de bande est incluse dans celle du SC à plus grand largeur de bande. Électrons et trous ont tendance à se déplacer vers le matériau à bande interdite étroite.
- II) Dans ce type de jonction, électrons et trous sont séparés et migrent chacun d'un côté ou de l'autre de la jonction en fonction de l'alignement.
- III) Cet alignement sert à travailler sur un seul type de porteur sans affecter l'autre. L'écart de bande interdite est entièrement répercuté sur une des deux bandes (valence ou conduction)

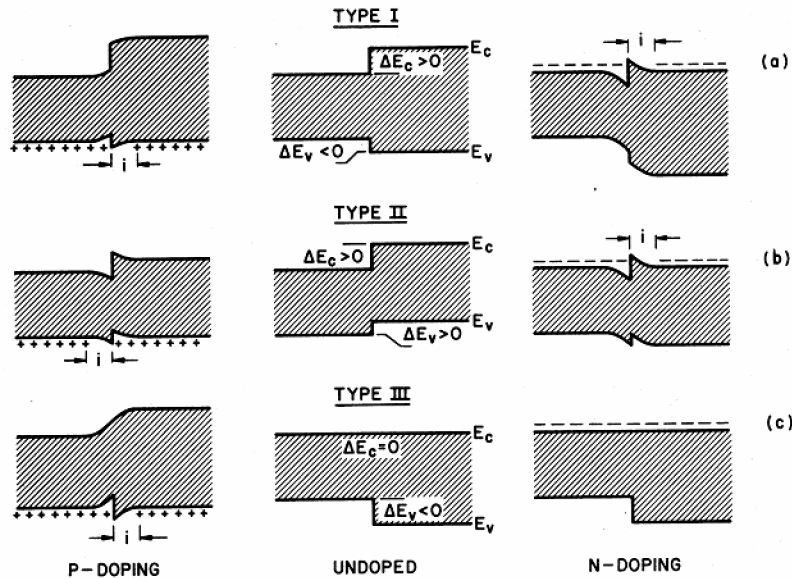


FIGURE 1.18 – Types de configurations d'alignement des bandes dans les hétérostructures : I) inclusion (a), II) marche (b), III) continue sur l'une des bandes (c) (d'après [80]).

De nombreux dispositifs à hautes performances peuvent alors être développés grâce à la combinaison de ces différentes méthodes de contrôle des caractéristiques des matériaux.

Dans le domaine de l'électronique par exemple, plusieurs architectures exploitent les avantages apportés par le SiGe et sont regroupées dans plusieurs références [81, 79] : les transistors bipolaires à hétérojonctions qui présentent de nombreux avantages par rapport aux transistors bipolaires classiques [82, 83], les transistors à effet de champ de type MODFET (*Modulation Doped Field Effect Transistors*), transistors à hautes mobilités pour l'électronique rapide [84, 85, 86], ou encore des dispositifs quantiques tels que les diodes tunnel résonantes [87, 88]. La réalisation de structures multicouches permet également d'envisager des applications optoélectroniques pour le système Si/SiGe : LED [89], photo détecteurs [90, 91, 92], et fibres optiques [93]. Enfin, grâce à leur conductivité thermique inférieure à celle des matériaux massifs correspondants [94], les super-réseaux (dont Si/SiGe) présentent également un intérêt pour les applications thermoélectriques [95].

La synthèse de nanofils de SiGe est motivée par la perspective prometteuse de combiner aux nombreuses applications propres au matériau SiGe, les applications très diversifiées des structures nanofils. Néanmoins, il va de soi que la transition des diverses structures bidimen-

sionnelles vers une architecture unidimensionnelle doit faire l'objet d'étude fondamentale en considérant notamment les propriétés mécaniques et cristallographiques des différents matériaux et la géométrie des structures.

### 1.3.3 Applications des nanofils de SiGe

Récemment, les propriétés de ces structures sont caractérisées de façon plus pratique avec pour objectif de les exploiter dans des dispositifs. toutefois, aucune application faisant intervenir les nanofils de SiGe n'est à ce jour industrialisée.

Par exemple, des études ont été effectuées sur la caractérisation électrique de NF de SiGe et la réalisation de transistors à effet de champ. Plusieurs études [96, 97, 98] ont démontré la faisabilité d'un FET à partir de NF de SiGe dopés élaborés par approche *bottom-up*. Les contacts sont réalisés aux extrémités d'un NF unique par eBeam ou FIB après que les NF aient été dispersés sur un substrat de Si dégénéré recouvert d'une couche de  $SiO_2$ . La tension de grille est appliquée en face arrière grâce au substrat de Si dégénéré. L'évolution du courant source-drain en fonction de la tension de grille montre des dépendances de la conductivité à l'effet de champ qui confirment les dopages attendus.

Nah et coll. [99] ont quant à eux réalisé un FET double grille basé sur un nanofils cœur-coquille Ge/SiGe dont la source et le drain sont dopés par implantation de bore afin de réduire les résistances d'accès et d'améliorer l'injection de charges (figure 1.19).

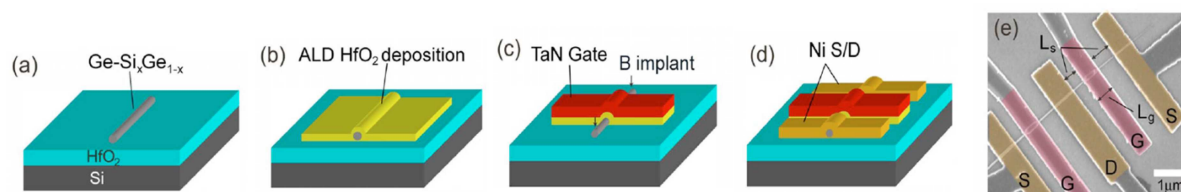


FIGURE 1.19 – Description des étapes de réalisation d'un FET double grille Ge/SiGe à S/D dopés : a) NF dispersés sur un substrat Si/HfO<sub>2</sub>, b) dépôt de l'oxyde de grille par ALD, c) dépôt de la top gate, gravure du stack de grille, et implantation S et D, d) dépôt des électrodes S et D, e) vue MEB du dispositif final (d'après [99]).

Des transistors à grille enrobante ont également été réalisés à partir de matrices NF de SiGe élaborées par approche *top down* [100, 101, 102].

Enfin l'étude des propriétés optoélectroniques des nanofils SiGe ou hétérostructures Si/SiGe indique qu'ils sont des candidats prometteurs pour le développement de nouvelles générations de cellules photovoltaïques [103, 104, 105], notamment grâce à leurs propriétés de séparation des charges et une meilleure absorption dans le visible que le Si massif.

Nous pouvons également citer d'autres applications potentielles telles que des lasers cascades, dispositifs thermoélectrique, NEMS et autres capteurs.

## Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre d'introduction que les applications utilisant des nanofils semiconducteurs sont variées. Elles concernent des domaines allant de l'électronique (FET) aux applications électromécaniques (oscillateurs) en passant par les applications optoélectroniques (diodes, photovoltaïque, etc.), les capteurs biochimiques, et les applications thermoélectriques.

Ensuite, différents moyens d'élaboration des nanofils semiconducteurs ont été présentés. Ils peuvent être regroupés selon deux approches globales dites *bottom-up* (voie ascendante) ou *top-down* (voie descendante). La première consiste à synthétiser les NF par auto-assemblage et auto-organisation de la matière via des mécanismes de croissance, type VLS ou VSS, utilisant une nanoparticule de catalyseur qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de générer un nanofil. Ces méthodes permettent l'élaboration de NF de natures variées ainsi que d'hétérostructures. La deuxième consiste à élaborer ces nanostructures à partir d'un substrat préexistant grâce à des techniques de lithographie et de gravure.

Nous avons ensuite présenté les caractéristiques de l'alliage silicium-germanium. Nous avons pu voir que toutes les compositions  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sont possibles et que les propriétés physiques telles que la largeur de bande interdite et la mobilité des porteurs dépendent de cette composition. L'utilisation combinée du Si et du SiGe en faisant varier sa composition permet de réaliser des couches minces contraintes pour favoriser la mobilité des porteurs de charges ou bien des hétérostructures pour l'ingénierie des structures de bandes. Divers exemples d'applications pour la microélectronique ont été présentés.

Enfin, la technique de microscopie à force atomique a été introduite et différents modes de fonctionnement présentés. Nous avons également pu voir l'importance des paramètres caractéristiques des pointes AFM pour le contrôle des forces appliquées. Parmi de nombreuses applications, la microscopie à force atomique permet la nanomanipulation de structures pour leur caractérisation mécanique ou piézoélectrique.

## Chapitre 2

# Croissance de nanofils

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Description du réacteur CVD et conditions expérimentales . . . . .</b>	<b>28</b>
2.1.1	Bâti de croissance . . . . .	28
2.1.2	Conditions expérimentales . . . . .	30
<b>2.2</b>	<b>Croissance de NF <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math> catalysée par or . . . . .</b>	<b>30</b>
2.2.1	Étude en température . . . . .	31
2.2.1.1	Croissance de nanofils . . . . .	31
2.2.1.2	Croissance non catalysée . . . . .	34
2.2.2	Variation de la composition des fils $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de R . . . . .	38
2.2.3	Diamètres, orientations et coudes des fils SiGe . . . . .	40
<b>2.3</b>	<b>Effets du HCl sur la croissance catalysée par or . . . . .</b>	<b>43</b>
2.3.1	Étude de l'influence du flux d'HCl à R et T constants . . . . .	44
2.3.2	Influence du HCl en fonction de R . . . . .	47
2.3.3	Étude de l'influence du HCl en fonction de la température . . . . .	48
<b>2.4</b>	<b>Modèle phénoménologique de l'action du HCl . . . . .</b>	<b>50</b>
2.4.1	Les effets du HCl : étude bibliographique . . . . .	52
2.4.2	Rôle du HCl lors de la croissance catalysée par or de nanofils de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . . . . .	54
2.4.3	Interprétation et discussion . . . . .	57

---

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les nanofils représentent une véritable alternative pour l'amélioration des dispositifs du futur. L'utilisation du SiGe pour la réalisation de nanofils permettra de combiner les avantages de ces nanostructures et de ce matériau multipliant ainsi les domaines d'application. Cependant, avant d'intégrer ces structures dans les futurs dispositifs, il est nécessaire d'en contrôler parfaitement la synthèse. La croissance des nanofils SiGe ainsi que la variation de leurs compositions ont déjà été étudiées par différentes équipes. La possibilité de modifier la fraction de Ge dans l'alliage de 0 à 100% a notamment été démontrée. Il est important de souligner que le contrôle de ce pourcentage n'est pas pour autant trivial. Il nécessite non seulement la variation du ratio des gaz précurseurs mais aussi la modification des paramètres de croissance tels que la température ou la pression afin d'obtenir des morphologies et densités de fils convenables. Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe présentent eux aussi des propriétés très prometteuses qui permettront de franchir une nouvelle étape dans l'amélioration des dispositifs. L'augmentation du niveau de complexité permettra le contrôle de paramètres physiques des matériaux de façon toujours plus précise et plus fine. Néanmoins, nous avons pu constater que leur synthèse était compliquée par l'incompatibilité des températures de

croissance catalysée du Si et SiGe. La modification des conditions de croissance (température et pression) nécessaire à la réalisation de ce genre de structures peut conduire à des instabilités de croissance [106] et s'avère très gourmande en énergie et en temps.

Afin de maîtriser la croissance et de réduire le budget énergétique, il est impératif d'étudier l'influence des conditions de croissance sur la composition et la morphologie des nanofils. Nous mettrons également en évidence les avantages de l'utilisation de HCl en tant que paramètre supplémentaire, en plus de la pression et température, permettant un meilleur contrôle des caractéristiques des nanofils.

Nous commencerons ce chapitre par la description du réacteur CVD utilisé pour réaliser toutes les croissances présentées dans ce manuscrit. Nous présenterons également les conditions de croissance, la préparation des échantillons et le déroulement d'une recette classique. La deuxième partie sera consacrée à la croissance de nanofils SiGe catalysée par or. Nous présenterons à cette occasion les paramètres importants qui interviennent dans la maîtrise de la croissance et leurs influences. Cette étape nous permettra de définir les limites en température du domaine de croissance au-delà desquelles les fils ne poussent plus. A l'intérieur de ce domaine, nous étudierons la cinétique de croissance, la morphologie et la variation de composition de fils. Dans un troisième temps, la croissance de fils SiGe en présence d'HCl sera étudiée. Comme nous le verrons, le HCl permet d'améliorer significativement la morphologie des fils, d'en contrôler la composition et d'élargir le domaine de température pour la croissance des fils SiGe. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la compréhension et à la modélisation de l'action du HCl sur les différents aspects de la croissance. En effet, la présence de HCl engendre une modification de la passivation de surface du substrat, des fils ainsi que de l'interface vapeur/liquide. Les différents effets du HCl observés seront analysés et discutés en se basant sur nos résultats expérimentaux.

## 2.1 Description du réacteur CVD et conditions expérimentales

### 2.1.1 Bâti de croissance

Toutes les croissances présentées dans ce manuscrit ont été réalisées dans un bâti de croissance RPCVD (Reduced Pressure Chemical Vapour Deposition) EasyTube<sup>TM</sup> 3000 commercialisé par la société FirstNano (figure 2.1).

Le schéma du réacteur utilisé et des lignes de gaz est représenté sur la figure 2.2. Il s'agit d'un bâti dédié au dépôt de couches minces et à la synthèse de nanomatériaux dont la chambre de dépôt est constituée d'un tube de quartz horizontal de 13 cm de diamètre et de 60 cm de longueur. Ce tube est entouré d'un four résistif permettant de travailler à des températures variant de l'ambiante à 1100°C. Ce type de réacteur est dit « à parois chaudes » car l'ensemble de la chambre (parois, gaz, substrat) est chauffé par opposition aux réacteurs dits « à parois froide » pour lesquels seul le substrat est chauffé. Le substrat est introduit au milieu de la zone de chauffe grâce à un porte échantillon en quartz autorisant l'utilisation de wafers jusqu'à 4" de diamètre. La température de croissance est contrôlée par trois thermocouples placés le long du bras soutenant le porte échantillon et est asservie sur le thermocouple se trouvant à la perpendiculaire de l'échantillon.

La pression dans la chambre est contrôlée par une pompe primaire asservie en pression ou en fréquence. La gamme de pression autorisée est comprise entre 1 et 10 Torr, d'où la qualification de CVD à Pression Réduite (*Reduced Pressure-CVD*).

Le bâti de CVD est équipé de 8 lignes de gaz indépendantes ainsi que d'une ligne d'azote. Les flux des différents gaz sont commandés par électrovannes et contrôlés par des débitmètres



FIGURE 2.1 – Équipement CVD FirstNano EasyTube<sup>TM</sup> 3000

de précision adaptés à chaque gaz. La configuration de ces lignes permet l'utilisation du  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCl}$  ainsi que du  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ . Les gaz sont acheminés par trois lignes différentes :

- La *Background Line* débouche au début de la chambre de dépôt, à l'opposée de la pompe primaire. Elle permet d'instaurer un flux de gaz porteur continu et laminaire.
- Les gaz précurseurs sont acheminés grâce à la *Inject Line*, dont la sortie débouche juste avant le porte échantillon dans le sens du flux.
- La *Vent Line* ne passe pas par la chambre de dépôt et débouche au niveau de la pompe primaire. Elle permet de ne pas injecter les gaz dans la chambre lors des phases transitoires du process (rampes de flux) et de purger les différentes lignes amont d'acheminement des gaz.

Le flux de la pompe primaire (ou *pompe process*) est dirigé vers un épurateur qui permet le traitement des gaz sortant du réacteur par décomposition thermique et l'oxydation.

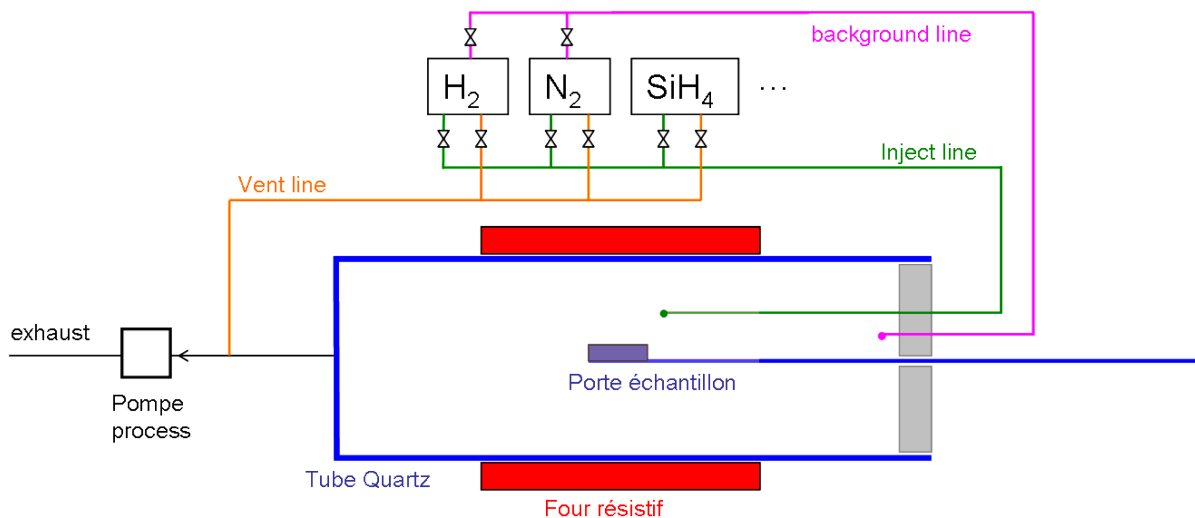


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du bâti de croissance et des lignes de gaz.

### 2.1.2 Conditions expérimentales

Les nanofils de SiGe présentés dans cette section ont crû sur substrats de silicium orientés (111). La proportion et la température nécessaires à la formation de l'alliage eutectique métal/semi-conducteur étant proches pour Au/Si et Au/Ge (80% et 70% d'or à 360°C environ)[54], nous avons utilisé l'or comme catalyseur.

Avant le dépôt d'or, les substrats de Si doivent subir un nettoyage qui consiste à enlever l'oxyde natif, les poussières et contaminations organiques. Dans un premier temps, la couche d'oxyde natif est gravée par un bain dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 49% dans l'EDI pendant 30 secondes. Immédiatement après, les échantillons sont plongés dans une solution d'acide de Caro ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 :3) qui permet d'enlever les molécules organiques et d'oxyder chimiquement l'échantillon en surface. Cette couche d'oxyde est ensuite gravée dans un mélange HF/NH<sub>4</sub>F (1 :6) (*Buffered Oxide Etch*) qui permet de réduire la rugosité de surface et de mieux révéler le plan (111) du silicium [107, 108].

Comme nous l'avons déjà abordé dans le premier chapitre, les nanoparticules de catalyseurs sont obtenues par deux approches différentes. La première consiste à déposer sur le substrat nettoyé une couche de 2 nm d'or par évaporation. La deuxième approche consiste à déposer une solution de colloïdes d'or calibrés entre 10 et 100nm sur le substrat et à laisser évaporer le solvant. Des substrats témoins sans or sont utilisés pour contrôler la croissance non catalysée. Les substrats sont introduits dans la chambre de dépôt et recuit à 650°C sous H<sub>2</sub> pendant plusieurs minutes. Ce recuit permet la formation de nano gouttelettes d'alliage eutectique or/silicium par démouillage de la couche d'or ou à partir des colloïdes d'or. Dans le cas d'une couche d'or de 2 nm, un recuit de 10 minutes permet d'avoir une distribution de diamètres satisfaisante [109, 110]. Les colloïdes permettent l'obtention d'îlots de diamètres plus contrôlés. Cependant, la migration de l'or sur le substrat pendant le recuit conduit à la coalescence de certaines particules produisant ainsi des îlots de diamètres bien plus importants. La température de la chambre est ensuite abaissée à la température désirée pour la croissance des nanofils et les gaz précurseurs injectés dans la chambre de dépôt. La préparation des substrats et l'obtention des particules de catalyseurs sont décrits en détail dans les thèses de messieurs Dhalluin [109] et Oehler [110].

Pour toutes les croissances présentées dans ce chapitre, les précurseurs utilisés sont le silane pur (SiH<sub>4</sub>) et le germane (GeH<sub>4</sub>) dilué à 5% dans le dihydrogène(H<sub>2</sub>), et le H<sub>2</sub> est utilisé comme gaz porteur. Dès le recuit et jusqu'à la fin de l'étape de croissance, le flux de H<sub>2</sub> est maintenu à 1.9 slpm et la pression totale à 4.5 Torr. Ces conditions ont été optimisées par F. Oehler pour la croissance de nanofils de Si [110].

La morphologie, les dimensions et la densité des nanofils sont caractérisées par MEB. La vitesse de croissance (en nm/min ou  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) est définie comme la longueur moyenne du tapis de fils divisée par le temps de croissance. Leurs qualités cristallines et orientations sont déterminées par images TEM. La fraction de Ge (x) de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est déterminée par diffraction X en utilisant la loi de Vegard [111] ainsi que par spectroscopie Raman [112] (voir annexe A). Il est important de noter que la composition des fils est déterminée sur l'échantillon entier et non sur des NF uniques. Il s'agit donc de la composition moyenne de l'échantillon.

## 2.2 Croissance de NF Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> catalysée par or

La croissance par CVD de nanofils Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> catalysée par or a déjà été étudiée par le passé [113, 114, 115, 116, 117]. L'étude que nous allons présenter ci-après constitue une mise à ni-

veau de l'état de l'art. Elle consiste en la réalisation de « croissances témoins » pour définir l'évolution des caractéristiques remarquables des nanofils en fonction des différents paramètres, dans nos conditions de croissance. C'est en se basant sur ces croissances de référence que nous interpréterons ensuite l'influence de nouveaux paramètres comme l'introduction du HCl. Les caractéristiques des nanofils que nous étudierons sont : la présence ou non de nanofils (estimation qualitative de la densité), la morphologie (fils droits, coudés, conicité), les vitesses de croissance, et la composition de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Nous étudierons l'évolution de ces caractéristiques en fonction de la température, puis en fonction du rapport de flux R. Le rapport R est défini comme suit :

$$R = \frac{\Phi_{\text{GeH}_4}}{\Phi_{\text{GeH}_4} + \Phi_{\text{SiH}_4}} \quad (2.1)$$

où  $\Phi_X$  est égal au flux du précurseur X pur (dans le cas du  $\text{GeH}_4$ ,  $\Phi_{\text{GeH}_4}$  est donc égal à 5% du flux de germane dilué). Pour les croissances présentées dans ce chapitre, le flux de germane dilué est maintenu constant à 90 sccm ( $\Phi_{\text{GeH}_4}=4.5$  sccm). Pour faire varier R entre 0.048 et 0.15, le flux de silane a été varié de 90 à 25 sccm.

## 2.2.1 Étude en température

### 2.2.1.1 Croissance de nanofils

L'influence de la température a été étudiée pour R constant égal à 0.15 (flux de silane égal à 25 sccm). La figure 2.3 montre les clichés MEB d'échantillons crûs pendant 40 minutes à des températures variant de 325 à 450°C. Cette figure offre une vision d'ensemble des échantillons après croissance permettant de juger de la densité de nanofils. On constate qu'à 325°C, la densité de fils est très faible (moins de  $1 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ); peu de catalyseurs ont engendré un nanofil comme l'attestent les nombreux îlots de catalyseurs observables sur le substrat. Entre 350 et 400°C, la densité est plus importante ( $\sim 30 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) et la croissance catalysée a eu lieu sur de nombreux catalyseurs. On peut néanmoins distinguer des taches d'or de taille très importante par rapport aux dimensions des fils. À 425 et 450°C, on observe une diminution de la densité de fils (jusqu'à  $\sim 25 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) ainsi qu'un important dépôt non catalysé.

On peut voir sur la figure 2.4 des clichés MEB en coupe de ces mêmes échantillons. Outre la confirmation des précédentes observations sur la densité de fils, ces vues en coupes nous apportent de nombreuses informations sur les directions de croissance, la morphologie des fils ainsi que sur l'importance du dépôt non catalysé. Entre 350 et 400°C, les fils présentent de nombreux coudés. Néanmoins, la section de base de la majorité des fils est perpendiculaire au substrat ce qui indique que la croissance des fils démarre selon l'orientation  $\langle 111 \rangle$ . Les fils ne présentent pas d'aspect conique à ces températures et leurs diamètres sont compris entre 20 et 40 nm. À 425 et 450°C, on constate en revanche un important dépôt non catalysé sur le substrat (de 20 à 30 nm) et que certains fils sont coniques ou ont un aspect vermiculaire.

Les résultats que nous avons obtenus sont comparables à la littérature sur le sujet. Par exemple, K. K. Lew a observé l'apparition de la croissance des fils à partir d'une température minimum de 350°C [113]. Il explique que des températures inférieures ne sont probablement pas suffisantes à la formation de l'eutectique AuGeSi. Il fait également état de l'apparition de nanofils fortement conique à partir de 500°C. Il attribue cette conicité à un dépôt non catalysé de Ge sur les flancs de fils pendant la croissance. Le fait que ce dépôt non catalysé soit observable à plus basse température dans notre cas est imputable à des conditions de croissance différentes. Les diamètres, l'orientation et l'origine des coudés des fils seront discutés un peu plus loin dans



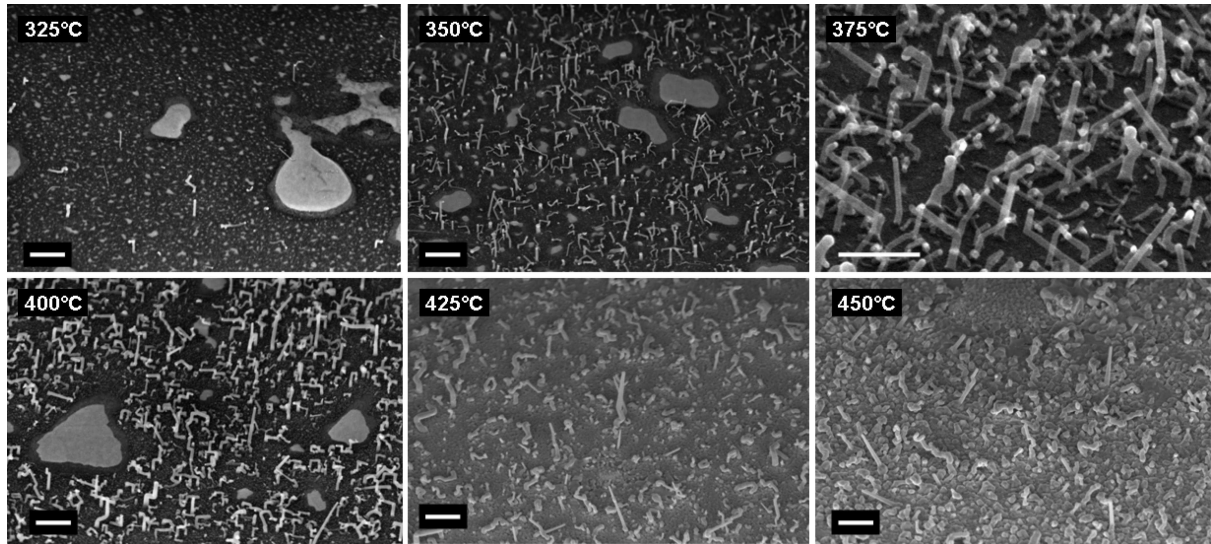


FIGURE 2.3 – Vues MEB à 45° de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes, à  $R = 0.15$  et différentes températures (barres d'échelles = 400 nm).

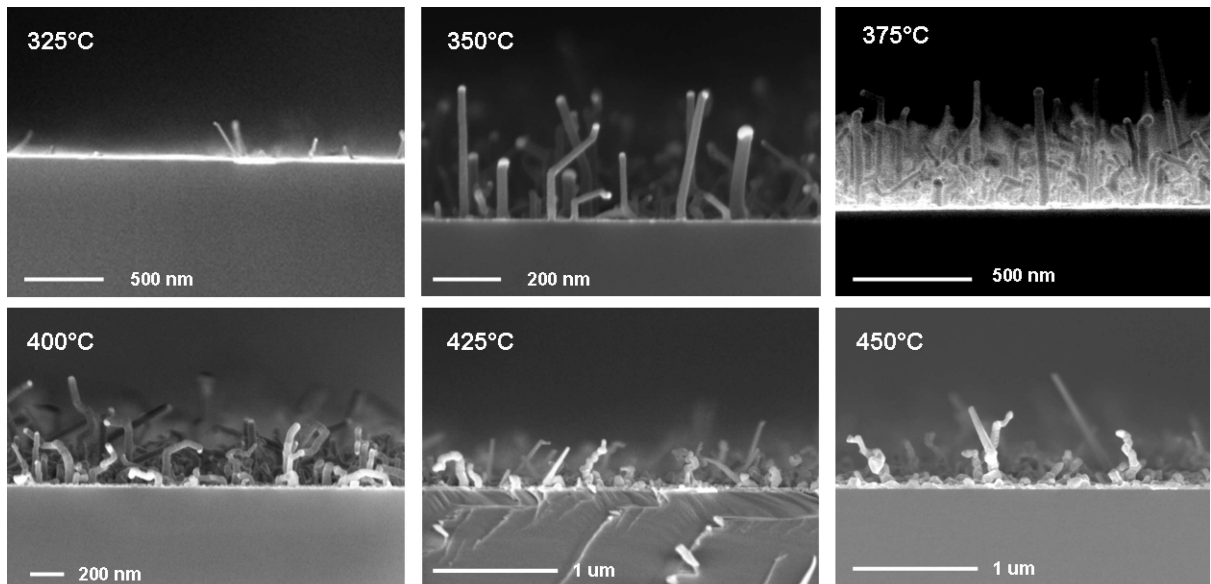


FIGURE 2.4 – Vues MEB en coupe de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes, à  $R = 0.15$  et différentes températures.

ce chapitre.

Nous avons estimé les vitesses de croissance axiale des NF en fonction de la température en divisant la hauteur du tapis de fils par la durée de croissance. Nous avons considéré la hauteur maximale du tapis de fils pour ne prendre en compte que les fils ayant poussé perpendiculairement au substrat. Cette méthode de calcul ne permet pas de s'affranchir des temps de retard et d'arrêt de la croissance dus aux périodes de stabilisation des pressions partielles et températures à l'intérieur du réacteur, ainsi qu'à la durée de saturation de la goutte précédant la croissance proprement dite [109, 110]. Pour ce faire, plusieurs croissances de différentes durées seraient nécessaires, les temps d'initiation et d'arrêt étant dépendants des conditions de croissance mais pas de sa durée. D'après Dhalluin et coll. [118], la différence entre vitesse de croissance moyenne et réelle est principalement due au temps d'initiation qui dépend du diamètre des NF. Il rapporte des retards à la croissance inférieurs à la minute pour des diamètres inférieurs à 100 nm, ce qui est le cas de nos NF. Dans notre cas, la durée de croissance importante (40 min) nous semble suffisamment grande devant les transitoires pour obtenir une bonne estimation de la vitesse moyenne de croissance. Si l'on considère un retard à la croissance de deux minutes, pour une durée de croissance de 40 minutes, l'erreur induite sur la vitesse de croissance mesurée est de l'ordre de 5%.

Les vitesses de croissance mesurées augmentent de 10 à 20 nm/min (0.6 à 1.2  $\mu\text{m/h}$ ) quand  $T$  augmente de 350 à 450°C. Il est possible d'estimer l'énergie d'activation de la croissance des fils grâce à la loi d'Arrhenius qui décrit l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température :  $V = A \exp[-E_a/RT]$  où  $V$  est la vitesse de croissance,  $E_a$ , l'énergie d'activation du dépôt, et  $R$  la constante des gaz parfaits. La figure 2.5 montre le tracé des vitesses de croissance des NF en fonction de  $1000/T$ . Un ajustement exponentiel permet d'estimer l'énergie d'activation des fils à 23.3 kJ/mol. Dans notre cas, cette valeur a un sens dans la mesure où la composition des fils varie très peu avec la température.

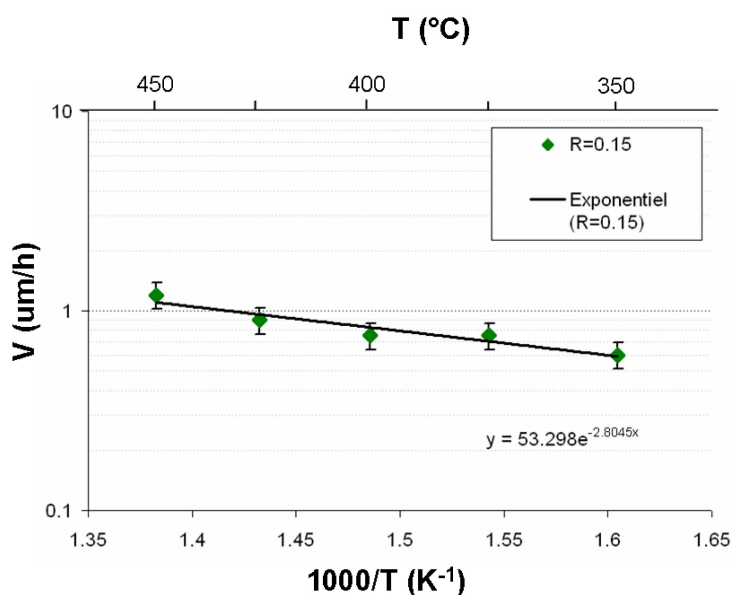


FIGURE 2.5 – Tracé des vitesses de croissance moyennes des NF en fonction de  $1000/T$  et ajustement exponentiel correspondant. La loi d'Arrhénius permet de déduire l'énergie d'activation de la croissance de nanofils dans ces conditions.

On peut noter que cette valeur est bien inférieure aux énergies d'activation des fils Si purs ( $E_a$  comprises entre 50 et 92 kJ/mol [109]). Cela s'explique par la plus grande réactivité du germane comparée à celle du silane. Elle est également largement inférieure aux énergies d'activation calculées par Hartmann [119] (entre 160 et 240 kJ/mol) pour la croissance de couches de SiGe dans des conditions comparables aux nôtres. L'effet catalytique de la goutte permet en effet de réduire considérablement l'énergie d'activation du dépôt et ainsi, l'énergie nécessaire pour la croissance de NF. L'énergie d'activation pour de la croissance de nanofils de SiGe dans ces conditions est aussi inférieure à l'énergie d'activation des NF Ge rapportée par Lew et coll. [114] : 46 kJ/mol.

Intéressons nous maintenant à la composition des nanofils en fonction de la température. La figure 2.6 représente la variation de la fraction de Ge mesurée par DRX et Raman en fonction de la température pour des fils crûs à  $R = 0.15$ . On constate une légère diminution de la fraction de Ge quand la température augmente. La fraction de Ge mesurée par diffraction X sur nos échantillons augmente de 48.3 à 53.1% lorsque la température baisse de 450 à 350°C. Cette diminution est cependant faible devant celles observées par K.K. Lew [114] et E. Dailey [117]. Lew observe une diminution de la fraction  $x$  de Ge dans des fils  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  crûs à  $R = 0.14$ . Elle diminue de 66 à 55% lorsque la température augmente de 350 à 425°C. Dailey observe la diminution de  $x$  pour des nanofils de SiGe crûs à un ratio  $\text{GeH}_4 : \text{Si}_2\text{H}_6$  de 8 :1.  $x$  diminue de 52 à 41% lorsque la température augmente de 400 à 500°C. Lew explique que la baisse de température engendre une diminution du dépôt non catalysé de Ge. Cette quantité de Ge est donc disponible pour la croissance catalysée ce qui permet d'incorporer plus de Ge et ainsi d'augmenter  $x$  dans les fils  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

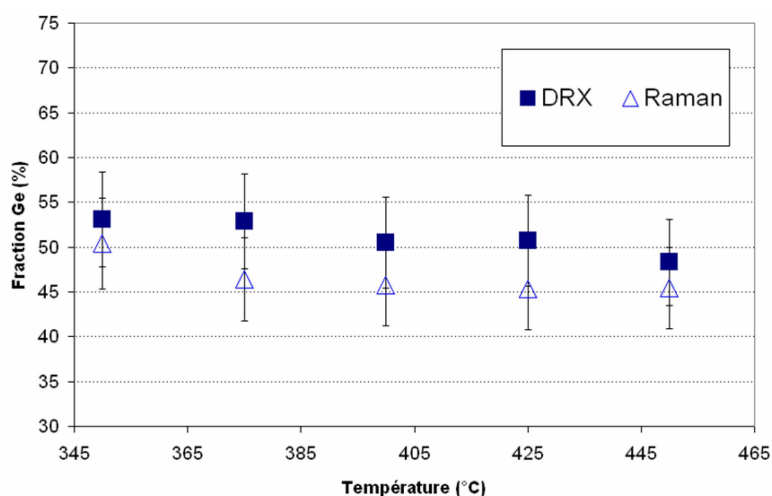


FIGURE 2.6 – Variation de la composition des nanofils en fonction de la température de croissance. Les fractions de Ge (exprimées en %) sont déduites des spectres Raman et spectrogrammes DRX.

### 2.2.1.2 Croissance non catalysée

Nous avons pu constater qu'un dépôt non catalysé est observable, sur certains échantillons, au pied des nanofils. Or, l'enjeu de la croissance de NF assistée par catalyseur est de favoriser la croissance catalysée tout en minimisant la croissance non catalysée sur les flancs des NF et

le substrat. Cette croissance non catalysée est contrôlée plus précisément grâce aux substrats

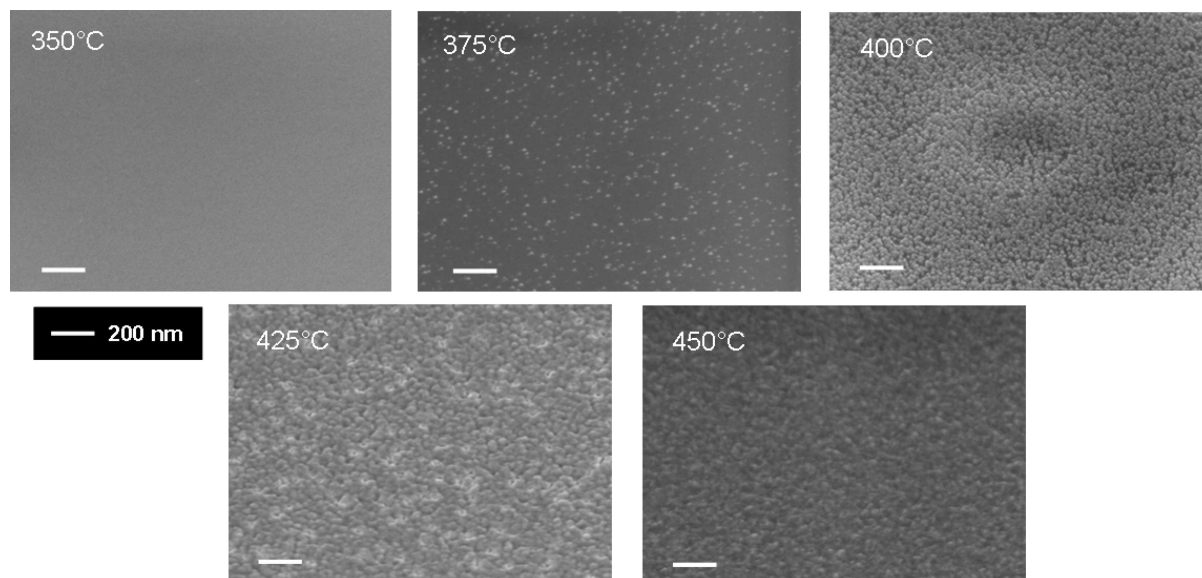


FIGURE 2.7 – Vues MEB à 45° des substrats témoin permettant l’observation d’une éventuelle croissance non catalysée. Ces substrats ne comportent pas de couche d’or et sont placés aux côtés des substrats ”nanofils” lors de la croissance (40 minutes,  $R = 0.15$ ,  $T$  comprise entre 350 et 450°C).

témoins sans or. La figure 2.7 montre des clichés MEB de ces substrats. Aucun dépôt n’est observable à 325 et 350°C, et des îlots dont la densité et le diamètre augmentent avec la température sont observables de 375°C à 400°C. Au-delà, on observe le dépôt d’une couche mince sur les substrats. La hauteur de ces îlots et couches minces varie de 13 à 52 nm quand  $T$  augmente de 400 à 450°C (figure 2.8).

L’analyse de ces échantillons par diffraction X ne révèle aucun pic SiGe ou Ge après croissance ce qui laisse supposer que le dépôt est amorphe ou que la couche déposée est trop mince pour être mise en évidence par notre équipement. En revanche la spectroscopie Raman apporte de nombreuses informations. La figure 2.9 représente les spectres Raman des substrats témoins à  $T = 350, 375, 400, 425, 450^\circ\text{C}$ , d’un échantillon de nanofils SiGe, et d’un dépôt de Ge pur pour comparaison. Comme détaillé dans l’annexe 1, un spectre Raman typique du SiGe présente 3 pics correspondant aux liaisons Ge-Ge ( $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ ), Si-Ge ( $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-Si ( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre Raman de l’échantillon de nanofils présente un pic Ge-Ge, un pic Si-Ge et deux pics Si-Si : l’un correspondant aux liaisons Si-Si dans le substrat et l’autre aux liaisons Si-Si dans le SiGe. La présence de ces deux pics Si-Si et du pic Si-Ge nous confirme la présence de l’alliage SiGe sur l’échantillon.

On observe sur tous les spectres le pic tronqué correspondant au mode de vibration des liaisons Si-Si du substrat ( $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi qu’un pic autour de  $300\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons Ge-Ge. Cette première observation est d’une grande importance. Elle permet de confirmer la présence d’un dépôt non catalysé de germanium sur tous les échantillons (de 350 à 450°C), même lorsque les observations MEB ne semblaient pas l’indiquer. On constate que le pic Si-Ge, logiquement absent du spectre « Ge 2D », apparaît à 425 et 450°C. Les spectres à 350, 375 et 400°C sont en revanche comparables à celui de Ge 2D. Ces observations semblent indiquer un dépôt non catalysé de Ge pur lors de la croissance de fils de SiGe à  $R=0.15$  à des températures inférieures ou égales à 400°C. L’apparition du pic Si-Ge à des températures

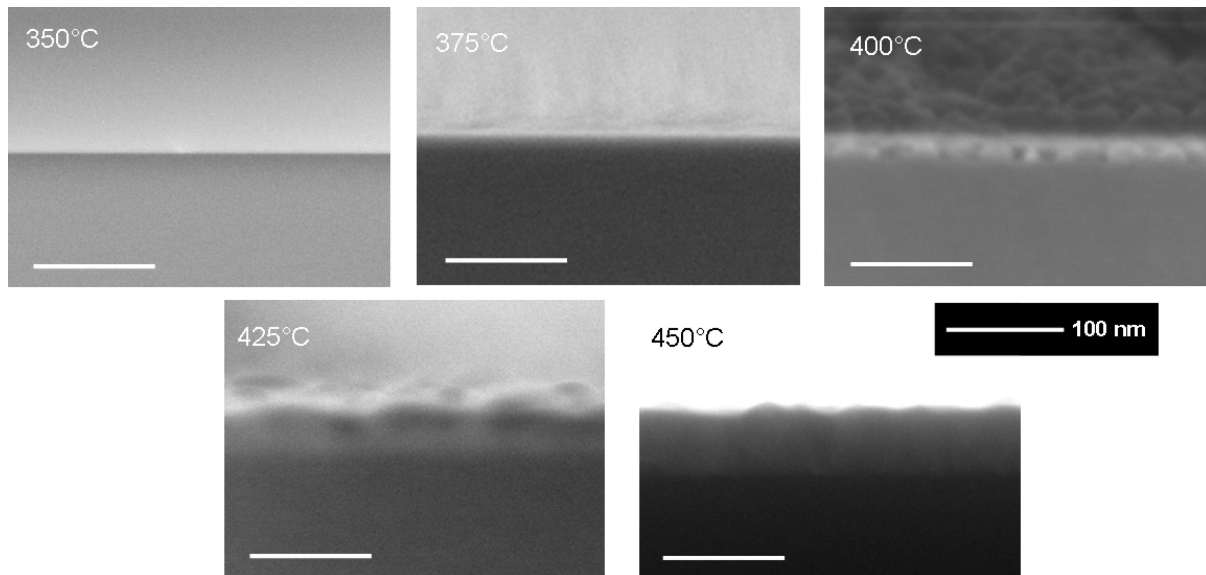


FIGURE 2.8 – Vues en coupe de ces même substrats témoin (croissance durant 40 minutes,  $R = 0.15$ ,  $T$  comprise entre 350 et 450°C).

supérieures ou égales à 425°C indique que ces températures sont assez élevées pour permettre le dépôt d'un alliage SiGe. Le pic Si-Si dans le SiGe n'apparaissant pas à 425°C, il est impossible d'en caractériser la composition par ce moyen à cette température.

En revanche, on observe également à partir de 425°C l'apparition d'un double pic Ge-Ge. L'un est aligné avec les pics de Ge-Ge des températures inférieures et de Ge pur, l'autre est décalé vers de plus basses fréquences. Ce double pic pourrait être expliqué par la présence d'une couche de germanium pur en plus de la couche de SiGe [120]. On aurait alors, de la même façon que pour le silicium, un pic correspondant aux vibrations Ge-Ge dans le germanium pur et un dans le Si-Ge. Il est possible d'utiliser ce pic Ge-Ge pour déterminer la fraction de Ge dans le SiGe. Prenons pour exemple l'échantillon de NF dont le spectre est présenté dans la figure 2.9 et qui présente lui aussi un double pic Ge-Ge. Nous évaluons son pourcentage de Ge à 47,8 % en utilisant le décalage du pic Ge-Ge et à 47.4 et 50 % en utilisant respectivement le décalage du pic Si-Si et le spectrogramme DRX. Il est ainsi possible d'estimer le pourcentage de Ge du dépôt non catalysé de SiGe : 64% à 425°C et 48% à 450°C (45% en utilisant le pic Si-Si). Il est important de noter que la précision de cette méthode basée sur le pic Ge-Ge est moindre que celle basée sur le pic Si-Si car ce dernier est généralement mieux défini.

On constate une diminution de la fraction de Ge dans la couche de SiGe non catalysée quand la température augmente. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la vitesse de dépôt du Si avec la température. A des températures inférieures à 425°C, la vitesse de dépôt non catalysée du Si est très faible. Le germanium étant plus réactif que le silane, seule une couche de Ge pure est observable. Une augmentation de la température permet la décomposition du silane et le dépôt non catalysé du Si. Un dépôt de SiGe non catalysé dont la fraction de Ge diminue est observable. Cette variation de la composition des couches minces de SiGe a déjà été rapportée dans la littérature. [121, 122, 123].

Pour la croissance de nanofils de SiGe, il sera donc nécessaire de ne pas travailler à trop hautes températures afin de minimiser le dépôt non catalysé.

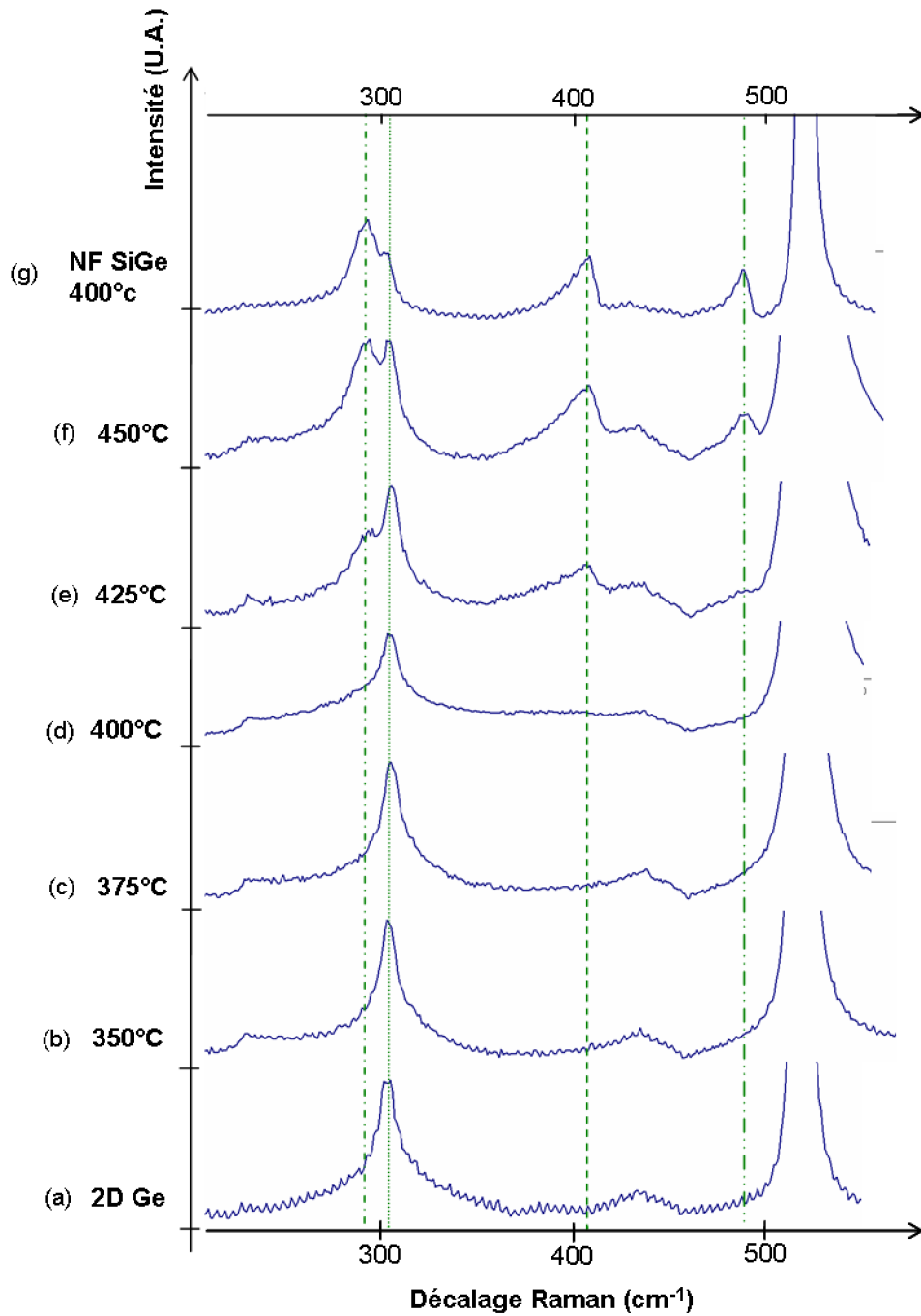


FIGURE 2.9 – Spectre Raman correspondant (de haut en bas) à : (a) un dépôt de germanium pur réalisé pendant 40 minutes à 350°C, (b) à (f) aux différents substrats témoin (40 minutes,  $R = 0.15$ ,  $T$  comprise entre 350 et 450°C), et (g) un échantillon de nanofils de SiGe (40 minutes,  $R = 0.15$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ).

## 2.2.2 Variation de la composition des fils $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de R

L'influence de la température sur la morphologie et la composition des nanofils ainsi que sur la croissance non catalysée a été caractérisée à un ratio de flux R fixe. Mais pour les futures applications, il est impératif de pouvoir varier la composition des nanofils de SiGe. En pratique, cela est réalisable grâce au paramètre R. Dans un deuxième temps, nous avons étudié

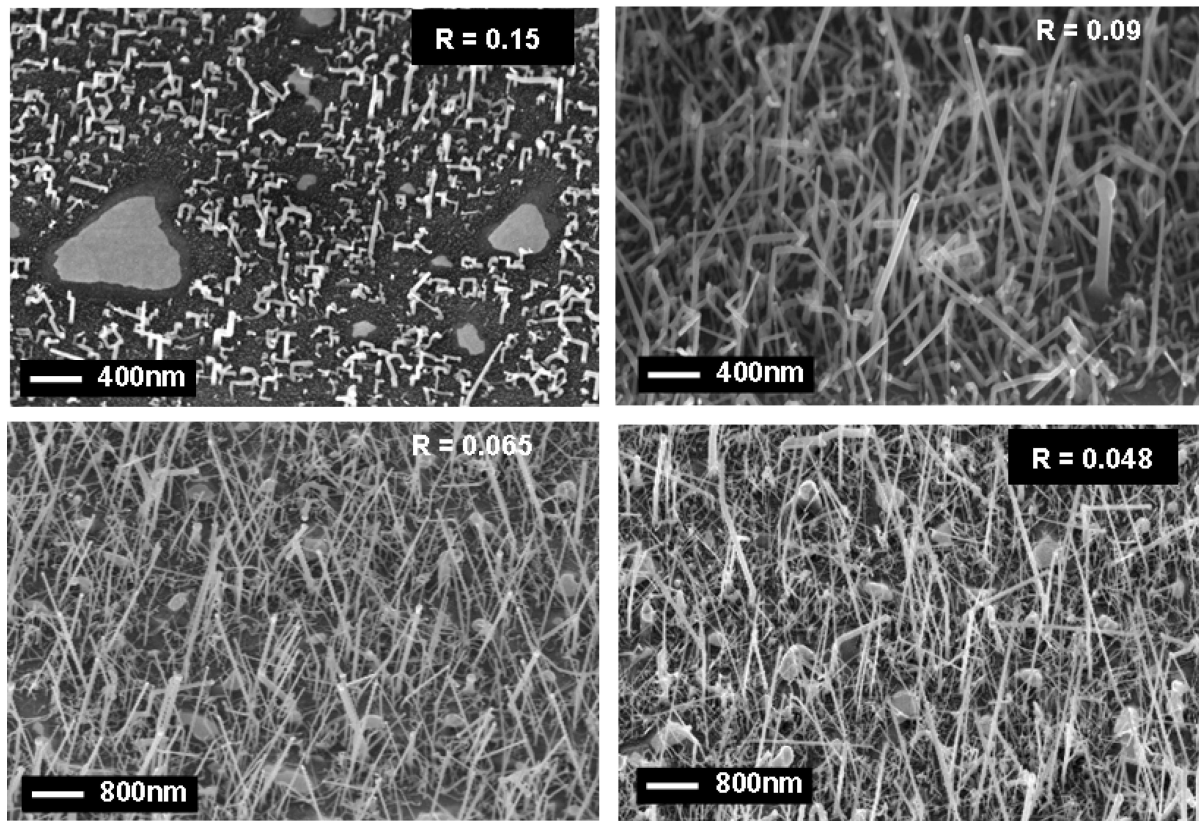


FIGURE 2.10 – Images MEB à 45° de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C pour R variant de 0.15 à 0.048.

l'influence du ratio de flux R sur la croissance des nanofils de SiGe à 400°C pendant 40 minutes. Les croissances ont été réalisées pour  $R = 0.15, 0.09, 0.065$  et  $0.048$  grâce à la variation du flux de silane (respectivement 25, 45, 65 et 90 sccm). Les figures 2.10 et 2.11 montrent des clichés MEB des NF en fonction de R en vues à 45° et en coupe. On remarque que la densité de NF verticaux, très basse à  $R = 0.15$  (moins de  $1 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) augmente significativement dès  $R = 0.09$  ( $\sim 15 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). Elle est ensuite comparable pour  $R=0.065$  et  $0.048$  ( $\sim 25\text{-}30 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). Les fils vermiculaires ou très coudés disparaissent pour les valeurs de R inférieures à 0.15. En revanche, on observe un changement de direction de croissance sur une grande majorité de fils à partir de  $R = 0,09$ . Encore une fois, le pied des NF semble être perpendiculaire au substrat ce qui indique que la direction initiale de croissance est selon l'axe [111]. La grande majorité des nanofils présentent des diamètres constants en fonction de R et compris entre 20 et 40 nm. En revanche, un faible pourcentage de la population de fils ( $< 10\%$ ) présente des diamètres supérieurs dont la valeur maximal ( $D_{\text{max}}$ ) augmente significativement quand R diminue.  $D_{\text{max}}$  augmente de 40 nm ( $R=0.15$ ) à plus de 160 nm ( $R=0.048$ ).

La figure 2.12 montre la variation du pourcentage de Ge dans les fils de SiGe et de la vitesse de croissance des fils en fonction du ratio R. Ces fractions de Ge ont été déterminées grâce aux

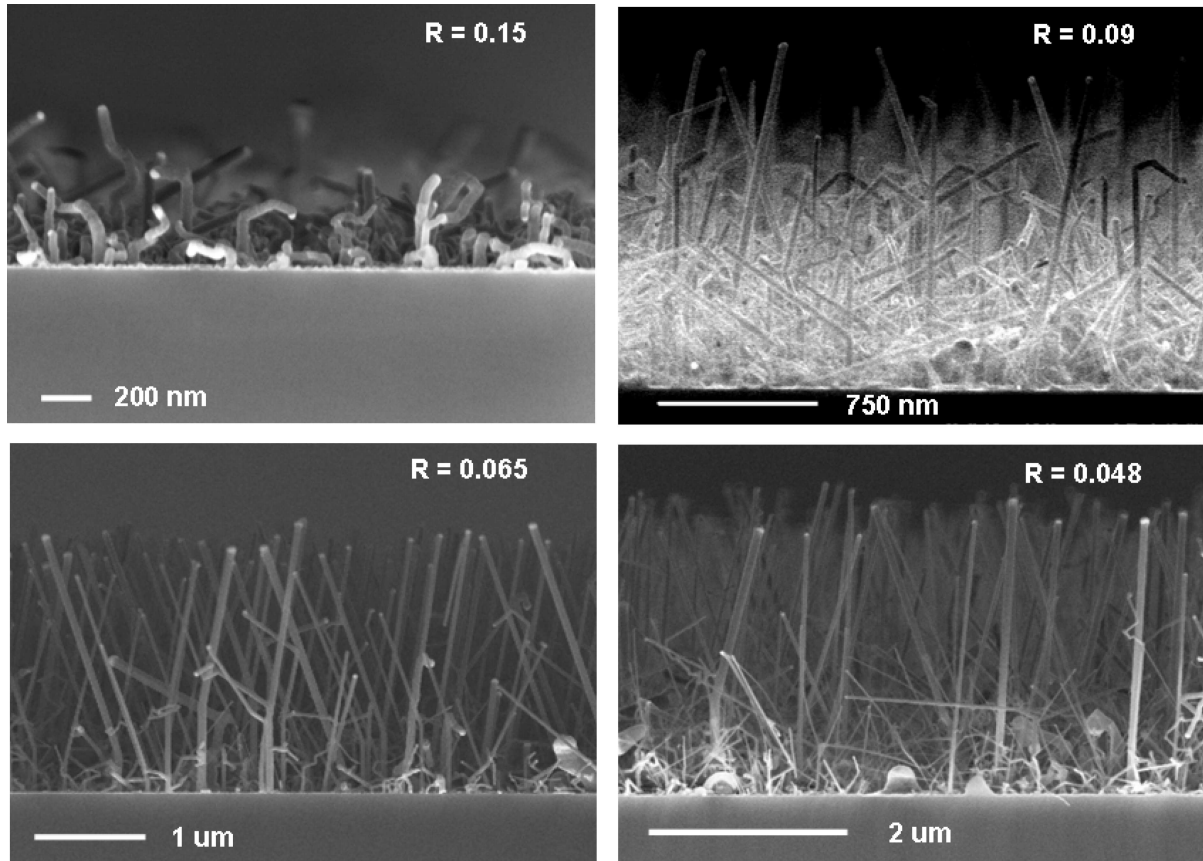


FIGURE 2.11 – Images MEB en coupe de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C pour R variant de 0.15 à 0.048.

spectres Raman et diffractogrammes DRX présentés sur la figure 2.13. Le décalage vers les hautes fréquences du pic Si-Si dans SiGe sur les spectres Raman et du pic SiGe vers le pic Si sur les diffractogrammes DRX attestent de la baisse de la fraction de Ge quand R diminue. Le pourcentage de Ge varie de 20 à 50 % quand R varie de 0.048 à 0.15 ce qui est comparable avec les résultats rapportés par la littérature [113, 98, 96]. Les vitesses de croissance diminuent de 75 à 12 nm/min pour la même variation de R. Pour faire varier R de 0.048 à 0.15, le flux de silane est diminué de 90 sccm à 25 sccm alors que le flux de germane pur est maintenu constant à 4.5 sccm. Ces flux déterminent les pressions partielles des précurseurs à l'intérieur du réacteur. La pression partielle de Silane est diminuée de 194 à 55 mTorr alors que la pression partielle de germane est maintenue à 10 mTorr<sup>1</sup>. Les vitesses de croissance des fils sont proportionnelles aux pressions partielles des précurseurs [124, 125]. Les taux d'incorporation de Si et Ge dans les NF (c.à.d. le nombre d'atomes incorporés par unité de temps) sont donc proportionnels aux flux de leur précurseur respectif. On comprend ainsi aisément l'influence de R (ratio de flux gazeux des précurseurs) sur la fraction de Ge et sur les vitesses de croissance. Le taux d'incorporation de Si diminue lorsque R augmente (i.e.  $\Phi_{SiH_4}$  diminue) alors que le taux d'incorporation de Ge reste constant. Il en résulte une augmentation du pourcentage de germanium dans les fils de

1. La pression partielle du gaz  $\gamma$  est calculée à partir de la fraction de ce gaz,  $x_\gamma$ , dans le réacteur.  $x_\gamma$  est égale au flux de  $\gamma$ ,  $\Phi_\gamma$ , divisé par la somme des flux des gaz injectés dans le réacteur pendant la croissance,  $\Phi_{tot}$  :  $x_\gamma = \frac{\Phi_\gamma}{\Phi_{tot}}$ . La pression partielle de  $\gamma$  vaut alors :  $P_\gamma = x_\gamma P_{tot}$ , ou  $P_{tot}$  est la pression totale à l'intérieur du réacteur pendant la croissance.



SiGe ainsi qu'une diminution de la vitesse de croissance des fils.

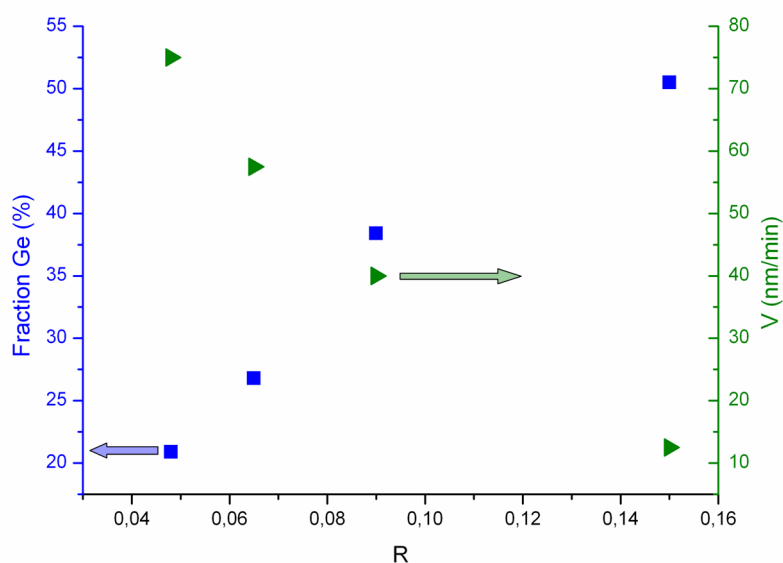


FIGURE 2.12 – Variation en fonction de R du pourcentage de Ge et des vitesses de croissances de nanofils SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C, R variant de 0.15 à 0.048.

### 2.2.3 Diamètres, orientations et coudes des fils SiGe

Nous avons pu voir que les diamètres de la grande majorité des nanofils de SiGe ne varient pas en fonction de leur composition et sont compris entre 20 et 40 nm. En revanche un faible pourcentage de la population totale de fils présente un diamètre supérieur à 40 nm. Le diamètre maximal de cette fraction de nanofils,  $D_{max}$ , augmente quand R diminue : 60 nm ( $R=0.09$ ), 90 ( $R=0.065$ ) et 160 ( $R=0.048$ ). Il est délicat de comparer ces résultats « dans l'absolu » avec la littérature. En effet, les diamètres des nanofils sont très dépendants des conditions de croissance telles que la température [126] et la pression [127, 128, 129]. De plus, puisque le diamètre des fils est déterminé par celui du catalyseur, il est également dépendant du diamètre des colloïdes d'or ou de l'épaisseur du dépôt et de la température et durée de recuit [130]. Le tableau de la figure 2.14 présente quelques exemples pour les gammes de diamètres observées dans la littérature. Ces études montrent des distributions de diamètres indépendantes du pourcentage de Ge dans les fils. En d'autres termes, les différentes conditions de croissance nécessaires à la variation du taux de Ge dans les fils n'affectent généralement pas la distribution de diamètres. Zhang et coll. [131] ont cependant montré une variation de la composition en fonction du diamètre. En effet, la fraction de Ge augmente avec le diamètre si l'on considère des fils de diamètres différents issus d'une même croissance. Cet effet est expliqué par la variation non homogène des vitesses d'incorporation du Si et du Ge avec le diamètre du catalyseur. Nos moyens de caractérisation fournissent une valeur moyenne de la composition sur la totalité des NF et ne permettent pas une étude en fonction du diamètre. Nous n'avons pas pu trouver d'observations comparables aux nôtres sur l'augmentation de la taille maximale des fils avec la diminution de R. Nous pensons que cet effet peut s'expliquer par l'augmentation de la pression partielle de silane quand R diminue. Elle induit une augmentation du taux de décomposition des molécules de silane à la surface des catalyseurs comme le prouve l'augmentation des vitesses de croissance des fils. Cette augmentation du taux de décomposition permet la saturation de catalyseurs plus gros et

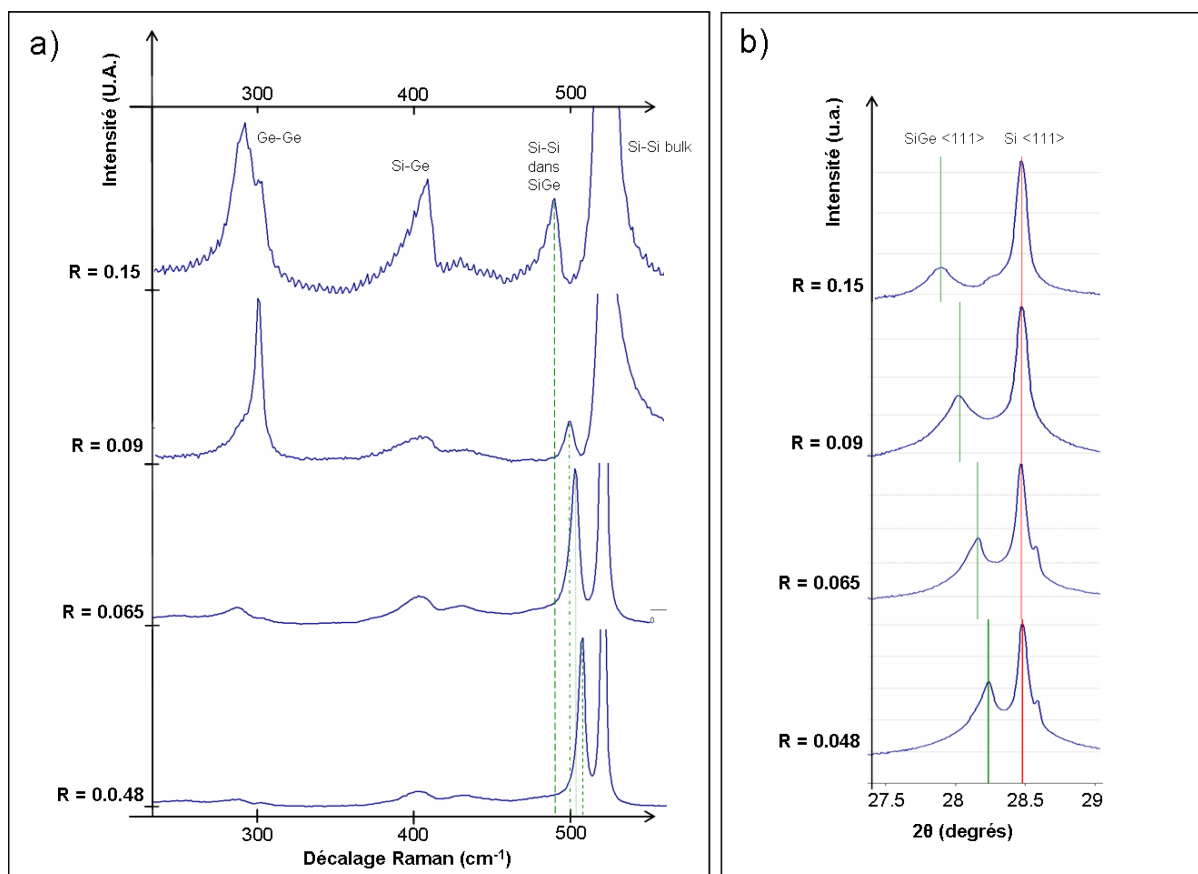


FIGURE 2.13 – Spectres Raman (a) et diffractogrammes DRX (b) d'échantillons de nanofils SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C, R variant de 0.15 à 0.048. Le faible pic à droite du pic principal de Si est imputable à la raie  $\kappa_2$  de la source de rayons X.

la croissance de fils de diamètres plus importants. En plus de l'influence de R sur le diamètre maximum des fils, nous avons pu constater que les NF de SiGe présentait plusieurs directions de croissance en fonction des conditions. À  $R=0.15$  jusqu'à 400°C, la majorité des fils semble commencer à croître selon la direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au plan pour ensuite changer de nombreuses fois de direction de croissance. Il en résulte des fils fortement coudés. Pour les plus hautes températures (425, 450°C), il apparaît délicat de dégager une direction de croissance privilégiée tant la morphologie des fils est aléatoire. Néanmoins, l'aspect vermiculaire des fils (multiplication du nombre de coudes) augmente avec la température. Ce comportement semble indiquer que les coudes observable à  $R=0.15$  sont activés thermiquement et correspondent à de faibles vitesses de croissance comme déjà rapporté par Lugstein et coll. [133]. Quand R diminue, l'orientation des fils se stabilise. On constate néanmoins plusieurs cas de figure. (i) les fils croissent directement selon les directions [112] (angles caractéristiques de 70 et 80° par rapport à l'axe  $[1, 1, -2]$ ) (ii) ils commencent leur croissance selon la direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat avant de suivre la direction [112], (iii) ou ils croissent selon une autre direction [111]. Sur certains échantillons, des fils de très faibles diamètres suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  ont pu être observés (figure 2.15). On remarque que plus le taux de Ge diminue dans les fils plus les directions de croissance  $\langle 112 \rangle$  sont favorisées.

De nombreuses études abordant l'orientation des fils existent dans la littérature. Schmidt et coll. [134] ont mis en évidence une dépendance entre le diamètre des fils de silicium et leur

	diam (nm)	xGe (%)	catalyseur
<b>Qi</b>	30 à 50	20 à 50	film
<b>Givan</b>	~ 20	0 à 100	colloides
<b>Kawashima</b>	50 à 100	10 à 50	colloides
<b>Zhang</b>	10 à 140	10 à 85	film
<b>Lew</b>	~ 100	12 à 25	film

FIGURE 2.14 – Diamètres et fractions de Ge des nanofils de SiGe, et type de catalyseur ou rapportés dans la littérature (d’après Qi[98], Givan[132], Kawashima[115], Zhang[131], Lew[113]).

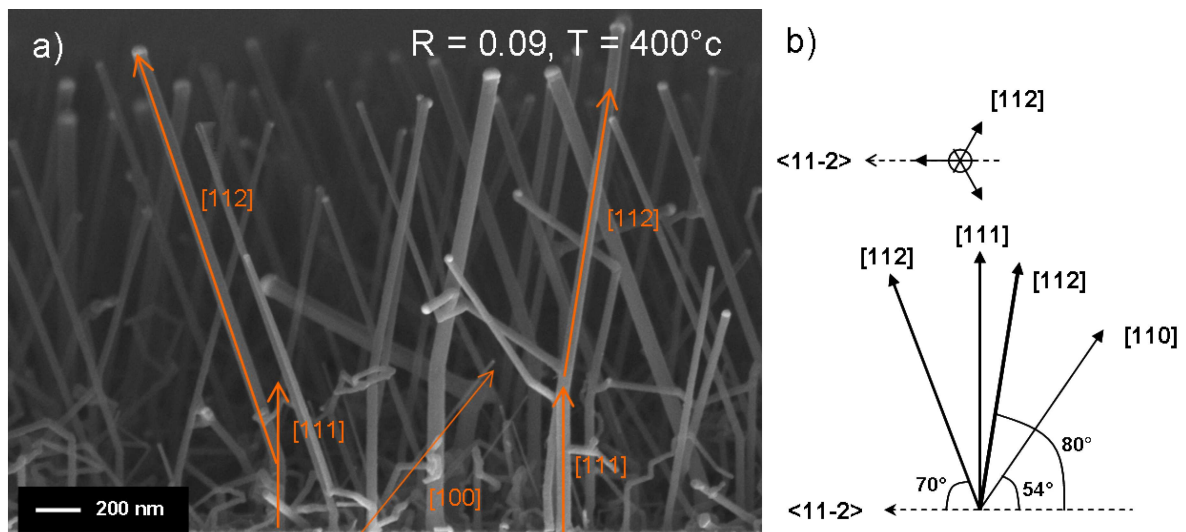


FIGURE 2.15 – (a) Vues en coupes d’un échantillon de nanofils crûs ( $R = 0.09$  et  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ) et directions de croissances correspondantes. (b) vues de dessus et en coupe des directions de croissance  $\langle 112 \rangle$  sur substrat (111) et angles correspondants.

orientation. La direction de croissance des fils change de  $\langle 110 \rangle$  à  $\langle 111 \rangle$  à partir d'un diamètre de 20 nm environ. Ce comportement est expliqué par la minimisation de l'énergie libre des nanofils, dépendante du diamètre de la goutte. Ils ont aussi pu observer que de nombreux fils de diamètre proche du diamètre de transition avaient une orientation  $\langle 112 \rangle$ . Les différentes études portant sur les fils de Ge pur montrent que la grande majorité des fils croissent selon la direction  $\langle 111 \rangle$  [135, 136, 117]. D'autres orientations minoritaires ont été néanmoins observées :  $\langle 110 \rangle$  [137, 138],  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  [139]. La plupart des références relatives aux NF de SiGe font état d'orientations indépendantes de la composition des fils :  $\langle 111 \rangle$  [132, 131, 113],  $\langle 110 \rangle$  [98, 113] et  $\langle 112 \rangle$  [113]. En revanche, Dailey et coll. [117] ont mis en évidence une évolution de la direction de croissance en corrélation avec la composition des fils SiGe. Ils font état d'une fraction de Ge limite  $x_{min}$  telle que pour  $x > x_{min}$ , les fils croissent dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et pour  $x < x_{min}$  les fils croissent dans la direction  $\langle 112 \rangle$ . La valeur  $x_{min}$ , dépendante de la température, varie de 0.17 à 0.22 à 400°C et de 0.11 à 0.17 à 500°C. La dépendance de l'orientation des nanofils est expliquée par la haute énergie de surface des facettes 112. Dans certaines conditions de croissance, l'augmentation des pressions partielles de précurseurs empêche la stabilisation de ces facettes par migration de l'or. La croissance selon la direction  $\langle 112 \rangle$  devient alors énergétiquement favorable grâce à des facettes (111, 110 et 113) de plus basses énergies. Les nanofils croissent dans la direction  $\langle 112 \rangle$  dès l'initiation de la croissance ou après une section selon  $\langle 111 \rangle$  [140]. L'augmentation de la fraction de Ge induit une baisse de l'énergie des facettes 112, l'énergie de surface Ge(112) étant inférieure à celle de Si(112). A partir d'une certaine fraction de Ge  $x_{min}$ , la direction  $\langle 111 \rangle$  est de nouveau énergétiquement favorable malgré l'absence de stabilisation par migration de l'or sur les flancs. Les fils poussent alors selon cette direction pour  $x > x_{min}$ . Cette étude est à comparer avec l'étude de Lugstein et coll. [133] qui montre que l'orientation des fils de Si pur est dépendante de la pression totale de croissance. Il met en évidence deux familles d'orientations privilégiées : les directions  $\langle 111 \rangle$  lorsque les fils poussent à une pression totale de 2.25 Torr et les directions  $\langle 112 \rangle$  pour une pression totale de 11.25 Torr. Entre ces deux pressions, les deux familles d'orientations sont présentes.

Pour résumer, nous observons sur nos fils un comportement type-Ge (fils droits orientés selon la direction  $\langle 111 \rangle$  et présence de fils avec de nombreux coudes) et un comportement type-Si (fils majoritairement droits orientés  $\langle 112 \rangle$ ). La fraction de Ge de transition  $x_t$  se situe aux environs de 35 % (R=0.09) à 400°C ce qui est supérieur aux fractions de transition rapportées par Dailey à cette température (entre 17 et 22%). Pour des fractions de Ge supérieures à  $x_t$ , les fils présentent des caractéristiques type-Ge. Ils présentent beaucoup de coudes et les fils droits poussent selon la direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat. Au dessous de  $x_t$ , les fils présentent des caractéristiques type-Si et croissent majoritairement selon les directions  $\langle 112 \rangle$ . Selon les résultats de Lugstein, notre pression de travail semble assez élevée (4.5 Torr) pour favoriser ces directions de croissance pour les fils type-Si.

### 2.3 Effets du HCl sur la croissance catalysée par or

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre d'introduction, la croissance catalysée de NF en chimie chlorée présente de nombreux avantages. Elle permet de réduire le dépôt non catalysé sur les flancs des fils et ainsi de favoriser la croissance unidimensionnelle [141, 142, 143, 144], la croissance de NF de Si de faibles diamètres [145, 146], ainsi que l'amélioration de la morphologie (moins de coudes) et de la densité de fils [109, 110].

L'influence du HCl sur la croissance de couches minces de SiGe a également été étudiée par de nombreuses équipes. Les principales observations sont que le HCl diminue les vitesses de croissance, augmente le pourcentage de Ge dans la couche [147, 148, 149], et la sélectivité du

dépôt [150]. Nous allons dans cette partie étudier l'effet du HCl sur la croissance de NF de SiGe en fonction du flux ( $\Phi_{HCl}$ ), de la température et du ratio R.

### 2.3.1 Étude de l'influence du flux d'HCl à R et T constants

Dans un premier temps, la température et le ratio R sont fixés à 400°C et 0.15 respectivement. Le HCl gazeux pur est introduit dans le réacteur en même temps que les gaz précurseurs. Les figures 2.16 et 2.17 montrent des photos MEB à 45° et en coupe de croissances réalisées avec  $\Phi_{HCl} = 0, 20, 40, 60$  et 90 sccm. On observe, sans HCl, une grande proportion de NF couvés et l'on constate une légère conicité sur le peu de NF droits ainsi qu'une croissance non catalysée sur le substrat. Pour 20 et 40 sccm de HCl, les nanofils ne présentent plus de couvés ni de conicité, et ils sont majoritairement perpendiculaires à la surface. Les vitesses de croissance des NF ( $V_{NF}$ ) correspondant à ces flux de HCl sont de 12.5 nm/min. Pour  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm, de nombreux nanofils présentent une forme en V (médaillon figure 2.16d) et  $V_{NF}$  est réduite à 8 nm/min. Enfin,  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm, la densité de fils est très faible et ils présentent tous une forme en V très prononcée. L'analyse par MET de NF crûs avec  $\Phi_{HCl} = 40$  montre qu'ils sont monocristallins et qu'ils poussent selon la direction  $\langle 111 \rangle$  (figure 2.18).

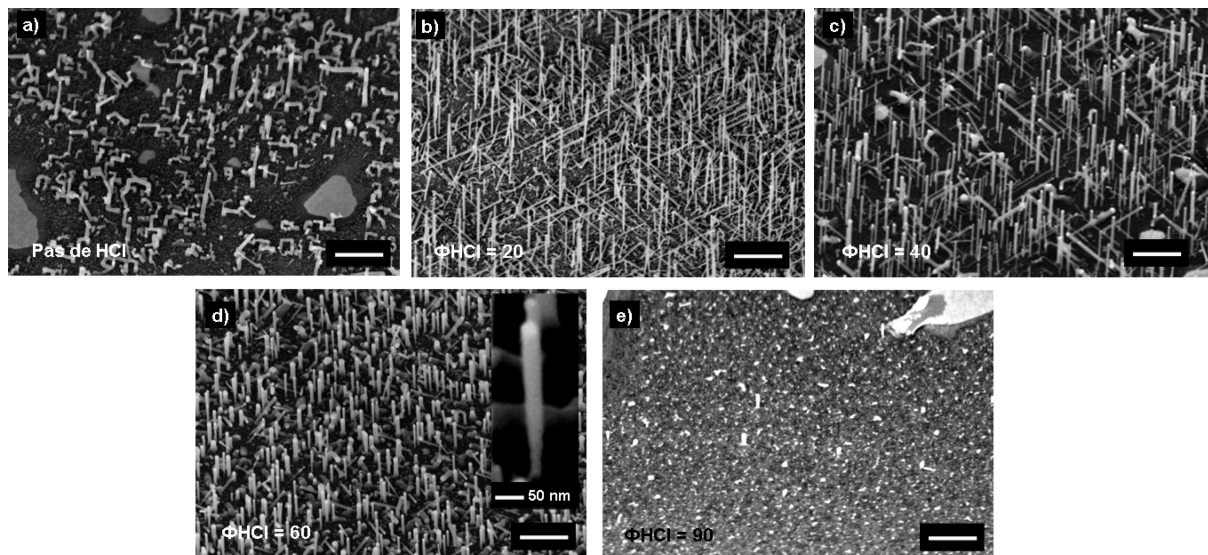


FIGURE 2.16 – Vues MEB à 45° d'échantillons de nanofils de SiGe crûs à 400°C et R = 0.15 pendant 40 minutes sans ou avec différents flux de HCl.

La croissance de NF de SiGe en présence de HCl gazeux n'a, à ce jour, jamais été étudiée. Néanmoins, l'utilisation de HCl lors de la croissance d'autres types de nanofils a été rapportée. La réduction de la croissance non catalysée sur le flanc des fils grâce au HCl a été plusieurs fois observée [141, 142, 143, 144]. La diminution de  $V_{NF}$  a également été observée par Borgström et coll. [141] lors de croissances catalysées de NF d'InP. Elle est cependant précédée d'une légère augmentation de  $V_{NF}$  pour de faibles flux de HCl ce qui n'est pas notre cas. L'arrêt de la croissance à fort flux de HCl a aussi été rapporté. Dans le cas de ces croissances de NF d'InP, la baisse de  $V_{NF}$  consécutive à l'introduction de HCl est expliquée par une déplétion des espèces réactives ainsi qu'à une compétition entre dépôt et gravure catalysée. Oehler et coll. [145] mesurent quant à eux une augmentation moyenne de  $V_{NF}$  de 15% lorsque du HCl est utilisé.  $V_{NF}$  augmente dès l'injection de faibles flux de HCl puis stagne à partir de  $\Phi_{HCl} \sim 25$

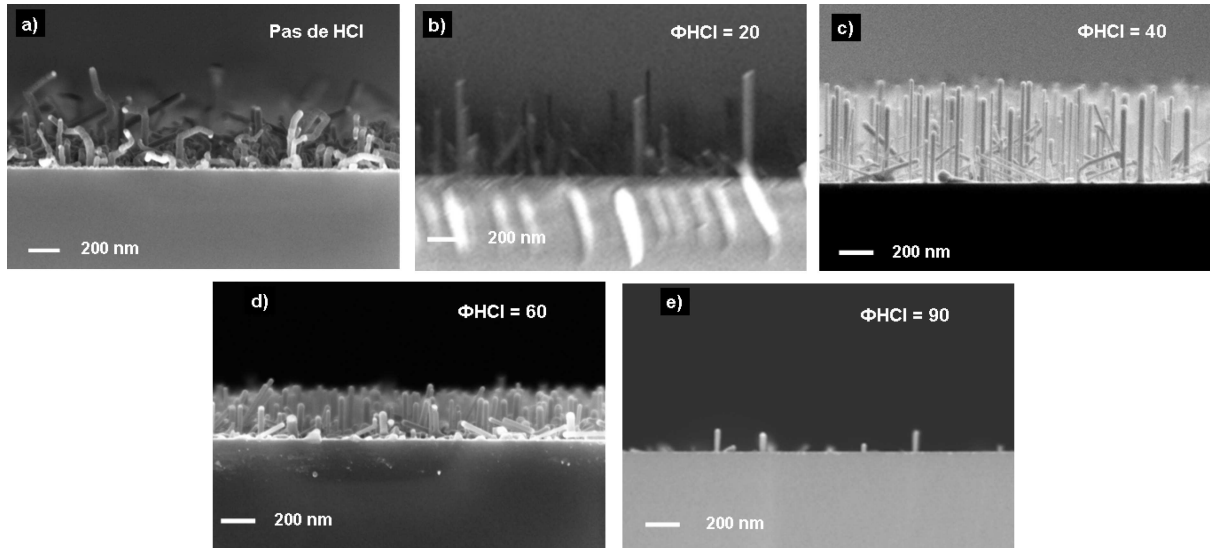


FIGURE 2.17 – Vues MEB en coupe d'échantillons de nanofils de SiGe crûs à 400°C et  $R = 0.15$  pendant 40 minutes sans ou avec différents flux de HCl.

sccm. Ils observent également que la vitesse de croissance non catalysée diminue fortement avec le flux de HCl.

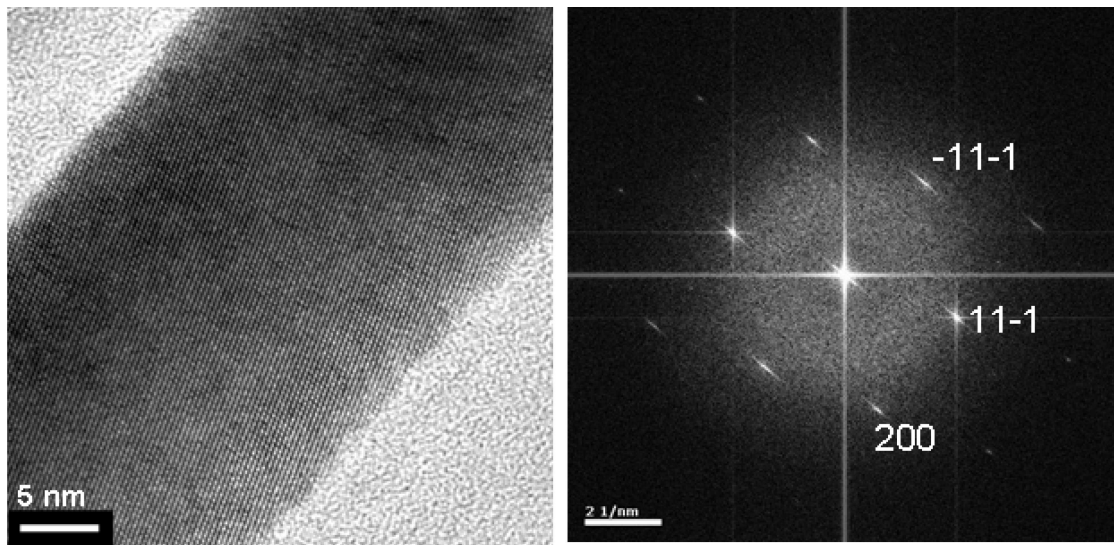


FIGURE 2.18 – Image TEM haute résolution d'un nanofil de SiGe crûs à  $R = 0.15$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ , et  $\Phi_{HCl} = 40\text{sccm}$  et cliché de diffraction correspondant.

L'étude de la composition des fils révèle une dépendance du pourcentage de Ge au flux de HCl. Le tableau de la figure 2.19 récapitule ces valeurs. Pour  $R=0.15$  à  $400^\circ\text{C}$ , on constate que le pourcentage de Ge augmente de 50% pour  $\Phi_{HCl} = 0$  à 72.9% pour  $\Phi_{HCl} = 40\text{sccm}$ . Nous savons désormais que ces compositions sont des valeurs moyennes sur tout l'échantillon. Il est néanmoins possible d'étudier des fils uniques par des moyens plus coûteux en temps et plus

complexes tels que l'analyse dispersive en énergie (EDX). La figure 2.20 montre un profil EDX réalisé le long d'un fil crû avec  $\Phi_{HCl} = 40$  sccm.

Flux de HCl (sccm)	Fraction de Ge (%)
0	50
20	67
40	73

FIGURE 2.19 – Fraction de SiGe des nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à  $400^\circ\text{C}$  et  $R = 0.15$  en fonction du flux de HCl

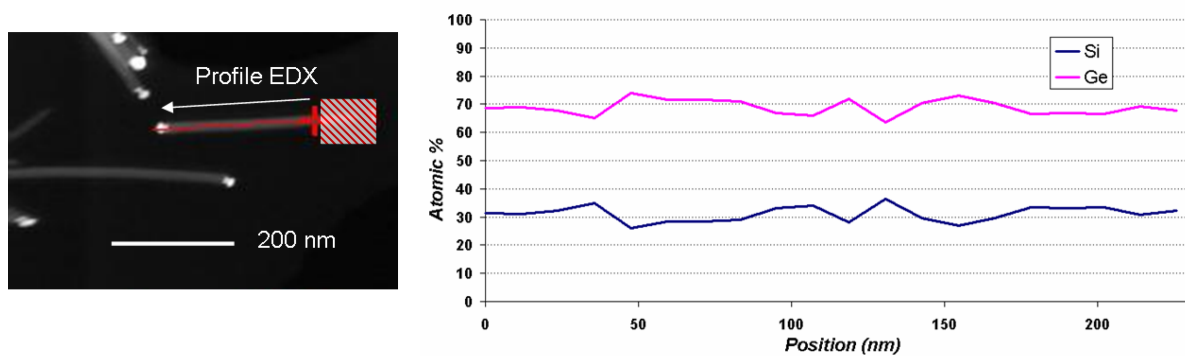


FIGURE 2.20 – Image TEM d'un nanofil de SiGe crû à  $R = 0.15$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ , et  $\Phi_{HCl} = 40$  sccm et profil EDX correspondant où apparaissent les pourcentage atomique de Si et Ge en fonction de la position.

On constate que la composition de Ge varie peu le long du fil et qu'elle est proche de la valeur moyenne mesurée par DRX ( $\sim 70\%$ ). Ce résultat est en accord avec la non conicité des fils et indique que l'incorporation des adatoms se fait bien par le catalyseur. Si l'incorporation non catalysée était non négligeable, le pourcentage de Ge augmenterait dans la direction du pied du fil. En effet, le germane étant plus réactif que le silane, son dépôt non catalysé conduirait à une incorporation de Ge par la surface du fil qui serait proportionnelle à la durée d'exposition de la surface aux précurseurs. Cette incorporation de surface produirait également des NF fortement coniques pour les mêmes raisons. L'analyse par DRX de l'échantillon crû avec  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm n'a pas permis de déterminer la composition des NF en raison de l'absence d'un pic SiGe bien défini permettant la détermination précise de la distance interréticulaire. La figure 2.21 montre les spectrogrammes des échantillons crûs avec  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm et  $\Phi_{HCl} = 40$  sccm. Pour ce dernier flux, deux pics se dégagent nettement : le pic du SiGe(111) des fils et le pic du Si(111) du substrat. Le décalage du pic de SiGe par rapport à celui de Si nous permet d'estimer la fraction de Ge dans les fils [Annexe1]. La présence de ces deux pics bien définis indique que la composition des fils est assez peu dispersée et que les fils sont bien monocristallins confirmant ainsi nos observations. Sur le spectrogramme à  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm en revanche on observe l'apparition d'autres caractéristiques. Tout d'abord, la présence du pic de Ge(111) autour de  $27.35^\circ$  qui peut être attribuée à (i) un important dépôt non catalysé de Ge pur, ou (ii) une population

de NF à très fort taux de germanium. La première de ces hypothèses est peu probable étant donné qu'aucun dépôt non catalysé n'est observable par MEB. On constate également un large épaulement jusqu'à  $27.9^\circ$  à droite du pic Ge qui indique très probablement la présence de nanofils de SiGe avec une large distribution de compositions. Le faible pic à  $28.15^\circ$  est un artefact de mesure attribué à la faible taille de notre échantillon et le pic à  $28.6^\circ$ , à droite du pic Si(111), est dû à la raie  $K\alpha_2$  de la source de rayon X qui n'est pas parfaitement monochromatique, et est indépendant de la qualité de l'échantillon. La comparaison de ces deux diffractogrammes indique que la présence d'un fort flux de HCl lors de la croissance semble perturber fortement la structure des fils ainsi que leurs compositions. La fraction de Ge des échantillons présentant ce type de diffractogrammes n'a pas pu être déterminée avec précision. Pour la suite de l'étude, le taux de HCl sera fixé à 40 sccm.

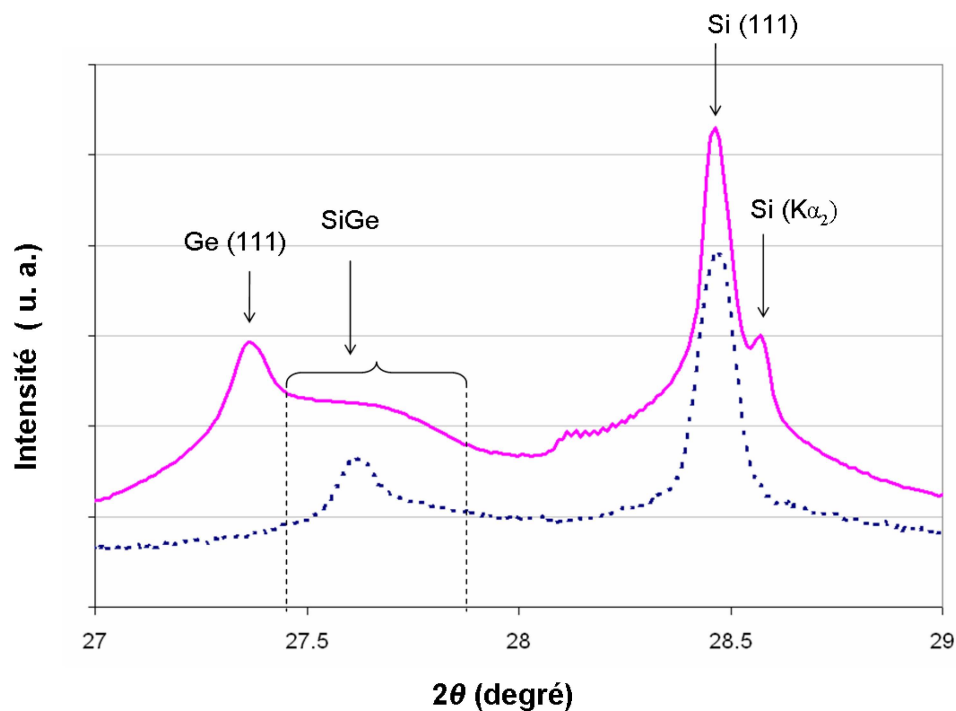


FIGURE 2.21 – Spectrogrammes de nanofils crûs à  $400^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.15$  et  $\Phi_{HCl} = 40 \text{ sccm}$  (ligne pointillée)  $\Phi_{HCl} = 60 \text{ sccm}$  (ligne continue).

### 2.3.2 Influence du HCl en fonction de R

Dans un deuxième temps, le ratio de flux R a été modifié pour faire varier la composition des fils avec un flux de 40 sccm de HCl. Le flux de germane est maintenu constant à 4.5 sccm et le flux de Silane diminué de 90 à 25 sccm (R varie de 0.048 à 0.15).

On a pu constater l'influence du HCl sur la morphologie des fils à  $R=0.15$  précédemment. La figure 2.22 montre des clichés MEB en coupe d'échantillons crûs avec et sans HCl à  $400^\circ\text{C}$  et  $R = 0.09$ , 0.065 et 0.048. On constate que la densité de fils droits à  $R=0.09$  est supérieure avec HCl que sans ( $\sim 25 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  avec HCl et  $\sim 15 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  sans HCl). En revanche, pour  $R = 0.065$  et 0.048, l'influence du HCl sur l'orientation est moins flagrante. Les fils de diamètres supérieurs à 30 nm présentent toujours un changement de direction de croissance par rapport à l'orientation  $\langle 111 \rangle$ . Enfin, pour ces trois valeurs de R, on observe l'apparition de fils de petits



diamètres ( $d < 20$  nm) orientés selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  lorsque les croissances ont lieu en présence de HCl. Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature dans le cas de croissances de nanofils de Si en présence de HCl [145, 146].

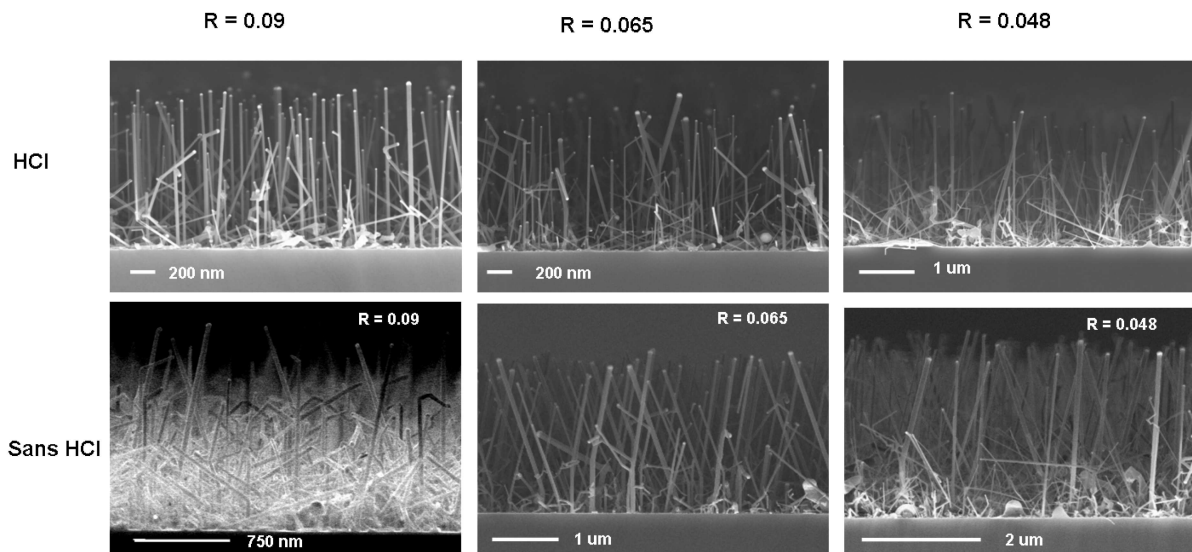


FIGURE 2.22 – Clichés MEB en coupe de nanofils crûs pendant 40 minutes sans ou avec 40 sccm de HCl à 400°C et  $R = 0.09, 0.065,$  et  $0.048$

Les vitesses de croissance des NF ( $V_{NF}$ ) ont également été tracées en fonction du ratio  $R$  avec ou sans HCl (figure 2.23). Comme nous l'avons déjà vu précédemment, ces vitesses augmentent quand  $R$  décroît (i.e. quand le flux de silane augmente) ce qui reste valable pour les croissances en présence de HCl. On constate que la présence de HCl induit une baisse significative des vitesses de croissance. En effet, pour des ratios  $R$  inférieurs à 0.15, elles sont diminuées d'environ 25% lorsqu'un flux de 40 sccm de HCl est utilisé. Il n'est pas pertinent de comparer les vitesses de croissance à  $R = 0.15$  tant il est hasardeux de les déterminer de façon précise pour la croissance sans HCl.

La figure 2.24 montre l'évolution de la fraction de Ge dans les fils en fonction de  $R$  avec et sans HCl. On observe comme vu précédemment que sans HCl, la fraction de Ge augmente linéairement de 20.9 à 38.4 % quand  $R$  augmente de 0.048 à 0.09 (triangles pleins). Lorsque  $R$  augmente encore, la fraction de Ge semble atteindre une valeur limite autour de 50%. Cette saturation du pourcentage de Ge a déjà été rapportée [114] et est attribué à une compétition entre l'incorporation de Ge par le catalyseur et un dépôt non catalysé de Ge sur la surface. Lorsque le HCl est utilisé (triangles blancs), on constate (i) une augmentation de la fraction de Ge à  $R$  donné (cf. 3a)) et (ii) la disparition de l'effet de saturation du pourcentage de Ge dans les fils. En effet, en présence de HCl, la fraction de Ge augmente linéairement avec  $R$ . Nous reviendrons sur ce point à la fin du chapitre lors de l'interprétation des résultats.

### 2.3.3 Étude de l'influence du HCl en fonction de la température

Enfin, l'influence d'un flux de 40 sccm de HCl sur la croissance des fils a été étudiée en fonction de la température (375, 400, 425, et 450°C) à  $R = 0.15$ . La figure 2.25 représente les clichés MEB vues en coupe des nanofils crûs avec et sans HCl en fonction de la température. Les observations faites précédemment lors de l'étude en fonction du flux de HCl sont valables pour

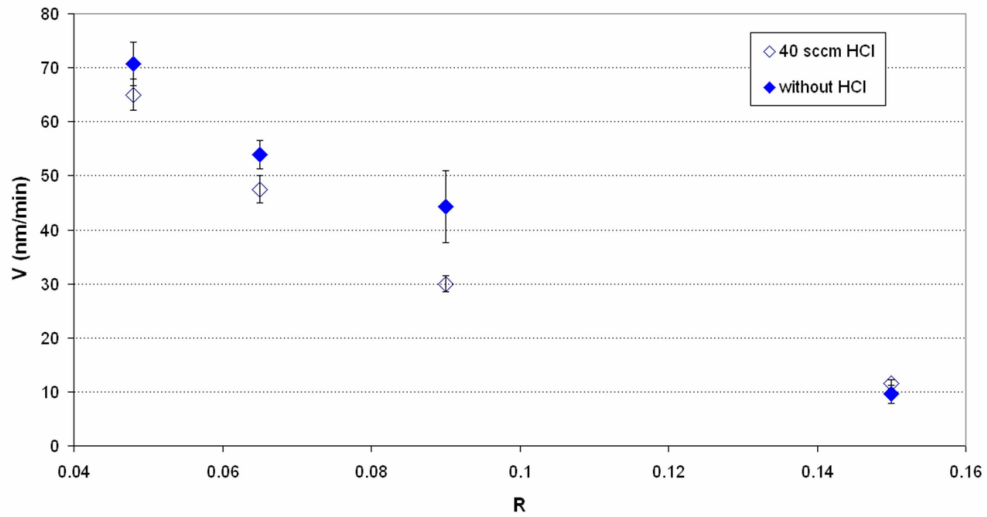


FIGURE 2.23 – Vitesses de croissance catalysée des nanofils crûs pendant 40 minutes à 400°C en fonction de R, sans ou avec 40 sccm de HCl.

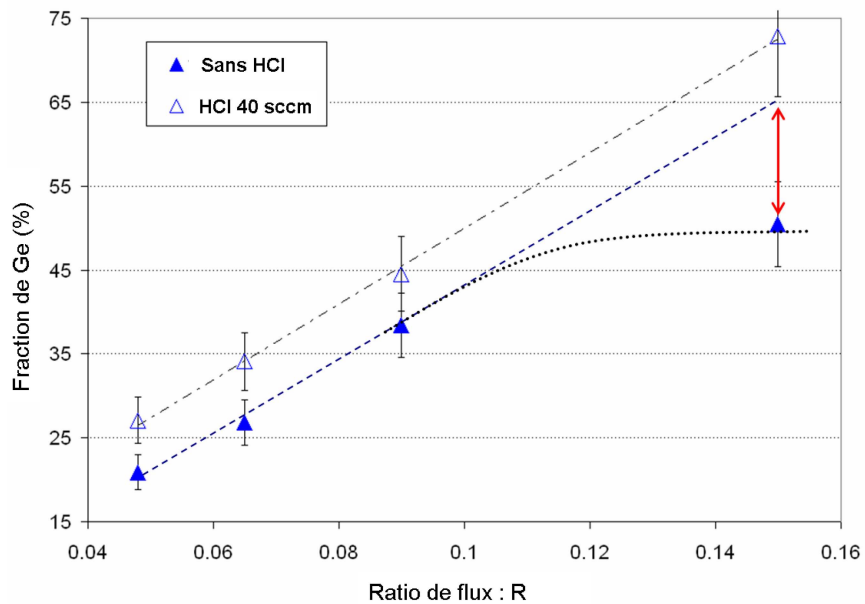


FIGURE 2.24 – fraction de Ge dans les nanofils crûs pendant 40 minutes à 400°C en fonction de R, sans ou avec 40 sccm de HCl.

toutes ces températures. On remarque immédiatement qu'il est possible d'accroître la densité de fils droits grâce au HCl. Comme nous l'avons vu (cf. II2a), sans HCl la croissance catalysée est fortement perturbée par le dépôt non catalysé à 425 et 450°C. Avec 40 sccm de HCl, la croissance de fils non coudés et non coniques et la réduction du dépôt non catalysé à la surface du substrat sont possibles. A ces températures, nous montrons que les effets du HCl sur la morphologie des fils rapportés un peu plus haut, et dans la littérature dans le cas de nanofils de Si [141, 142, 143, 144] sont également observables dans le cas du SiGe.

La figure 2.26 montre l'évolution de la fraction de Ge en fonction de la température avec et sans HCl. La faible densité de fils à 350°C avec HCl n'a pas permis d'en déduire la composition. Le diffractogramme des fils crûs à 375°C avec 40 sccm de HCl présente le même profil que celui des fils crûs à 400°C avec 60 sccm de HCl (figure 2.21). Il est donc impossible d'en déterminer une composition fiable. Les observations MEB de ces fils ne permettent pas de mettre en évidence une altération de la morphologie des fils. Néanmoins, le spectrogramme indique qu'à 375°C, un flux de 40 sccm de HCl perturbe la composition et la structure des fils de la même façon qu'un flux de 60 sccm de HCl à 400°C. Entre 400 et 450°C, on constate que l'effet du HCl sur la composition des fils est dépendant de la température. La fraction de Ge augmente de 50 à 70% pour les croissances avec HCl à 400 et 425°C. A 450°C, deux flux de HCl ont été utilisés : (i) 40 sccm conduit à une augmentation du pourcentage de Ge de 50 à 65 % et (ii) 90 sccm à une augmentation de 50 à 86%.

Nous avons montré dans cette partie que le HCl constitue un moyen de contrôler précisément la morphologie et la composition des fils de SiGe dans une gamme de températures allant de 350 à 450°C.

Les études précédentes se sont concentrées sur l'aspect bénéfique du HCl sur la morphologie des NF mais aucune étude sur l'influence du HCl sur composition des NF n'a été entreprise, la plupart des études étant consacrées aux NF composés d'un élément unique (Si ou Ge). Notre étude sur l'alliage SiGe et la variation des différents paramètres de croissance nous a permis de caractériser l'influence de différents flux de HCl sur la morphologie et la composition des fils. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la compréhension et à la modélisation des processus mis en jeu dans l'action du HCl lors de la croissance.

## 2.4 Modèle phénoménologique de l'action du HCl

Les études décrites précédemment ont permis plusieurs observations relatives aux effets du HCl sur la croissance et la composition des NF de SiGe.

- (i) Le HCl a une grande influence sur la morphologie des fils :
  - a. de faibles flux de HCl ( $\leq 40$  sccm) permettent de réduire considérablement les coudes et d'augmenter la densité de nanofils.
  - b. de forts flux ( $\geq 60$  sccm) détériorent la qualité des fils et peuvent même inhiber la croissance (90 sccm)
- (ii) L'utilisation du HCl induit une augmentation du taux d'incorporation de Ge dans les fils et permet la croissance de fils riches en Ge dans des conditions où la fraction de Ge saturerait sans HCl.
- (iii) Le HCl réduit considérablement la vitesse de croissance non catalysée et plus modérément la vitesse de croissance des fils
- (iv) L'influence du HCl se révèle être dépendante de la température et permet d'étendre la fenêtre de croissance des NF SiGe vers de plus hautes températures.

Dans cette dernière partie, nous nous baserons sur la littérature pour élaborer un modèle phénoménologique permettant d'expliquer l'action du HCl sur la croissance de NF SiGe catalysée par or. Dans un premier temps, l'influence et les différents modes d'action du HCl sur la

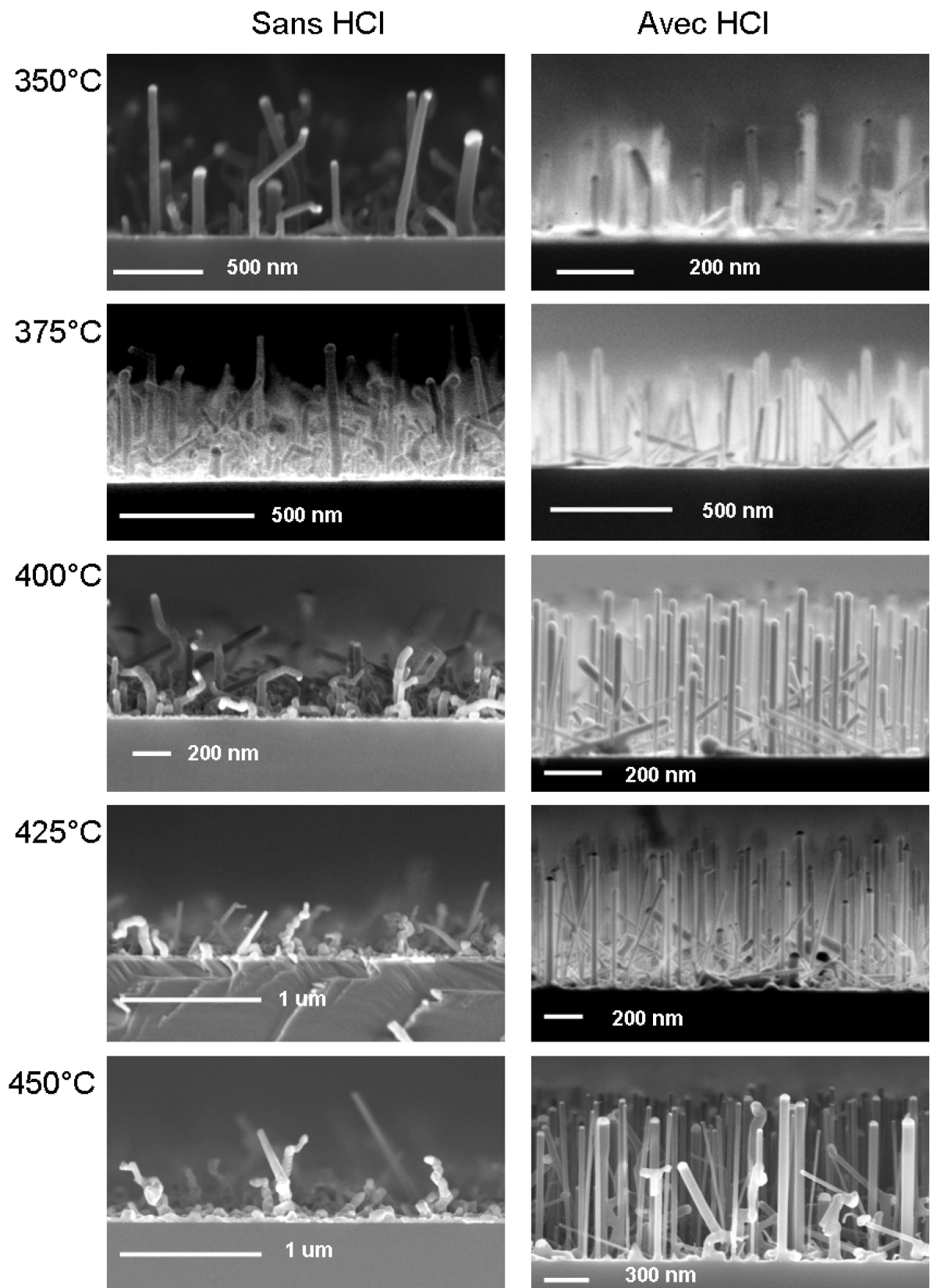


FIGURE 2.25 – Vues MEB en coupe de nanofils crûs pendant 40 minutes à  $R = 0.15$  sans ou avec 40 sccm de HCl.

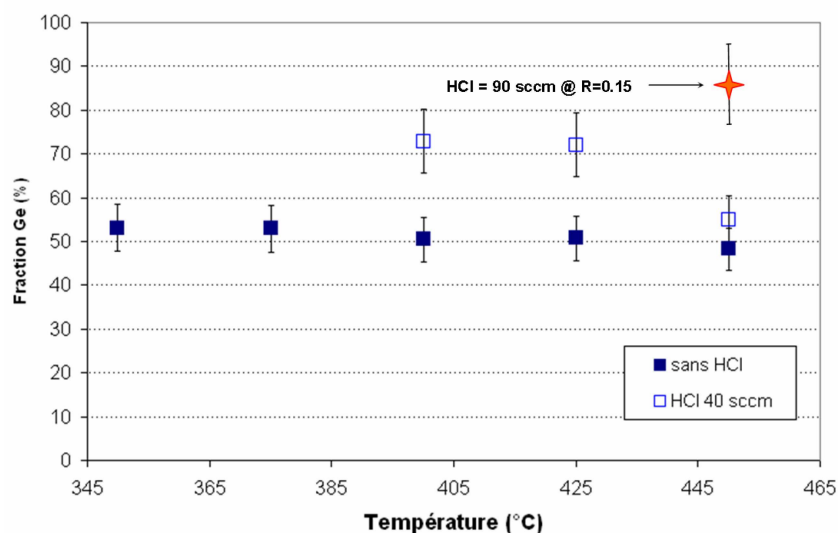


FIGURE 2.26 – Evolution de la fraction de Ge dans les nanofils de SiGe en fonction de la température sans ou avec 40 sccm de HCl. Les fils sont crûs pendant 40 minutes à  $R = 0.15$ . Le point représenté en rouge correspond à une croissance réalisée avec un flux de HCl de 90 sccm.

croissance de couches minces de SiGe et de nanofils rapportés dans la littérature seront exposés. En se basant sur les résultats et interprétations de ces études, le modèle d'action du HCl lors de la croissance de nanofils SiGe catalysée par or sera élaboré. Enfin, nos propres résultats ainsi que certains résultats de la littérature seront interprétés à la lumière de ce modèle et ce dernier sera discuté selon la pertinence de nos interprétations.

### 2.4.1 Les effets du HCl : étude bibliographique

Pour comprendre et modéliser l'action du HCl sur la croissance de nanofils SiGe il est impératif de comprendre les différents effets du HCl observés dans la littérature. Notre étude portant sur la croissance catalysée par or de NF SiGe, nous allons nous intéresser aux études relatives à l'utilisation du HCl à la fois pour la croissance de couches minces de SiGe (influence sur la vitesse de croissance et la composition) ainsi que pour la croissance catalysée par or de différents types de NF (influence sur la vitesse, la morphologie, etc.). Il n'existe pas, avant cette thèse, de données sur la croissance de nanofils de SiGe en présence de HCl.

La technique de dépôt de couches minces consiste à déposer un film de matériau de faible épaisseur sur un substrat ou sur un empilement de matériaux. Plusieurs méthodes de dépôt sont possibles mais la croissance de couches minces de Si et SiGe se fait classiquement par CVD. Les conditions de dépôt sont proches de celles utilisées pour la croissance de nanofils, à des températures souvent bien supérieures néanmoins. De nombreuses études portent sur les effets du HCl sur la croissance épitaxiée d'alliage SiGe par CVD sur substrat Si(100). Les conclusions et tendances majeures observées sont récapitulées ci-après.

(i) L'ajout de HCl dans la phase gazeuse réduit les vitesses de croissance des films de Si et SiGe [148, 150, 147]. A basses températures (typiquement  $T < 650^\circ\text{C}$ ), cet effet est expliqué par une importante couverture de la surface par des atomes de H et de Cl. Ces atomes passivent les liaisons pendantes des atomes de surface et réduisent le nombre de sites libres pour l'adsorption des espèces réactives. Ils ralentissent ainsi la vitesse de nucléation et donc de croissance [150, 144]. Les énergies de liaison Si-Cl et Ge-Cl étant respectivement bien supérieures aux énergies

de liaison Si-H et Ge-H, la désorption d'une molécule de  $\text{Cl}_2$  requiert plus d'énergie que la désorption d'une molécule de  $\text{H}_2$ . En effet, les énergies d'activation pour la désorption de  $\text{H}_2$  et de  $\text{Cl}_2$  depuis une surface de Si(100) ont été estimées à 47 kcal/mol et 73 kcal/mol respectivement [151, 152].

A des températures supérieures, l'ajout de HCl conduit à la formation de composés chlorés gazeux (chlorosilanes et chlorogermanes) par réaction des atomes de Cl avec les composés en phases gazeuses ou bien avec les atomes de surface. Ces composés chlorés jouent un rôle dans la cinétique de croissance des couches minces de SiGe. Ils sont en effet plus stables que les hydrures équivalents ce qui réduit leur cinétique de décomposition et diminue la vitesse de croissance des couches de SiGe [153].

Le HCl induit donc une diminution de la vitesse de dépôt via la passivation du substrat et la formation en phase gazeuse de composés chlorés.

(ii) Il a été souvent observé que l'ajout de HCl en phase gazeuse conduit à une augmentation de la fraction de Ge dans la couche [148, 150, 147, 153]. Selon Kamins [148, 153], la formation des composés chlorés en phase gazeuse en présence de HCl a une autre conséquence sur la croissance de couches minces de SiGe. En effet, en plus d'être plus stables que les composés hydrogénés (silane et germane), les chlorosilanes seraient plus stables que les chlorogermanes et donc, le taux de décomposition des chlorosilanes serait plus faible que celui des chlorogermanes. Ceci conduirait à une diminution plus importante du taux d'incorporation du Si par rapport à celui du Ge et ainsi à une diminution du taux de Si dans la couche résultante.

(iii) Le HCl est aussi utilisé pour la gravure du Si et du Ge pour les procédés de gravure chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Etching) [154, 155, 156]. Les molécules de HCl gazeux réagissent avec les atomes de surface pour former des chlorosilanes ou chlorogermanes conduisant ainsi à la gravure de la surface du matériau. Ce processus est très sensible à la température et à la composition du film. Pour exemple, les énergies d'activation pour la gravure du silicium pur et du germanium pur sont respectivement de 86.3 et 28.3 kcal/mol [154]. A température fixée, le taux de gravure augmente considérablement avec le taux de Ge dans la couche ce qui permet notamment la gravure sélective du SiGe par rapport au Si. Ces résultats montrent que la présence de Ge réduit la température minimum nécessaire aux interactions entre la couche mince et le HCl. D'après Ratchford et coll. [142] la réduction de la vitesse de croissance du dépôt de Ge en présence de HCl peut également être expliquée par ce phénomène de gravure. La décomposition du  $\text{GeH}_4$  et la gravure du Ge par HCl étant thermodynamiquement favorables, les auteurs suggèrent que les deux phénomènes ont lieu simultanément. La présence d'HCl pourrait non seulement inhiber la croissance non catalysée de Ge par passivation de surface mais également la supprimer par gravure.

Les effets du HCl sur la croissance catalysée de NF semiconducteurs n'ont en revanche que rarement été étudiés, et jamais pour le SiGe. La première influence du HCl qui été observé est la réduction du taux de croissance non catalysée par rapport au taux de croissance catalysée. [143, 157, 141]. La passivation chlore empêche l'adsorption des molécules bien plus efficacement que la passivation hydrogène. Il en résulte une forte inhibition de la croissance non catalysée sur le substrat et sur la surface des fils améliorant ainsi la sélectivité et évitant la conicité. Dans le cas de croissance de NF de InP [141], la réduction de la conicité des fils est attribuée à un phénomène de gravure par HCl du dépôt non catalysé. D'autres études ont montré que l'utilisation de HCl pendant la croissance catalysée par or de NF de Si permettait l'obtention de nanofils de plus faibles diamètres [145, 146]. D'après Oehler et coll., la passivation Cl empêche également la migration de l'or sur le substrat. sans HCl, les îlots de catalyseur les plus petits

sont très mobiles sur la surface du substrat. Grâce à la passivation chlore, ils sont stabilisés et se comportent alors comme des catalyseurs efficaces capables de générer la croissance d'un NF de la même façon que les îlots de plus grands diamètres. De la même façon, la migration de l'or le long des facettes des NF est fortement réduite réduisant ainsi les effets néfastes de ce métal sur les propriétés électriques de ces structures. D'après F. Oehler [110], le HCl pourrait également stabiliser la composition de la gouttelette lors de la croissance via un mécanisme de rétroaction permettant l'extraction d'atomes de silicium de la gouttelette par formation de chlorosilanes.

Afin de comprendre l'influence du HCl sur la composition des fils, il est nécessaire de connaître les mécanismes qui gouvernent cette composition lors de la croissance. Peu d'études ont été menées sur la croissance catalysée des nanofils SiGe par CVD et sur la variation de leur composition en fonction des paramètres de croissance [113, 49, 115, 97, 116]. Givan et Coll. ont montré que l'augmentation de la pression totale, tous les autres paramètres étant fixés, conduisait à l'augmentation de la fraction de Ge dans les NF SiGe. Ils sont ainsi parvenus à faire varier la fraction de Ge de 25 à 75 % en augmentant uniquement la pression de 50 à 1000 Torr. Pour expliquer leurs observations, les auteurs ont suggéré que la dépendance en pression du taux de décomposition du germane était plus forte que celle du silane pour des conditions expérimentales fixées ( $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $P=50\text{-}1000$  Torr).

K.K. Lew et coll. ont montré que toute la gamme de composition ( $x = 0$  à 95%) des NF SiGe était accessible par variation de la température de croissance. La synthèse de NF à fort taux de Ge est rendue possible grâce à la diminution de ces températures. Les auteurs expliquent ceci par la forte réduction du taux de croissance de dépôt de germanium non catalysé responsable de la limitation du taux de Ge dans les fils à plus fortes températures. Ils expliquent ensuite qu'une faible température de croissance ( $325^{\circ}\text{C}$ ) supprime le dépôt 2D de Ge sur le substrat et sur les facettes des fils. Le nombre de molécules disponibles pour la croissance catalysée est ainsi augmenté, ce qui conduit à une augmentation du taux de Ge dans les fils jusqu'à 95%.

En se basant sur les résultats de la littérature, nous proposons dans la partie suivante une modélisation de l'action du HCl sur la croissance de NF de SiGe. Nos observations ainsi que celles de la littérature seront ensuite confrontées à ce modèle.

#### 2.4.2 Rôle du HCl lors de la croissance catalysée par or de nanofils de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Les croissances de NF SiGe réalisées avec et sans HCl nous ont permis de constater que l'incorporation des atomes par voie non catalysée était négligeable et se produisait par la gouttelette via décomposition des précurseurs à l'interface vapeur/liquide, migration dans la phase liquide et précipitation à l'interface liquide/solide selon le mécanisme VLS classique. La conséquence de cette affirmation est que la composition du nanofils est directement gouvernée par la composition de la gouttelette. Or, cette dernière est dépendante (i) de la nature de la phase gazeuse et (ii) des réactions à l'interface vapeur/solide. Nous considérerons que l'étape d'accrétion des atomes à l'interface solide/liquide dépend uniquement de la composition de la gouttelette et ne peut être affectée directement par des mécanismes extérieurs à celle-ci.

Nous proposons un modèle phénoménologique basé sur le contrôle de la composition de la goutte, et donc du NF, par modification de la composition de la phase gazeuse. Ce modèle est basé sur deux hypothèses principales :

1) le catalyseur étant composé d'un mélange Au, Ge et Si, nous supposons que pour une condition de pression et température donnée, la fraction de Au (notée  $1-x-y$ ) est fixe et déterminée thermodynamiquement, c'est à dire, en fonction de P et T. Cette hypothèse s'ap-

puie sur la comparaison des diagrammes de phase des mélanges AuSi et AuGe qui présentent des températures et proportions eutectiques très proches [54]. La fraction restante du mélange AuGeSi est gouvernée par une compétition entre l'adsorption des précurseurs et l'incorporation des atomes de Ge et Si dans la goutte. Leurs fractions respectives dans cette dernière seront notées  $x$  et  $y$ . Ainsi, une augmentation de la fraction de Ge du catalyseur induit naturellement une diminution de la fraction en Si afin de maintenir l'équilibre thermodynamique de l'eutectique. En considérant une incorporation des atomes par le mécanisme VLS, la composition du fil sera impactée de la même façon que celle de la gouttelette.

2) Nous considérons ensuite que la composition de la goutte est principalement gouvernée par les réactions entre les espèces gazeuses réactives et l'interface vapeur/liquide du catalyseur. L'adsorption des précurseurs et l'incorporation des atomes de Si et Ge sont essentiellement influencées par (i) la composition de la phase gazeuse et (ii) la proportion et configuration des atomes de Au, Si et Ge présents sur cette surface.

Dans l'approche expérimentale décrite précédemment, nous avons modifié la composition de la phase gazeuse par l'ajout de HCl. La présence de ce composé va induire des modifications consécutives à l'interaction des atomes de Cl avec i) les composés gazeux et ii) les atomes de surface.

Premièrement, la présence de HCl conduit à des modifications de la phase gazeuse. De simples simulations thermodynamiques réalisées grâce au logiciel FACSTAGE ont clairement montré que l'ajout de HCl au mélange silane/germane favorise la formation de composés chlorés dans nos conditions de croissance.

Ce logiciel permet de simuler une condition d'équilibre thermodynamique à partir d'une condition initiale déterminée par une pression, une température, et une quantité de composés réactifs. Nous avons considéré plusieurs conditions initiales :  $T = 350, 375$  et  $400^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{HCl} = 0$  ou  $40$  sccm et  $\Phi_{SiH_4} = 25$  ou  $45$  sccm. La pression étant fixée à  $4,5$  Torr, et le flux de germane pur à  $4,5$  sccm. A  $350^\circ\text{C}$ , il apparait qu'une fraction importante du  $SiH_4$  réagit avec le HCl pour former divers produit chlorés ( $SiClH_3$ ,  $SiHCl_3$ ,  $SiCl_4$  et  $SiCl_2H_2$  principalement) (tableau de la figure 2.27). La différence de réactivité de ces composés par rapport au silane et au germane affecte l'incorporation du silicium et du germanium et influence la composition des fils. Lorsque la température augmente, les résultats de la simulation indiquent que la fraction de silane qui précipite en phase solide augmente par rapport à celle qui réagit en phase gazeuse. On pourra noter que d'après ces simulations, la totalité du Ge issu du germane est supposé précipiter en phase solide. Bien que ce résultat particulier soit discutable, ces simulations tendent à montrer que des réactions en phase gazeuse sont possibles dans nos conditions de croissance. Ces réactions semblent induire la formation de chlorosilanes plutôt que de chlorogermanes.

Deuxièmement, la présence de HCl dans la phase gazeuse influence la configuration des liaisons des atomes de surface. Dans le cas de croissance sans HCl, la seule passivation des liaisons pendantes existante est une passivation par liaisons hydrogène. Lorsque du HCl est introduit, une passivation par liaison chlore est également possible. Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les énergies de liaisons Si-Cl et Ge-Cl sont respectivement plus grandes que Si-H et Ge-H. La passivation chlore est donc plus « efficace » que la passivation H. En effet, les énergies de désorption du  $H_2$  depuis une surface de Si et de Ge sont respectivement  $47$  kcal/mol et  $38$  kcal/mol. En comparaison, l'énergie de désorption du  $Cl_2$  depuis une surface de Si est de  $73$  kcal/mol. Bien que n'ayant pas trouvé de données sur l'énergie de désorption de  $Cl_2$  depuis une surface de Ge, il semble logique de supposer que cette énergie suit la même tendance que depuis une surface de Si. Considérons les énergies de liaisons Cl-Si, Cl-Ge et Cl-Au ( $416.7$ ,  $390.8$ , et



$\Phi_{\text{SiH}_4} = 25$		SiH <sub>3</sub> Cl	SiHCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	total Si-X	Ge solide	Si Solide
T(°C)	350	95.6	11.1	8.0	0.0	114.7	100	-0.02
	375	76.0	13.3	10.9	0.1	100.3	100	0
	400	60.2	14.9	13.4	0.1	88.6	100	0.02

$\Phi_{\text{SiH}_4} = 45$		SiH <sub>3</sub> Cl	SiHCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	total Si-X	Ge solide	Si Solide
T(°C)	350	53.6	6.1	4.4	0.0	64.0	100	0.11
	375	42.7	7.3	6.0	0.0	56.0	100	0.13
	400	33.8	8.2	7.4	0.0	49.5	100	0.14

FIGURE 2.27 – Quantités finales de divers composés exprimées en fonction de la quantité initiale de SiH<sub>4</sub> pour les composés SiX, et de GeH<sub>4</sub> pour les composés GeX, pour deux flux de silane différents à 350, 375, et 400°C. Le flux de HCl est fixé à 40 sccm (données calculées grâce au logiciel FACTSAGE).

280 kJ/mol respectivement) et les énergies de liaisons H-Si, H-Ge et H-Au (293.3, 263.2, et 300.5 kJ/mol respectivement) [158]. L'énergie de liaison Cl-Si est bien plus grande que celle de H-Si ce qui explique la différence d'énergie de désorption de Cl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> depuis une surface de Si [151, 152]. Les énergies de désorption du Cl<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> depuis une surface de Ge ne sont pas disponibles dans la littérature mais la considération plus particulière des énergies de liaison de H-Ge et Cl-Ge permet d'avancer que, comme depuis une surface de Si, l'énergie de désorption du Cl<sub>2</sub> serait supérieure à celle du H<sub>2</sub>. On notera également que les énergies Ge-X sont inférieures aux énergies Si-X. Les énergies de liaison Cl-Au et H-Au étant comparables, l'effet catalytique de l'or ne sera probablement pas affecté lors des croissances sous HCl.

La passivation par les atomes de chlore induit une modification de la configuration des atomes de surface. Aux liaisons Si-H, Ge-H, Au-H sous hydrogène pur, il faut ajouter Si-Cl, Ge-Cl et Au-Cl sous HCl. Ces modifications ont deux conséquences principales : i) au niveau de l'interface vapeur/liquide, elles influencent les réactions qui gouvernent l'incorporation des atomes dans le catalyseur et donc sa composition. ii) au niveau du substrat et des facettes des NF, elles induisent une diminution importante de la vitesse de dépôt non catalysé, la passivation chlore étant plus efficace que la passivation hydrogène. La réduction de la migration de l'or en surface pour les mêmes raisons conduit également à une stabilisation du catalyseur lors de la croissance.

Il est important de préciser que les effets du HCl décrits précédemment sont considérés comme ayant une influence mineure à basse température dans la croissance de couches minces épitaxiées. Cependant, nos résultats expérimentaux montrent que de tels effets deviennent prépondérants dans le cas de croissances catalysées, même pour de faibles températures.

Les points principaux du modèle d'action du HCl sur la croissance catalysée par or de NF SiGe sont résumés ci après :

- modification de la phase gazeuse par production de produits chlorés (chlorosilanes, chlorogermanes) dont la réactivité est différente de celle du silane et du germane.
- Passivation chlores des atomes de surface qui conduit, sur le substrat et les facettes du fil, à une réduction de la croissance non catalysée, et sur le catalyseur, à une modification des réactions d'adsorption dissociative des précurseurs.

### 2.4.3 Interprétation et discussion

Dans cette dernière partie, les résultats obtenus sur les croissances de SiGe seront interprétés grâce aux différents modes d'action du HCl décrits ci-dessus. Quelques résultats marquants de la littérature seront également commentés et confrontés à ce modèle. Enfin, certains aspects de ce dernier seront discutés et comparés à d'autres modes d'actions du HCl.

L'une des conséquences les plus significatives de l'utilisation du HCl est l'augmentation de l'incorporation de Ge dans les NF de SiGe. Cet effet est expliqué par les différents modes d'action du HCl. Tout d'abord, nous avons pu voir que la présence de HCl dans la phase gazeuse conduit à la production de composés chlorés. Les simulations thermodynamiques ont montré que la formation de chlorogermanes était négligeable devant celle de chlorosilanes. On peut supposer que la forte réactivité du germane impose un taux d'adsorption/décomposition supérieur au taux de réaction avec le HCl en phase gazeuse en comparaison avec le silane. Les molécules de germane participent donc directement à la croissance au lieu de réagir avec le HCl en phase gazeuse. En présence de HCl en phase gazeuse, la source de Ge reste ainsi principalement le germane. En revanche, le Si est lui pourvu via différents précurseurs : silane et chlorosilanes. Les chlorosilanes étant moins réactifs que le silane, le taux d'incorporation de Si dans la goutte diminue.

De plus, la passivation chlore de la surface du catalyseur (i.e. interface vapeur/liquide) est plus forte que la passivation hydrogène. Le nombre de sites libres pour l'adsorption et la décomposition des molécules de précurseurs est donc considérablement réduit en présence de HCl. Les énergies de liaisons Ge-Cl et Ge-H étant moindres que les énergies de liaisons Si-Cl et Si-H, les sites Ge favorisent la désorption des atomes de passivation par rapport aux sites Si. Les sites libres nécessaires à l'adsorption et à la décomposition des précurseurs seront donc plus nombreux sur atome de Ge que sur atome de Si. Gu et coll. [123] ont observé que le taux de décomposition des précurseurs de Ge dans le cas de croissance 2D de SiGe augmentait avec la fraction de Ge dans la couche alors que celui des précurseur Si diminuait. Cette observation semble indiquer que la probabilité d'adsorption/dissociation des espèces réactives de Ge est plus importante que celle des espèces réactives de Si sur un site Ge. Dans notre cas, le nombre total de sites libres est réduit par la passivation chlore et parmi ces sites libres, il y a plus de sites Ge que de sites Si. La probabilité de réaction des espèces Ge sur site Ge étant plus forte que celle des espèces Si, l'incorporation des atomes de Ge dans la goutte augmente. Le fait que les atomes de Ge favorisent également la désorption des atomes de passivation H peut être déroutant. Pourquoi alors cet effet n'intervient-il pas en passivation hydrogène pure ? Les énergies des liaisons H avec Si et Ge étant bien moindres que les liaisons Cl avec Si et Ge, les atomes H désorbent bien plus facilement aux même températures. L'effet catalytique des sites Ge pour la désorption des atomes de passivation est ainsi masqué en chimie hydrogène.

Les deux modes d'action du HCl invoqués ci-dessus pour expliquer l'augmentation du taux de Ge dans les fils (réaction en phase gazeuse et passivation de surface) permettent également d'expliquer la diminution des vitesses de croissance des nanofils. En effet, les chlorosilanes étant moins réactifs que le silane, le taux d'incorporation des atomes de Si diminue ce qui, en plus d'augmenter le pourcentage de Ge de la goutte, diminue dans le même temps la vitesse de croissance des fils. Enfin, la réduction globale des sites libres pour la réaction des précurseurs due à la passivation chlore conduit logiquement à une diminution de la vitesse de croissance des fils. La figure 2.28 résume l'action du HCl lors de nos croissances de NF SiGe.

Le deuxième effet du HCl est la réduction de la vitesse de croissance non catalysée. Encore une fois, cette observation s'explique par la passivation chlore de la surface qui ralentit l'adsorption/décomposition des précurseurs et désorption des produits de réaction. Le taux de

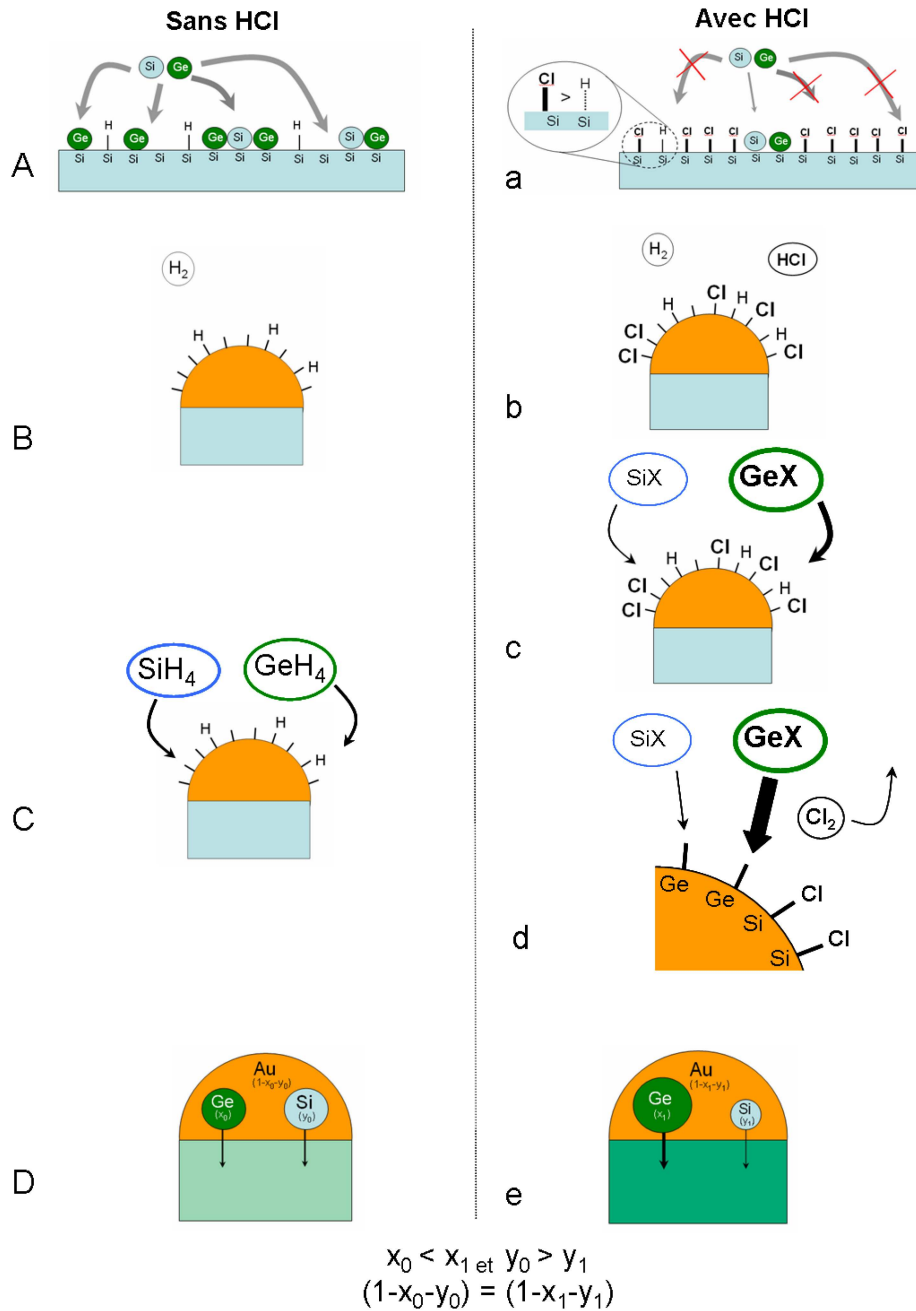


FIGURE 2.28 – Représentation schématique de la passivation hydrogène seule (A, B, C, D) et hydrogène + chlore (a, b, c, d, e) et leur influence sur la croissance catalysée ou non. La passivation de surface par le chlore (a,b) est plus efficace que la passivation hydrogène seule (A,B). Il en résulte une diminution du dépôt non catalysé sur le substrat lors des croissance en présence de HCl (a, A). Cette passivation accrue permet de favoriser l’adsorption/décomposition du précurseur le plus réactif (C,c) et ainsi la fraction de Ge dans la goutte (D, e). Le fait que la désorption des atomes de passivation soit facilitée depuis un site Ge et que la présence d’un site libre de Ge favorise l’adsorption d’un espèce contenant du germane (d) conduit également à une augmentation de la fraction de Ge dans la goutte (D,e).

décomposition du germane étant plus important que celui du silane, le dépôt non catalysé observé lors des croissances sans HCl à 400°C est principalement composé de Ge comme l'ont suggéré les études Raman des échantillons témoins (cf. II2a). La quantité de germane impliquée dans le dépôt non catalysé ne participe pas à la croissance catalysée. L'inhibition du dépôt non catalysé lors d'une forte passivation chlore de la surface permettrait d'après Lew et coll. [114] d'augmenter le nombre de molécules de germane participant à la croissance catalysée. Ils suggèrent que la diminution du dépôt non catalysé de Ge pourrait conduire à une augmentation de la fraction de Ge dans la goutte. Cependant, nous pensons que ce mécanisme n'a pas une influence majeure sur la composition des NF dans nos conditions de croissance. En effet, la vitesse de croissance des NF de SiGe diminue avec HCl. Cette diminution de vitesse est sans doute due à la rétention du Si dans la phase gazeuse par la formation de chlorosilanes, à la passivation chlore du catalyseur, et à une éventuelle gravure par HCl du NF. Néanmoins, si l'inhibition du dépôt 2D de Ge permettait d'augmenter notablement le nombre de molécules de germane disponibles pour la croissance catalysée, la diminution des vitesses de croissance due à la rétention du Si serait contrée par l'augmentation de l'incorporation du Ge. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, des croissances de NF de Ge pur avec HCl ont également montré une diminution des vitesses de croissance avec l'augmentation du flux de HCl. Si le mécanisme proposé par Lew et coll. avait une influence majeure dans nos conditions, la vitesse de croissance des NF de Ge augmenterait avec le flux de HCl.

Certaines autres observations laissant penser que ce mécanisme pourrait influencer la composition des NF de SiGe, il nous paraît important de nuancer notre propos. Comme nous avons pu le voir dans la figure 2.24, la fraction de Ge dans les fils crûs sans HCl sature vers une valeur limite quand R augmente. Dans la pratique, R est modifié en faisant varier le flux de silane à flux de germane constant : R augmente quand le flux de silane diminue. Sans HCl, lorsque le flux de silane diminue de 90 à 45 sccm (R varie de 0.048 à 0.09), la fraction de Ge augmente linéairement. En revanche, la fraction de Ge correspondant à un flux de silane de 25 sccm s'écarte de cette interpolation linéaire et laisse supposer une saturation du taux de Ge pour des R supérieurs. Nous avons pu observer que cette saturation n'avait pas lieu lors des croissances avec HCl. La figure 2.29 montre les images MEB correspondant aux échantillons témoins lors de croissances réalisées en germane pur ( $\Phi_{GeH_4} = 4.5$  sccm) et en ajoutant 25 et 45 sccm de silane à 400°C sans HCl. L'étude du dépôt non catalysé en fonction de R à 400°C sans HCl a révélé la présence d'îlots (probablement de Ge) dont la hauteur diminue quand R diminue (i.e. quand le flux de silane augmente). La vitesse de croissance du dépôt non catalysé baisse ainsi de 2.5nm/min sans silane à environ 0.25 nm/min lorsqu'un flux de 25 sccm de silane est injecté dans le bâti (l'épaisseur du dépôt non catalysé est négligeable lorsqu'un flux de 45 sccm de silane est injecté). Ces observations indiquent que le dépôt non catalysé de Ge diminue quand la pression partielle de silane augmente. Les raisons de cette inhibition ne sont pas claires. Une pression partielle importante de silane semble modifier le dépôt non catalysé de Ge sur les surfaces, comme le montrent les clichés MEB. Il est envisageable que cet effet puisse également favoriser la diffusion des précurseurs du germanium en surface conduisant ainsi à un enrichissement de la fraction de Ge du catalyseur. Néanmoins, il nous est impossible d'expliquer de manière satisfaisante nos observations à ce sujet.

Pour résumer, nous avons observé que la saturation de la fraction de Ge quand R augmente est conjointe à une augmentation du dépôt non catalysé de Ge sans HCl. Avec HCl, la croissance non catalysée est négligeable et la fraction de Ge augmente linéairement avec R, sans présenter de saturation pour les faibles flux de silane. Contrairement à l'étude des vitesses de croissances de NF, ces observations semblent montrer une influence du dépôt non catalysé de Ge dans la fraction des NF. L'inhibition du dépôt catalysé de Ge avec HCl pourrait permettre d'augmenter le nombre de molécule de germane disponible pour la croissance catalysée, notamment par

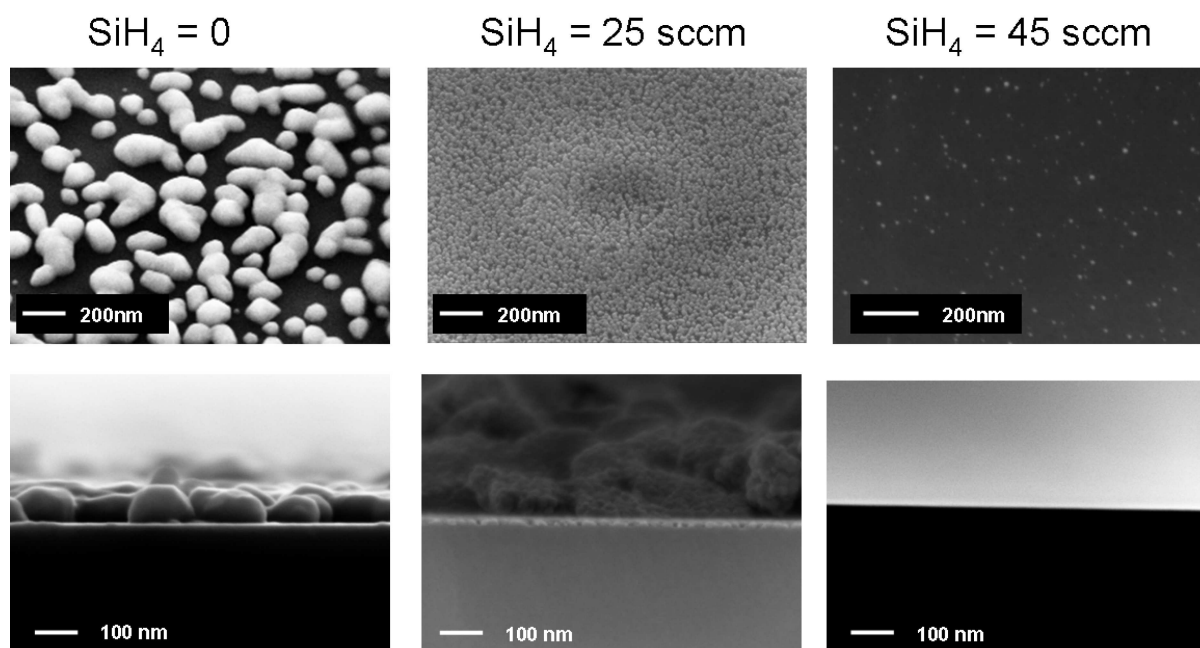


FIGURE 2.29 – Clichés MEB à  $45^\circ$  et en coupe des substrats témoin des croissances réalisées pendant 40 minutes à  $400^\circ\text{C}$  pour différents flux de silane (c.à.d différents R) :  $\Phi_{\text{SiH}_4}=0$  (croissance de Ge pur),  $\Phi_{\text{SiH}_4}=25$  ( $R = 0.15$ ),  $\Phi_{\text{SiH}_4}=45$  ( $R = 0.0.9$ ). On remarque que l'épaisseur du dépôt non catalysé à la surface des substrats témoins diminue lorsque le flux de silane augmente.

diffusion sur la surface, comme le suggère Lew et coll. et ainsi conduire à une augmentation du taux d'incorporation du Ge en association avec d'autres processus présentés plus haut. La raison pour laquelle cette augmentation du nombre de molécules de germane ne conduit pas, pour une valeur de R donnée, à une augmentation de la vitesse de croissance n'est cependant pas claire. Une limitation thermodynamique de la vitesse de croissance est peut être à invoquer dans ces conditions de pression et température.

Nous avons également observé que le HCl permettait d'améliorer la morphologie des NF. Cet effet est particulièrement flagrant à  $R=0.15$ . Sans HCl, une grande majorité de fils présentent un aspect vermiculaire et aucune direction particulière de croissance ne se dégage. Avec HCl, le nombre de fils coudés est fortement réduit, les fils poussent selon la direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat. Comme nous l'avons déjà abordé, la forte passivation chlore permet de réduire la migration de l'or sur le substrat ou sur les flancs des NF. A fort R, la présence de HCl permet ainsi la stabilisation du catalyseur et la croissance de NF droits. Il semble alors que la non stabilité du catalyseur sans HCl, associée à des vitesses de croissance faibles, soit à l'origine des nombreux coudes observés. En revanche, pour des R plus faibles, les coudes et les directions de croissance observés sont toujours présents avec HCl et sont liés à la composition des nanofils. Avec ou sans HCl, quand la fraction de Ge dépasse une fraction de transition  $x_t$ , les fils croissent selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , au dessous de cette composition, ils coudent et croissent selon la direction  $\langle 112 \rangle$  (Cf. §II2c).

Enfin, l'effet du HCl sur la fraction de Ge est dépendant de la température. On constate que la fraction de Ge avec 40 sccm de HCl est autour de 70% à  $400$  et  $425^\circ\text{C}$  et baisse à 55% à  $450^\circ\text{C}$ . A haute température, l'énergie disponible pour la désorption des atomes de passivation chlore

augmente et permet ainsi une dépassivation progressive de la surface. Cette désorption dite « thermique » a lieu de façon identique sur les sites Si et Ge à partir d'une certaine température. La configuration des atomes de surface du catalyseur redevient identique à sa configuration sans HCl à plus basse température ce qui ne permet plus de favoriser l'incorporation du Ge comme proposé précédemment, et la fraction de Ge diminue avec la température. De plus, les simulations thermodynamiques (§II4b) révèlent que la proportion de silane qui précipite en phase solide augmente avec la température par rapport à celle qui réagit en phase gazeuse avec le HCl. Il est donc logique que la proportion de Ge diminue pour deux conditions identiques lorsque la température augmente. Pour confirmer ces hypothèses, une croissance a été réalisée à 450°C avec 90 sccm de HCl. L'augmentation du flux de HCl permet d'augmenter la passivation chlore pour contrer la désorption thermique du Cl et d'augmenter les réactions en phase gazeuse. On constate qu'il est effectivement possible de d'augmenter la fraction de Ge (86%) grâce à un plus fort flux de HCl dans ces conditions.

A plus basse température en revanche (350, 375°C), nous avons constaté qu'un flux de 40 sccm de HCl perturbe la croissance des NF (cf§II3). Nous avons pu remarquer que de forts flux de HCl (60 et 90 sccm) à 400°C perturbaient également la croissance des fils. Il est possible que la passivation chlore ralentisse ou inhibe la croissance à des températures trop faibles pour permettre la désorption modérée des atomes de Cl nécessaire à la croissance (350, 375°C). A de plus fortes températures, il est probable que cet effet soit imputable à une gravure HCl activée thermiquement.

Nous allons, pour finir, interpréter les résultats rapportés par Givan et coll. [116] et Lew et coll. [114] concernant la variation de la composition des fils en se basant sur le modèle décrit ci-dessus. Lew et Coll. [114] ont montré que la fraction de Ge est limitée par la température de croissance. En réduisant cette dernière à 325°C, ils sont parvenus à faire croître des fils présentant une fraction de Ge de 90%. Les auteurs expliquent ces résultats par une réduction du dépôt non catalysé de Ge en diminuant la température. Nous pensons que cette forte incorporation de Ge par rapport à Si peut également s'expliquer par la plus grande réactivité du germane par rapport à celle du silane. A basse température, l'adsorption/décomposition du silane est fortement diminuée par rapport à celle du germane permettant une augmentation de la fraction de Ge dans les fils. En faisant un parallèle avec nos observations, un autre phénomène peut également être avancé pour expliquer cette augmentation. A de faibles températures, la passivation hydrogène devient plus efficace en raison d'une diminution de l'énergie thermique disponible pour la désorption des atomes d'hydrogène. De la même façon que pour une passivation chlore à plus haute température, les atomes de Ge vont catalyser la désorption de l'hydrogène grâce à une énergie de liaison Ge-H inférieure à l'énergie de liaison Si-H. Si l'adsorption dissociative du germane est favorisée par rapport à celle du silane sur un site Ge, la fraction de Ge de la goutte augmente ainsi que la fraction de Ge du fil. Nous pensons qu'une passivation « efficace » des atomes de surface, quelle qu'en soit la nature, conduit à une augmentation de Ge dans la goutte. A haute température, la passivation Cl est nécessaire, alors qu'à basse température, une passivation H peut suffire. Givan et Coll. [116] ont observé qu'à température et R fixés, la fraction de Ge dans les fils pouvait être augmentée en élevant la pression totale lors de la croissance. A plus forte pression totale, le flux de molécules de précurseur au contact du catalyseur augmente. Encore une fois, si la réactivité du germane est supérieure à celle du silane à température donnée, l'augmentation du flux de précurseurs induit une augmentation de l'incorporation du Ge dans la goutte et donc dans le NF. Dans cette approche, plutôt que de réduire le nombre de sites grâce à une augmentation de la passivation de surface, la pression est augmentée et le nombre de molécules devient grand devant le nombre de sites réactionnels permettant ainsi une augmentation de la fraction de Ge dans le NF.

Grâce au modèle d'action du HCl présenté précédemment, nous avons pu expliquer nos observations sur la croissance catalysée de NF de SiGe en présence de HCl. Nous avons vu que l'utilisation du HCl durant la croissance induisait une passivation chlore efficace des surfaces et du catalyseur. Cette passivation permet (i) de réduire la migration de l'or pendant la croissance et de stabiliser le catalyseur pour favoriser la croissance de fils droits, et (ii) de diminuer le nombre de sites réactionnels conduisant ainsi, grâce à la désorption du Cl catalysée par Ge combinée à une forte réactivité du germane, à une augmentation de l'incorporation du Ge dans la goutte. Les réactions en phase gazeuse conduisant à la formation de composés chlorés favorisent également cette augmentation.

Le rôle de l'inhibition du dépôt non catalysé de Ge sur la composition des fils a été discuté. Cette inhibition conduit à l'augmentation du nombre de molécules de germane disponibles pour le dépôt catalysé. L'influence de cette augmentation n'a pas été écartée mais n'est pas supposée majeure parmi les mécanismes qui gouvernent la composition des NF. Nous avons pu expliquer la diminution de l'incorporation du Ge à 450°C par la sensibilité de la passivation chlore à la température. Cet effet a néanmoins pu être contré par une augmentation du flux de HCl. Enfin, les observations rapportées dans la littérature ont pu être analysées en considérant le rapport entre flux de précurseurs et densité de sites réactionnels.

## Conclusion

Le but de cette étude sur la croissance catalysée par or de NF SiGe était la maîtrise des différentes caractéristiques des fils grâce à la variation des paramètres spécifiques du dépôt chimique en phase vapeur. Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres importants qui influent sur la qualité morphologique et la composition des fils. Nous avons pu observer que la fenêtre de température pour la croissance de NF SiGe était très réduite :  $T(^{\circ}\text{C}) \in [350, 400]$ . Des températures inférieures à 350°C sont trop faibles pour obtenir des densités et vitesses de croissances convenables. Au delà de 400°C, le dépôt non catalysé de Ge devient très important. Il engendre une couche 2D considérable, la conicité des fils et une forte réduction de la densité. Dans la fenêtre de températures considérée, les caractéristiques des fils obtenus évoluent avec la composition. Nous sommes parvenus à faire varier la fraction de Ge entre 20 et 50 % en augmentant le ratio de flux R de 0,048 à 0,15. Les fils d'apparence majoritairement vermiculaires à  $R = 0.15$  deviennent plus droits en diminuant R. La vitesse de croissance des NF augmente linéairement lorsque R décroît grâce à l'augmentation du flux de silane. Les résultats observés sur ces croissances « classiques » sont tout à fait comparables à la littérature sur le sujet. Dans un deuxième temps, du HCl gazeux a été introduit pendant la croissance de ces NF. L'influence sur la morphologie des fils est flagrante : les nombreux coudes à fort taux de Ge disparaissent et des fils perpendiculaires au substrat et de densité élevée peuvent croître. Le dépôt non catalysé de Ge sur les flancs des fils et sur le substrat est fortement inhibé. Ainsi, le premier apport du HCl que nous avons pu constater est l'élargissement de la fenêtre de température pour la croissance des NF de SiGe. L'étude de l'évolution du taux de Ge dans les fils a permis de révéler une forte influence du flux de HCl. A faible flux, le HCl permet d'augmenter l'incorporation du Ge dans les fils. A plus fort flux en revanche, le HCl détériore et inhibe la croissance des NF. Enfin, le HCl permet de faire varier linéairement la composition de Ge avec R. Les processus mis en jeu dans l'action du HCl sur la croissance ont été explicités dans un modèle phénoménologique en se basant sur la littérature. Nous avons pu voir que la passivation chlore joue un rôle prépondérant dans les effets du HCl sur la morphologie des fils. Elle permet la croissance de fils non coudés et sans conicité. Elle est également responsable de l'augmentation de l'incorporation du Ge dans les fils. Le HCl réagit aussi en phase gazeuse avec les autres composés présents pour former

des composés chlorés qui altèrent les mécanismes d'incorporation des atomes dans la goutte. Ce modèle d'action du HCl nous a permis d'interpréter nos propres résultats de façon exhaustive et de considérer sous un jour nouveau quelques résultats de la littérature.

Comme déjà évoqué en introduction de ce chapitre, le contrôle de la synthèse des fils de SiGe est un véritable défi pour qui désire se projeter dans les applications futures de ces nanostructures. Il est impératif d'investiguer les différentes approches possibles pour maîtriser les nombreuses caractéristiques de ces NF. La synthèse de structures complexes exige en effet une parfaite compréhension des mécanismes intervenants dans la croissance de structures plus simples. Outre le contrôle et la compréhension des processus, leur adaptabilité est également un atout puissant pour la réalisation de dispositifs intégrant de nombreuses briques de bases différentes. Dans cette optique l'utilisation du HCl pour la croissance de NF de SiGe offre plusieurs avantages : en plus d'améliorer l'aspect structural des NF, il permet d'élargir considérablement la fenêtre de température pour leur synthèse. Enfin, il constitue un degré de liberté supplémentaire permettant de faire varier leur composition dans des conditions de croissance par ailleurs fixées.

Le chapitre suivant sera consacré à la synthèse de différents NF ou nanostructures via divers procédés basés sur l'utilisation du HCl.





# Chapitre 3

## Vers la croissance compatible CMOS

### Sommaire

---

<b>3.1 Croissance de nanofils SiGe catalysée par siliciures</b>	<b>66</b>
3.1.1 Les siliciures	67
3.1.2 Influence du flux de HCl	68
3.1.2.1 Morphologie des nanofils	68
3.1.2.2 Composition des nanofils	68
3.1.3 Influence de la température	70
3.1.3.1 Morphologie des nanofils	70
3.1.3.2 Composition des nanofils	73
3.1.4 Influence du ratio de flux gazeux $R$	74
3.1.4.1 Morphologie des nanofils	75
3.1.4.2 Composition des nanofils	82
3.1.5 Discussion	83
3.1.5.1 Synthèse des résultats des croissances de nanofils SiGe catalysés par siliciures	83
3.1.5.2 Rappels des mécanismes d'action du HCl	84
3.1.5.3 Interprétation des résultats	85
<b>3.2 Croissance de nanofils de Ge à température réduite</b>	<b>88</b>
3.2.1 Croissance à pression réduite	88
3.2.2 Croissance sur substrat enrichi en Ge	92
3.2.3 Augmentation des vitesses de croissance des nanofils de Ge	94
3.2.3.1 Croissance à forte pression	94
3.2.3.2 Croissance à forte pression en présence de HCl	95
3.2.3.3 Augmentation de la température à forte pression en présence de HCl	97
<b>3.3 Hétérostructures à nanofils</b>	<b>99</b>
3.3.1 Élaboration d'hétérojonctions Si/SiGe	99
3.3.2 Élaboration d'hétérostructures coeur/coquille Si/SiGe	101

---

Nous avons vu que les applications potentielles des nanofils étaient nombreuses. Néanmoins, en ce qui concerne la microélectronique, de nombreux paramètres sont à prendre en compte avant d'intégrer ces nanostructures aux dispositifs.

Les nanofils sont classiquement élaborés à l'aide de catalyseur d'or. Malheureusement, ce métal étant connu pour fortement détériorer les caractéristiques électroniques et optiques du silicium, il est banni des salles blanches et non compatibles avec les procédés de fabrication CMOS. Les nanofils catalysés par or ne pourront donc pas être utilisés dans les étages inférieurs des circuits (*front-end*) dans l'industrie de la microélectronique. Pourquoi alors ne pas les intégrer aux étages supérieurs des circuits où l'éloignement des composants actifs autorise l'utilisation de métaux variés? Cette alternative est alléchante, mais les procédés intervenants pour la réalisation de ces étages supérieurs (procédés *back-end*) doivent eux aussi satisfaire certaines exigences. Afin d'assurer l'intégrité des étages inférieurs, les températures auxquelles sont soumis les dispositifs lors des procédés back-end sont classiquement plus basses que les températures d'élaboration des nanofils de silicium.

Ces exigences technologiques étant clairement exprimées, deux approches sont envisagées. Il est premièrement important de considérer l'utilisation de matériaux alternatifs en tant que catalyseurs, compatibles CMOS, pour la synthèse de nanofils « compatibles front-end » qui pourront être intégrés aux étages inférieurs des dispositifs. Dans un deuxième temps, Il faudra développer des procédés d'élaboration compatibles back-end, c'est-à-dire à température réduite.

Dans la première partie de ce chapitre, la croissance catalysée par des siliciures compatibles CMOS de nanofils SiGe sera démontrée et étudiée. Le recours à ces catalyseurs alternatifs impose des températures de croissance bien plus élevées que les températures usuelles de croissance catalysée par or. Nous verrons l'importance de l'utilisation du HCl lors de ces croissances.

Dans un deuxième temps, nous aborderons la croissance catalysée par or de nanofils de germanium pur. Ce matériau a ceci de particulier que ses températures de croissance sont plus faibles que celles du silicium pur ( $< 400^{\circ}\text{C}$ ) facilitant ainsi sa compatibilité avec les procédés back-end pour lesquels la présence d'or n'est pas rédhibitoire. De plus, il présente de hautes mobilités de porteurs pour des applications dans l'électronique haute fréquence. L'influence de la pression, de la présence d'une fine couche de Ge sur le substrat, et du HCl seront étudiées.

Enfin nous aborderons la synthèse de différents types de nanofils hétérostructurés à base de Si et SiGe catalysés par or ou siliciures.

Nous verrons que le modèle phénoménologique d'action du HCl présenté dans le chapitre précédent s'applique aux différentes croissances réalisées dans ce chapitre.

### 3.1 Croissance de nanofils SiGe catalysée par siliciures

Dans la technologie CMOS, l'or ainsi que d'autres métaux tels que le fer et le zinc sont bannis des étages inférieurs des dispositifs. En effet, l'or est connu pour créer des pièges profonds dans la bande interdite du silicium, réduisant ainsi la durée de vie et la mobilité des porteurs [159, 160, 161, 162]. L'utilisation de ce métal est donc à proscrire in fine pour la synthèse de nanostructures destinées notamment à l'électronique haute fréquence et à la photonique. En revanche, les siliciures de métaux font partie intégrante des dispositifs microélectroniques et ont historiquement été utilisés pour la réalisation de contacts ohmiques, contacts Schottky, électrodes de grilles, barrières de diffusion et interconnexions [163]. De nombreuses études portent sur la croissance de nanofils de Si, et dans une moindre mesure de Ge, catalysée par siliciures. En revanche, toutes les études concernant la croissance de NF SiGe font état du recours à l'or comme catalyseur. En effet, la différence de réactivité entre le silane et le germane rend la synthèse de NF SiGe compliquée. Ces difficultés sont amplifiées par les hautes températures nécessaires à la croissance catalysée par siliciures. Dans la première partie de ce chapitre, la croissance ca-

talysée par siliciures de nanofils SiGe sera démontrée et étudiée. Nous verrons qu'elle nécessite l'utilisation de HCl.

### 3.1.1 Les siliciures

Les siliciures sont des composés comportant du silicium (Si) et un autre élément chimique ( $\chi$ ) :  $Si_x\chi_y$ . Les siliciures faisant intervenir les métaux de transition sont depuis longtemps utilisés dans la microélectronique. D'après Murarka [163], ils présentent une faible résistivité, leur élaboration et gravure sont aisées, ils sont stables thermiquement et ne réagissent pas avec les métaux et l'oxyde de silicium. Pour la croissance de NF de SiGe, nous avons utilisé les siliciures de platine, de palladium et de nickel. Ces métaux particuliers présentent l'avantage, d'un point de vue microélectronique, de réagir avec le silicium à basses températures (200-600°C) [163]. Il est ainsi possible d'élaborer les siliciures sans réaction des métaux avec le  $SiO_2$  et sans perturber les profils de concentration des dopants dans le silicium.

Pour élaborer ces siliciures, une couche de métal est déposée à la surface d'un substrat désoxydé de Si (100) par dépôt chimique en phase vapeur. Le substrat est ensuite recuit sous argon à 550°C pendant 60 secondes pour former le siliciure par diffusion du métal dans le substrat et réactions chimiques en phase solide. L'excédent de métal est ensuite gravé par une solution d'eau régale ( $HNO_3 + 3HCl$ ) ou d'acide de Caro. Pour la formation de siliciure de Pd, une couche de 5 nm de métal est déposée sur le substrat et ce dernier ne subit pas de recuit de formation de siliciure avant le recuit pré-croissance. Avant introduction dans le réacteur CVD, les échantillons sont plongés dans un bain de HF à 10% pendant 30 secondes, rincés à l'eau de-ionisée, puis séchés sous flux d'azote.

Dans le cadre de son travail de thèse, Florian Dhalluin a étudié le recuit de couches minces de siliciures [109]. Il a pu observer, pour chaque siliciure, la formation d'îlots après un recuit de plusieurs minutes à 800°C. Il a déterminé à partir d'analyses par diffraction X, la nature des catalyseurs après recuit. Dans le cas du platine, les nanoparticules sont constituées de PtSi orthorhombique présentant différentes orientations. Pour ce qui est du nickel, elles sont constituées de NiSi orthorhombique. Les analyses sur des échantillons de NF de Si catalysés par  $Pd_2Si$  ont permis de mettre en évidence la présence de  $Pd_2Si$  hexagonal.

Dans le cas de croissance catalysée par siliciures de NF SiGe, la nature du catalyseur pendant la croissance est susceptible de changer en raison de la présence de germane dans la phase gazeuse. Nous aborderons plus loin dans ce chapitre les résultats des analyses DRX après croissance menées sur nos échantillons.

Il faudra également s'intéresser à l'état de ces nanoparticules de catalyseurs pendant la croissance. En effet, la plupart des études réalisées sur la croissance de nanofils Si ou Ge catalysée par siliciures [68] montrent, contrairement au cas de l'or, que les nanoparticules de catalyseurs restent solides pendant la croissance. Ceci découle directement du fait que les températures de croissance choisies pour ces études sont inférieures aux températures de fusion des différents siliciures. Dans ces conditions, les NF ne croissent plus selon le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide, mais selon le mécanisme Vapeur-Solide-Solide (VSS) (cf. chapitre I). Dans notre étude, les températures de fusion des siliciures utilisés sont bien supérieures aux températures de croissance des NF. Si l'on se réfère aux diagrammes de phases binaires des siliciures et à la littérature, les températures de fusion minimales sont 810°C pour le système PdSi [164, 165, 166], 980°C pour PtSi [167, 168, 109] et 960°C pour NiSi [163]. Dans le cas des alliages de ces métaux avec le germanium, les températures minimales de fusion sont de 725°C pour PdGe [169], 770°C pour PtGe [170], et 762°C [171] pour NiGe. Les températures de croissance étudiées dans le cadre de

nos travaux étant bien inférieures aux températures minimales de fusions présentées ci-dessus, nous nous attendons à une croissance des NF de SiGe par un mécanisme VSS.

Nous allons maintenant étudier l'influence de paramètres tels que le flux de HCl, la température, ou le ratio de flux gazeux R, sur la morphologie en fonction du catalyseur ainsi que sur la composition des nanofils.

### 3.1.2 Influence du flux de HCl

Nous avons présenté dans le chapitre précédent les effets du HCl sur la croissance de NF de SiGe catalysée par or. Parmi ceux-ci, la passivation des surfaces par atomes de Cl ralentit le dépôt non catalysé responsable de la synthèse de nanostructures coniques et permet de favoriser la croissance catalysée. Afin d'évaluer l'intérêt du HCl pour la croissance de nanofils catalysée par siliciures et de déterminer le flux optimal pour la suite de notre étude, nous avons procédé à la croissance de NF avec  $\Phi_{HCl}=0, 45, \text{ et } 90$  sccm. Les température, pression et durée de dépôt ont été fixées à  $650^\circ\text{C}$ , 4.5 Torr et 15 minutes, et les flux de silane et germane respectivement à 90 et 80 sccm.

#### 3.1.2.1 Morphologie des nanofils

Pour les trois siliciures considérés (PtSi, Pd<sub>2</sub>Si, et NiSi), nous observons le dépôt d'une couche de SiGe de 1.65  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (vitesse de croissance de 110 nm/min) lorsque le flux de HCl est nul. Aucune croissance catalysée n'est observable. La figure 3.1 montre les images MEB à  $45^\circ$  et en coupe des croissances sur Pd<sub>2</sub>Si sans HCl et avec  $\Phi_{HCl}=45$  et 90 sccm. On notera que la croissance catalysée de NF a bien lieu dès 45 sccm de HCl. L'augmentation du flux de HCl à 90 sccm permet de réduire considérablement la conicité des fils et le dépôt non catalysé sur le substrat. Considérons par exemple les NF catalysés par Pd<sub>2</sub>Si. Les angles de conicité mesurés sur l'échantillon crû à 45 sccm de HCl sont de l'ordre de  $8^\circ$  et ceux mesurés sur l'échantillon crû à 90 sccm de HCl sont de l'ordre de  $3^\circ$ <sup>1</sup>. Les vitesses de croissance non catalysée sur le substrat diminuent de 110 nm/min sans HCl, à 25 nm/min à  $\Phi_{HCl}=45$  sccm, et 7 nm/min à  $\Phi_{HCl}=90$  sccm. Les vitesses de croissance axiale des nanofils ne sont pas affectées par le flux de HCl.

#### 3.1.2.2 Composition des nanofils

Les compositions des couches minces et des NF ont été mesurées par spectroscopie Raman et reportées sur la figure 3.2 en fonction du flux de HCl pour les trois métaux utilisés. On note une forte augmentation de la composition en germanium lors de la croissance catalysée ( $\Phi_{HCl}=45$  et 90 sccm) par rapport au dépôt des couches minces ( $\phi_{HCl}=0$ ) ainsi qu'une plus faible augmentation lorsque  $\Phi_{HCl}$  augmente de 45 à 90 sccm, dans le cas des croissances catalysées.

L'utilisation de HCl permet la croissance catalysée dans des conditions de dépôt qui conduisent à la croissance d'une couche mince sans HCl. Nous constatons également que l'augmentation du flux de HCl induit une diminution de la croissance non catalysée sur les flancs des fils et sur le substrat ainsi qu'une augmentation de la fraction de Ge dans les NF. Pour la suite de cette étude, le flux de HCl est maintenu à 90 sccm.

---

1. L'angle de conicité correspond à l'angle dessiné par les flancs du NF lorsque celui-ci est de profile, et est mesuré grâce à des vues MEB en coupe sur dix NF en moyenne.

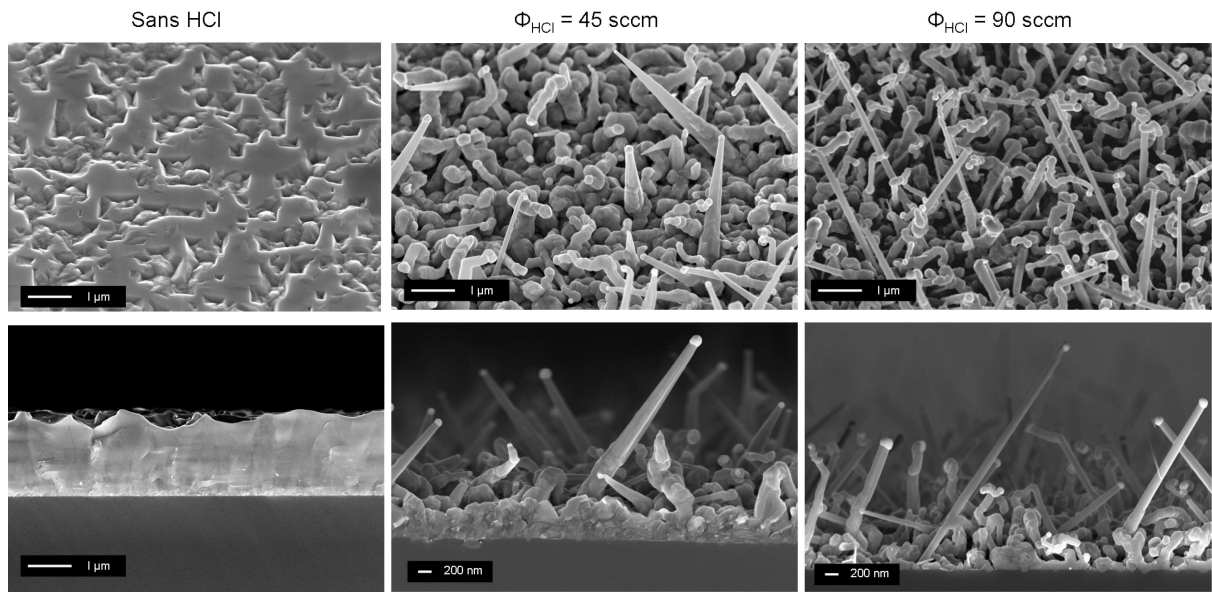


FIGURE 3.1 – Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées avec catalyseur Pd<sub>2</sub>Si pendant 15 minutes à différents flux de HCl, T = 650°C, P = 4.5 Torr, et R = 0.042.

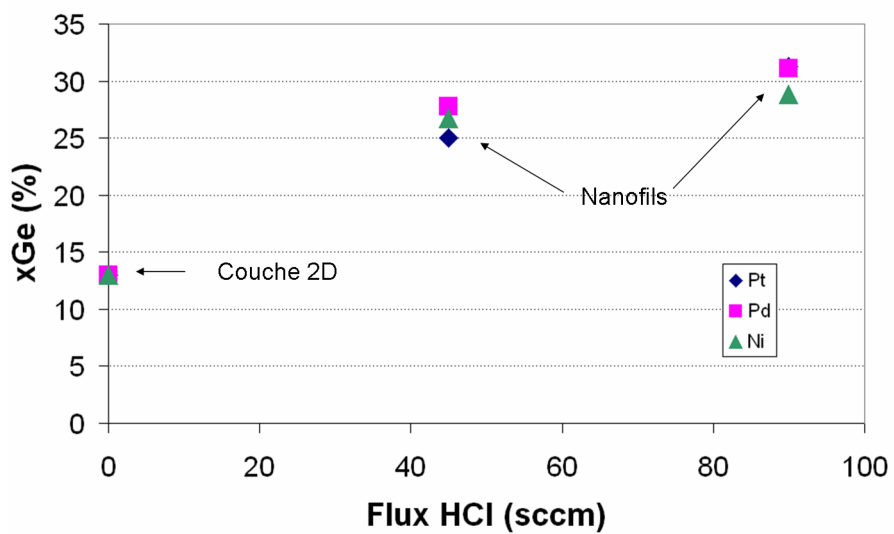


FIGURE 3.2 – Fraction de Ge dans la couche 2D et les nanofils en fonction du flux de HCl.

### 3.1.3 Influence de la température

Dans un premier temps, l'influence de la température sur la croissance et la morphologie des NF catalysés par Pd<sub>2</sub>Si, PtSi, et NiSi est étudiée entre 500 et 700°C pour un ratio de flux R = 0.048 ( $\phi_{SiH_4} = \phi_{GeH_4} = 90$  sccm). Ensuite, la variation de la composition des fils en fonction de la température sera étudiée.

#### 3.1.3.1 Morphologie des nanofils

##### Croissance catalysée par Pd<sub>2</sub>Si

Les figures 3.3 et 3.4 montrent les vues MEB des échantillons de NF de SiGe crûs à 500, 600, 650, et 700°C.

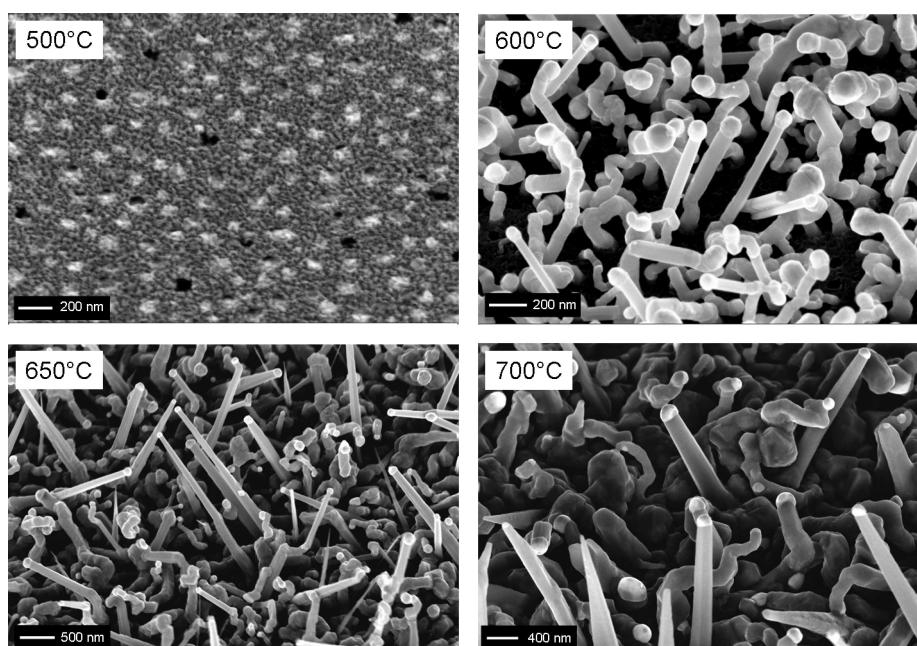


FIGURE 3.3 – Vues MEB à 45° des nanofils SiGe catalysés par Pd<sub>2</sub>Si élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048).

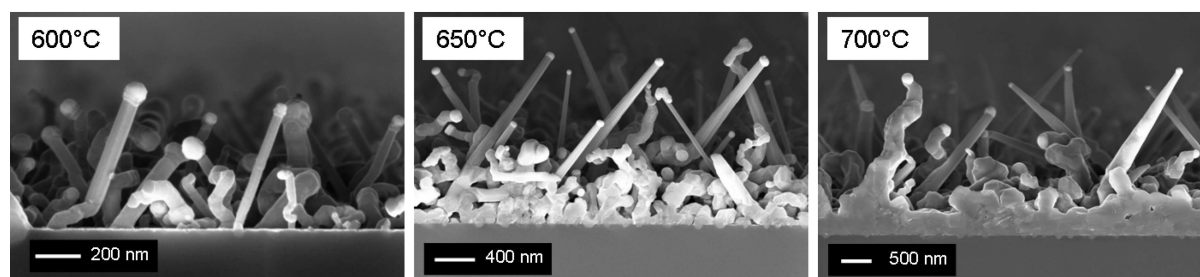


FIGURE 3.4 – Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par Pd<sub>2</sub>Si élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048).

Aucune croissance n'a lieu à 500°C. A 600°C, on observe la croissance de NF non coniques, droits ou d'aspect vermiculaire. Les diamètres sont compris entre 60 et 200 nm. La vitesse de

croissance axiale des NF droits est d'environ 50 nm/min. Aucune croissance non catalysée n'est observable. A 650°C, la vitesse de croissance des nanofils droits augmente (180 nm/min). On constate cependant une légère conicité des fils (angle  $\sim 3^\circ$ ), signe d'une vitesse de croissance radiale non nulle, mais faible et difficilement estimable ainsi qu'un dépôt non catalysé sur le substrat ( $V = 12$  nm/min). A 700°C, les fils sont fortement coniques (angle  $\sim 7.5^\circ$ ) et l'on observe un important dépôt non catalysé à la surface du substrat (25 nm/min). La vitesse de croissance radiale est distinguée de la vitesse de croissance non catalysée sur le substrat. Elle est mesurée grâce à la différence des rayons à la base et à l'extrémité des NF, divisée par la durée de croissance (figure 3.5). Les vitesses de croissance axiale et radiale sont respectivement de 250 nm/min et 10 nm/min. Les diamètres de l'extrémité des nanofils sont compris entre 60 et 250 nm. Les catalyseurs sont observables aux extrémités des fils. Ils présentent une forme sphérique fortement facettée (figure 3.6).

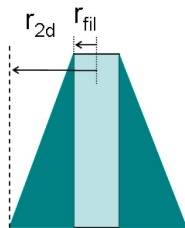


FIGURE 3.5 – Représentation schématique du dépôt non catalysé responsable de la conicité des nanofils. La vitesse de croissance radiale ( $v_{radiale}$ ) est calculée grâce à la mesure du rayon du nanofil à sa base ( $r_{2d}$ ) et à son sommet ( $r_{fil}$ ).  $v_{radiale} = \frac{r_{2d} - r_{fil}}{t}$  où  $t$  est la durée de dépôt.

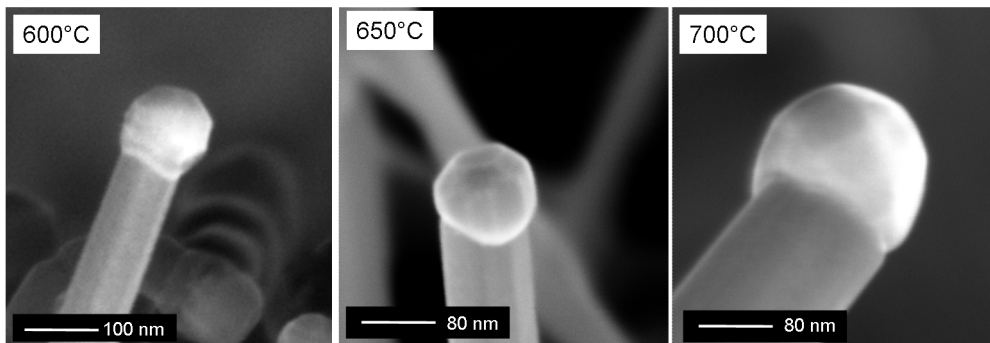


FIGURE 3.6 – Vues MEB des catalyseurs après croissance de nanofils SiGe catalysés par  $Pd_2Si$  à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $R = 0.048$ ).

### Croissance catalysée par PtSi

Les figures 3.7 et 3.8 montrent les résultats des croissances obtenues à 500, 600, 650, et 700°C. La croissance de fils a lieu à partir de 600°C. A cette température, on observe la croissance de fils en forme d'aiguille dont le faible diamètre décroît du pied vers la tête des fils (de 20 à 10 nm environ), et de structures vermiculaires de diamètres plus importants (50nm). La vitesse de croissance des fils droits est de 30 nm/min. A 650°C, les deux types de structures décrits précédemment sont observables et l'on note l'apparition d'un dépôt non catalysé à la surface



( $V = 15 \text{ nm/min}$ ). La vitesse de croissance des fils droits est de  $95 \text{ nm/min}$ . Enfin, à  $700^\circ$ , les fils sont fortement coniques (angle  $\sim 9.5^\circ$ ) et leurs diamètres sont supérieurs ( $300 \text{ nm}$  à la base et environ  $50 \text{ nm}$  à l'extrémité). Les vitesses de croissance longitudinale et radiale sont comparables à celles des NF catalysés par  $\text{Pd}_2\text{Si}$  :  $200 \text{ nm/min}$  et  $10 \text{ nm/min}$  respectivement. La vitesse de dépôt non catalysé est également comparable aux croissances assistées par  $\text{Pd}_2\text{Si}$  ( $v = 30 \text{ nm/min}$ ). Enfin, nous pouvons noter que les catalyseurs ne sont pas visibles à l'extrémité des NF.

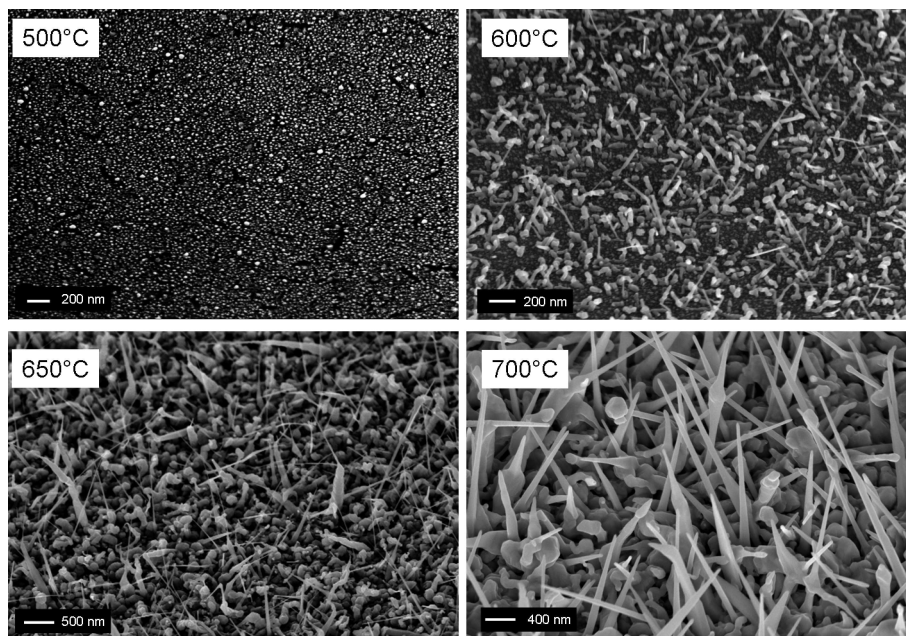


FIGURE 3.7 – Vues MEB à  $45^\circ$  des nanofils SiGe catalysés par PtSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{\text{HCl}} = 90 \text{ sccm}$ ,  $P = 4.5 \text{ Torr}$ , et  $R = 0.048$ ).

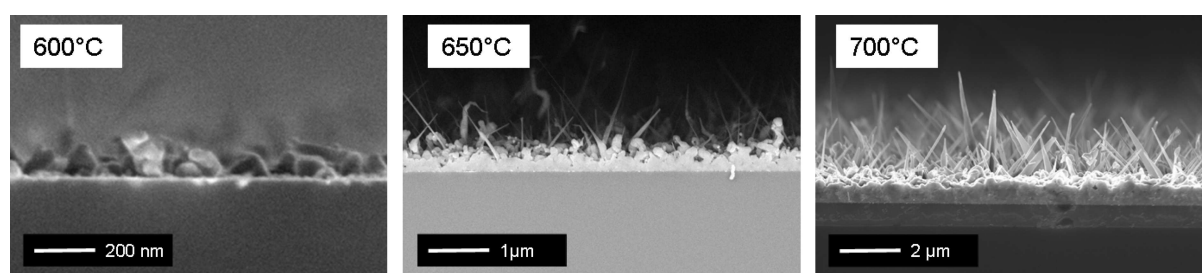


FIGURE 3.8 – Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par PtSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{\text{HCl}} = 90 \text{ sccm}$ ,  $P = 4.5 \text{ Torr}$ , et  $R = 0.048$ ).

### Croissance catalysée par NiSi

Enfin, la croissance catalysée par NiSi de nanofils SiGe a été étudiée à  $500$ ,  $600$ ,  $650$ , et  $700^\circ\text{C}$ . La figure 3.9 montre les photos MEB des échantillons après croissance. A  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , aucun fil n'est observable. A  $650$  et  $700^\circ\text{C}$ , on constate la présence de fils de gros diamètres (de  $100$  à  $300 \text{ nm}$ ) vermiculaires ou plus rarement droits ainsi que des structures de type « colonnes » de très

	600°C	650°C	700°C
Pd <sub>2</sub> Si	50	180	250
PtSi	30	95	200
NiSi	-	60	100

TABLE 3.1 – Vitesses de croissance axiale des nanofils de SiGe en fonction du catalyseur utilisé et de la température.

gros diamètres (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) et un important dépôt non catalysé sur le substrat. Les vitesses de croissance longitudinale sont de 60 nm/min à 650°C et de 100 nm/min à 700°C. Le catalyseur est bien visible à l'extrémité des fils, il présente comme pour le Pd<sub>2</sub>Si, une forme fortement facettée. D'une façon qualitative, et dans l'optique d'une intégration future des nanofils, nous pouvons remarquer que les nanofils dont la croissance est catalysée par le NiSi sont de bien moins bonne « qualité » que ceux catalysés par Pd<sub>2</sub>Si et PtSi.

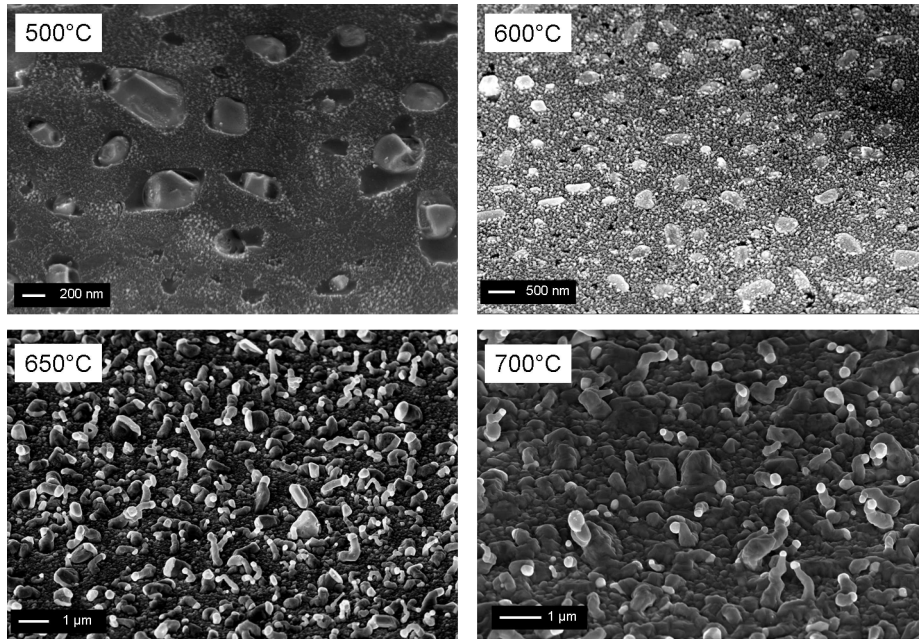


FIGURE 3.9 – Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par NiSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $R = 0.048$ ).

Le tableau 3.1 résume les différentes vitesses de croissance axiale des nanofils en fonction de la température et du catalyseur utilisé. La croissance catalysée par le Pd<sub>2</sub>Si est celle qui conduit aux vitesses de croissance les plus élevées.

### 3.1.3.2 Composition des nanofils

Sur la figure 3.10 sont reportées les fractions de Ge  $x$  déterminées par spectrométrie Raman dans les NF de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs Pd<sub>2</sub>Si, PtSi, et NiSi. On constate premièrement que la composition des fils est comparable pour tous les catalyseurs considérés. Les différences de composition sont trop faibles et aléatoires pour être attribuées à une réalité physique, on invoquera plutôt une erreur inhérente aux moyens de caractérisation. On observe une nette tendance à la diminution de la fraction de Ge quand la température

augmente. En effet, les NF crûs à 600°C sont composés à 45-50% de Ge et ce pourcentage chute à 25% à 700°C.

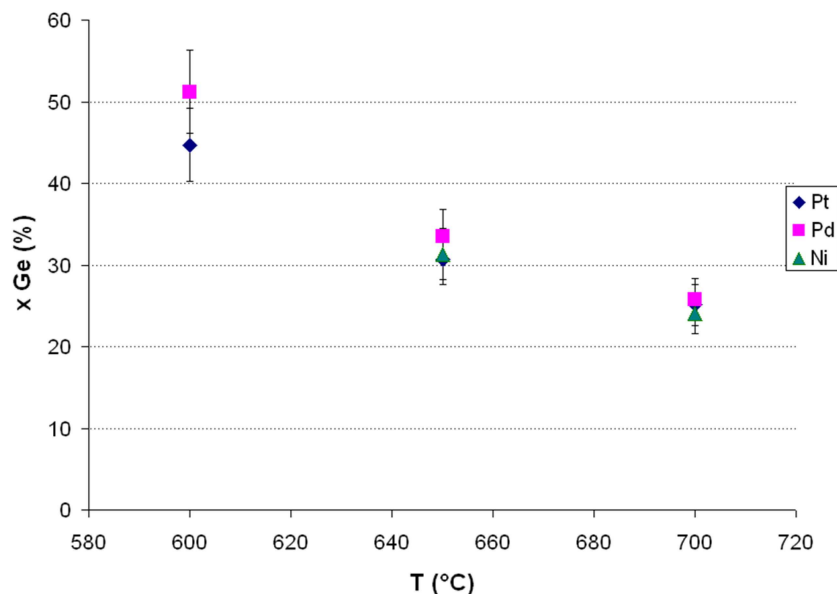


FIGURE 3.10 – Fractions de Ge dans les nanofils en fonction de la température pour les différents catalyseurs utilisés ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $R = 0.048$ ).

### 3.1.4 Influence du ratio de flux gazeux $R$

Enfin, l'influence de ratio de flux gazeux sur la croissance des NF est étudiée à 650°C. Ce ratio est augmenté de 0.01 à 0.15 selon deux approches : 1 - de 0.01 à 0.052 : le flux de silane est maintenu constant à 90 sccm, le flux de germane variant par pas de 20 sccm de 20 à 100 sccm. La pression partielle de silane varie de 192.8 à 185.7 mTorr et celle de germane pur de 2.1 à 10.3 mTorr pour  $\phi_{GeH_4}$  variant de 20 à 100 sccm. 2 - de 0.048 à 0.15 : le flux de germane est maintenu constant à 90 sccm, le flux de silane variant de 25 à 90 sccm (25, 45, 65, 90). La pression partielle de germane pure varie de 9.6 à 9.3 mTorr et celle de silane de 53.4 à 186.6 mTorr pour  $\phi_{SiH_4}$  variant de 20 à 90 sccm.

Le flux de Dihydrogène est maintenu à 1.9 slpm et celui de HCl à 90 sccm. Les valeurs des pressions partielles des précurseurs exprimées en mTorr sont résumées dans le tableau 3.11. La pression partielle de dihydrogène est comprise entre 3.9 et 4.1 Torr, celle de HCl entre 185.8 mTorr et 192.9 mTorr.

1 - $\Phi_{SiH_4} = 90$ sccm				2 - $\Phi_{GeH_4} = 90$ sccm			
$\Phi_{GeH_4}$	P_Ge	P_Si	R	$\Phi_{SiH_4}$	P_Si	P_Ge	R
20	2.1	192.9	0.01	25	53.4	9.6	0.15
40	4.2	191	0.021	45	85.3	9.5	0.09
60	6.3	189.3	0.031	65	136.4	9.4	0.065
80	8.3	187.5	0.042	90	186.6	9.3	0.048
100	10.3	185.8	0.052				

FIGURE 3.11 – Pressions partielles des gaz précurseurs en mTorr en fonction du ratio  $R$ , modifié à flux de silane constant (1) et flux de germane constant (2).

Nous étudions l'influence de  $R$  sur la morphologie des nanofils en fonction du catalyseur

utilisé dans un premier temps, et sur la composition des nanofils dans un deuxième temps.

### 3.1.4.1 Morphologie des nanofils

#### Croissance catalysée par Pd<sub>2</sub>Si

La figure 3.12 représente les vues MEB des nanofils en fonction de R selon la première approche (augmentation du flux de germane à flux de silane constant) et les vitesses de croissance axiale associées. On constate que la variation de R n'induit pas une modification flagrante des caractéristiques morphologiques de NF SiGe catalysés par Pd<sub>2</sub>Si. On observe la croissance de fils droits et vermiculaires semblables à ceux présentés sur la figure 3.3 à 650°C. Les diamètres sont comparables (de 50 à 200 nm) et ne varient pas avec R. On constate en revanche que la vitesse de croissance axiale des fils droits diminue légèrement de 200 à 150 nm/min quand R augmente de 0.01 à 0.052 ( $\phi_{GeH_4}$  augmente de 20 à 100 sccm). Cette diminution de la vitesse de croissance des fils associée à l'augmentation de la pression partielle de l'un des précurseurs semble a priori bien absconse. En effet, il est plutôt attendu d'une augmentation de la pression partielle de précurseurs que la vitesse de croissance axiale des fils augmente. Ici, l'augmentation de la pression partielle de germane induit une diminution de la vitesse de croissance axiale mais une augmentation de la croissance non catalysée (i.e. conicité des fils et couche 2D sur le substrat). L'observation des catalyseurs à l'extrémité des fils montre qu'à faible  $\Phi_{GeH_4}$ , les catalyseurs sont de forme aplatie, alors qu'ils ont une forme sphérique facettée à fort ( $\Phi_{GeH_4}$  (figure 3.13).

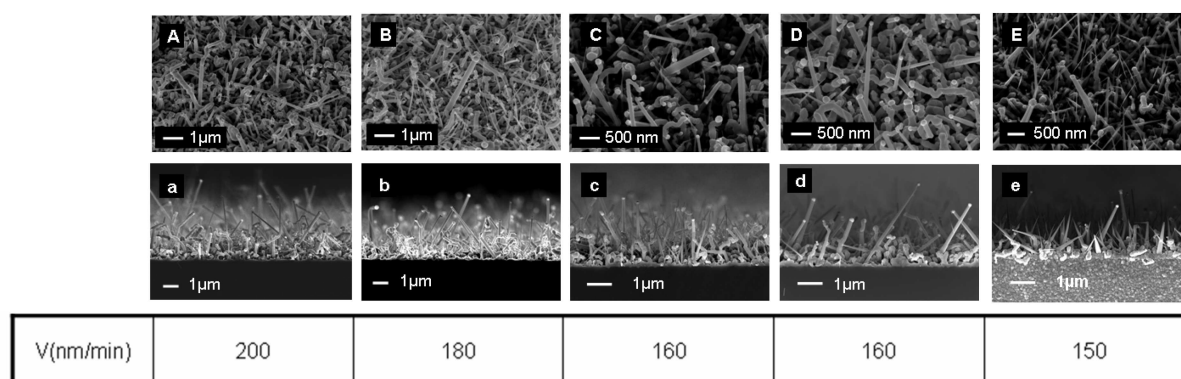


FIGURE 3.12 – Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par Pd<sub>2</sub>Si pour R=0.01 (A, a), 0.021 (B, b), 0.031 (C, c), 0.042 (D, d), et 0.052 (E, e) et vitesses de croissance axiales des nanofils correspondantes en nm/min ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C).

Ensuite, R a été varié selon la deuxième approche :  $\phi_{GeH_4}$  est maintenu constant à 90 sccm et  $\phi_{SiH_4} = 90, 65, 45, 25$  sccm. La figure 3.14 montre les photos MEB des ces échantillons de nanofils. Encore une fois, la morphologie des NF reste globalement inchangée. On constate un baisse des vitesses de croissance axiale avec le flux de silane : V = 180, 105, et 80 nm/min pour  $\Phi_{SiH_4} = 90, 65,$  et 45 sccm respectivement. Pour  $\Phi_{SiH_4} = 25$  sccm, la vitesse de croissance est très faible (~15 nm/min) et peu de catalyseurs engendrent un NF. La conicité des NF, faible à  $\Phi_{SiH_4} = 90$  sccm (angle ~3°), n'est plus observable dès  $\Phi_{SiH_4} = 65$  sccm. Les catalyseurs présentent des formes fortement facettées.

Des mesures en diffraction X ont été réalisées sur les NF SiGe crûs à 650°C et R = 0.031 (figure 3.15). Les pics correspondants à la diffractions des plans (111), (220) et (311) du SiGe apparaissent sur le diffractogramme. Ces pics sont identifiés car ils se situent respectivement

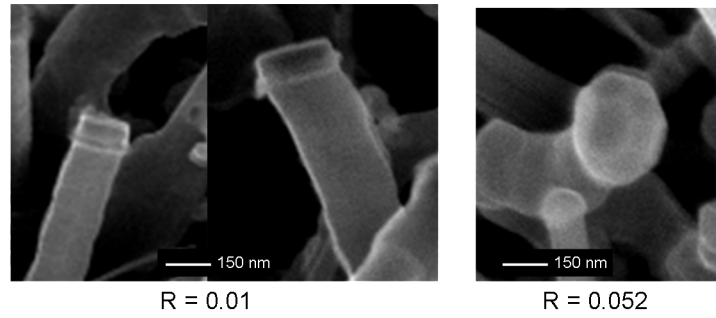


FIGURE 3.13 – Catalyseurs Pd<sub>2</sub>Si après croissance pour deux valeur différentes de R ( $\Phi_{HCl}$  = 90 sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). On distingue une forme aplatie à R = 0.01 et une forme facettée à R = 0.052.

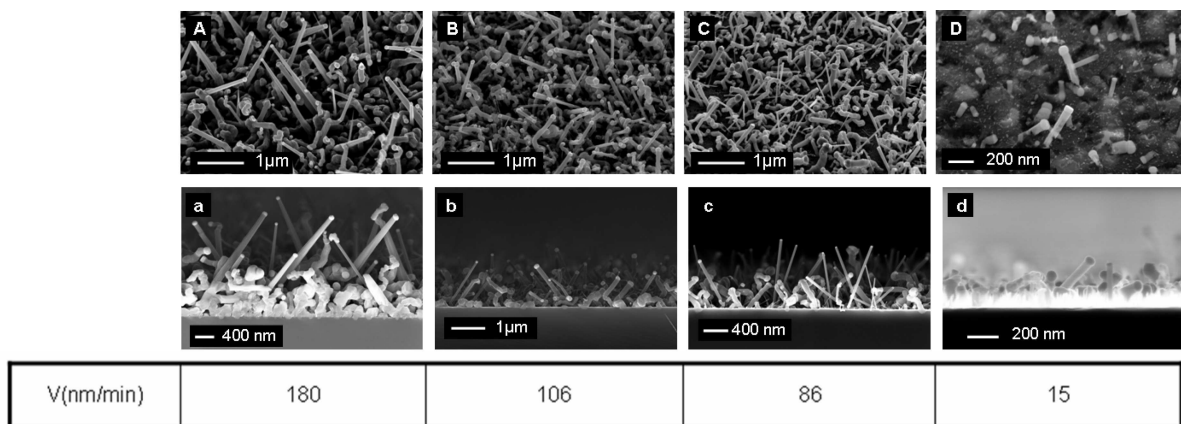


FIGURE 3.14 – Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par Pd<sub>2</sub>Si pour R=0.048 (A, a), 0.065 (B, b), 0.09 (C, c), 0.15 (D, d) et vitesses de croissance axiale des nanofils correspondantes en nm/min ( $\Phi_{HCl}$  = 90 sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C).

entre les pic Si et Ge (111), (220) et (311). Le décalage des pics SiGe par rapport aux positions des pic de Si et Ge purs permet également de déterminer la composition de l'alliage grâce à la loi de Vegard [Annexe2]. La raie autour de  $38^\circ$  indique la présence de  $Pd_2Si$  hexagonal orienté  $\langle 111 \rangle$ . Il est possible que cette raie soit légèrement décalée vers celle de  $Pd_2Ge$ , centrée sur une valeur inférieure de  $2\theta$ . Cela pourrait indiquer la présence de  $Pd_2Ge$  dans le catalyseur, à faible pourcentage étant donnée le faible décalage potentiel par rapport au  $Pd_2Si$  pur. Ces résultats sont en accord avec ceux de Florian Dhalluin [109] et indiquent que les îlots de catalyseurs changent peu ou pas de composition pendant la croissance malgré la présence de Ge. Le mode de croissance VSS implique une faible solubilité du Ge et du Si dans le catalyseur [172] ce qui semble assurer son intégrité durant la croissance.

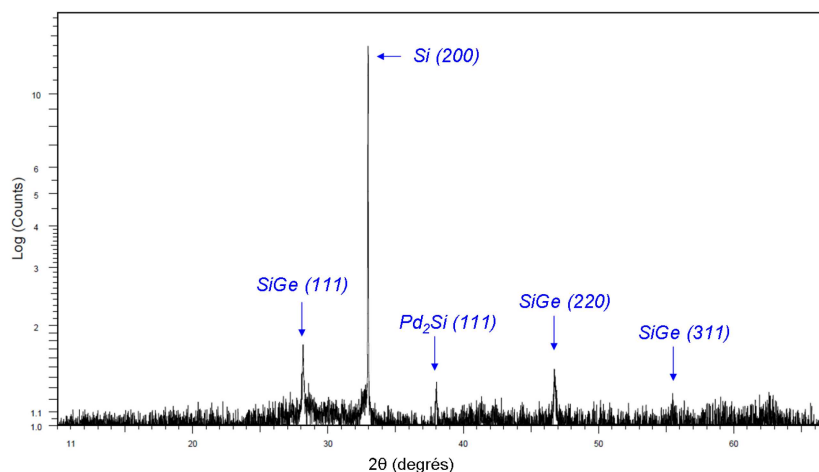


FIGURE 3.15 – Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par  $Pd_2Si$  ( $R = 0.031$ ,  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ C$ ).

Une étude en MET haute résolution a été réalisée (Céline TERNON, figure 3.16) sur des NF de SiGe droits crûs à  $650^\circ C$  et  $R = 0.01$ , présentant une fraction  $x_{Ge}$  égale à 0,12. Cette étude confirme que les NF ont un diamètre constant entre 50 et 130 nm. Il apparaît qu'ils sont recouverts d'une couche d'oxyde d'environ 10 nm. La présence de cette couche sous le pied du NF indique que l'oxydation a eu lieu lors de la mise en solution des NF. La figure 3.16 résume les résultats de cette étude. On constate que les NF observés sont monocristallins, croissent selon la direction  $\langle 111 \rangle$  et présentent peu de défauts (b). On constate que le sommet du fil est amorphe et que le catalyseur s'est séparé en deux parties principales, au sommet et au bas de cette section amorphe (a). Une partie du catalyseur est aussi présente à l'intérieur de cette section. Nous supposons que ce phénomène est lié à l'oxydation lors de la mise en solution des fils nécessaire à la préparation de l'échantillon d'observation. En effet, aucune observation MEB des NF avant mise en solution n'a permis de constater l'altération du catalyseur et le sommet amorphe irrégulier. La figure 3.16(c) montre une vue du dessus du catalyseur qui présente une forme hexagonale typique qui confirme le mécanisme de croissance VSS. En effet, le catalyseur qui reste solide n'adopte pas de forme sphérique contrairement au mécanisme VLS.

Les inserts des images (b) et (c) représentent les figures de diffractions obtenues sur le fil et sur le catalyseur. Les distances  $hkl$  déduites des ces figures sont résumées dans le tableau 3.17. Les valeurs des distances interplanaires permettent de calculer la fraction de Ge du NF en supposant une variation linéaire des distances interplanaires avec  $x_{Ge}$ . La fraction de Ge déduite

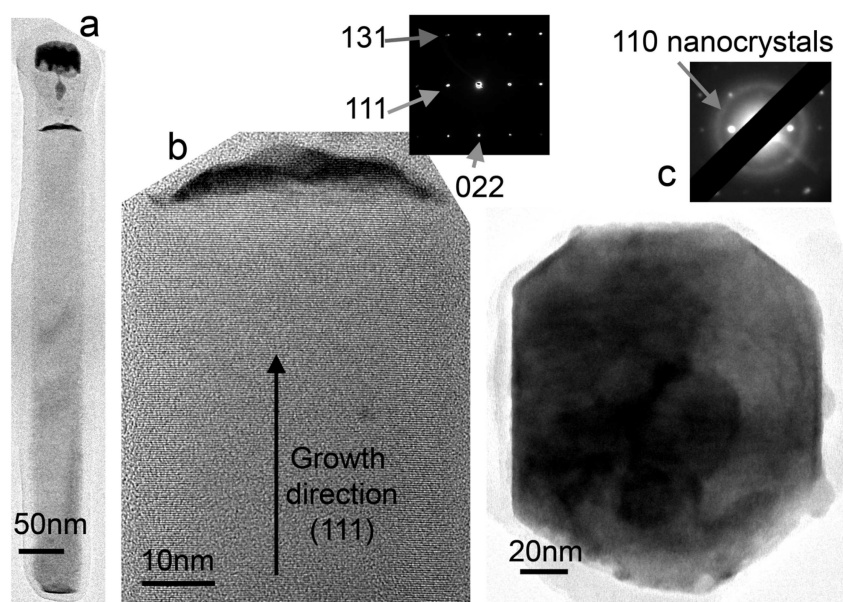


FIGURE 3.16 – Images TEM réalisées sur un échantillon de nanofils catalysés par  $Pd_2Si$  ( $R = 0.01$ ,  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ C$ ) : (a) nanofils entier, (b) Zoom sur l’extrémité du NF et cliché de diffraction correspondant, et (c) vue de dessus du catalyseur et cliché de diffraction correspondant (images réalisées par Céline Ternon).

des mesures TEM vaut 0,1 ce qui est proche de nos mesures réalisées par Raman ou DRX (0,12) qui moyennent la composition des fils sur la totalité de l’échantillon. Le catalyseur est composé d’un noyau cristallin recouvert de nanoparticules de directions  $\langle 110 \rangle$  comme le montre le cercle sur la figure de diffraction correspondante. Les distances interplanaires indiquent que le catalyseur n’est pas uniquement composé de  $Pd_2Si$ . En effet, les distances mesurées sont légèrement supérieures aux distances interplanaires correspondant au  $Pd_2Si$  ce qui indique que le catalyseur est composé d’un alliage  $Pd_2Si/Pd_2Ge$  riche en  $Pd_2Si$ . Cette observation traduit une légère modification de la nature du catalyseur par enrichissement en Ge et formation de  $Pd_2Ge$  pendant la croissance.

	Nanofils				catalyseur		
hkl	Si	Sample	Ge	hkl	Pd2Si	Sample	GePd2
111	3.135	<b>3.148</b>	3.266	110	3.240	<b>3.270</b>	3.356
022	1.920	<b>1.935</b>	2.000	111	2.350	<b>2.365</b>	2.392
131	1.637	<b>1.654</b>	1.706	201	2.170	<b>2.180</b>	2.211

FIGURE 3.17 – Distances  $hkl$  déduites des figures de diffractions sur le NF et le catalyseur (sample) encadrées par les valeurs tirées de la littérature pour le Si, Ge,  $Pd_2Si$  et  $GePd_2$  (avec la gracieuse permission de Céline Ternon).

### Croissance catalysée par PtSi

Les NF de SiGe catalysés par PtSi présentent trois morphologies distinctes dépendantes de R.

La figure 3.18 représente ces trois types de structures sur des vues MEB à 45° et en coupe des NF crûs à  $R = 0.021$  (type 1 : a, b), 0.042 (type 2 : c, d) et 0.09 (type 3 : e, f). Les fils de type 1 ou « type Si » sont des nanofils de faibles diamètres ( 20-30 nm) dont la vitesse de croissance axiale ne varie pas en fonction de  $R$  et vaut 250 nm/min. Les nanofils de type 2 présentent des formes d'aiguilles et une faible densité. La vitesse de croissance axiale des plus grands fils vaut environ 100 nm/min et est, encore une fois, indépendante de  $R$ . Les NF de type 3 sont de diamètre assez constant ( 50 nm) et, pour la plupart, vermiculaires. La vitesse de croissance des NF droits est d'environ 10 nm/min indépendamment de  $R$ . Les catalyseurs sont observables uniquement à l'extrémité des NF de type 3. Ils présentent une forme sphérique facettée comparable aux catalyseurs  $Pd_2Si$ .

On observe la croissance de fils de type 1 de  $R = 0.01$  à 0.031, de type 2 de 0.042 à 0.052 et l'apparition des NF de 3<sup>ième</sup> type à partir de  $R = 0.065$  associés aux NF de type 2. Pour  $R=0.09$ , on n'observe plus que des NF de type 3. Aucune croissance catalysée n'a lieu à  $R = 0.15$ .

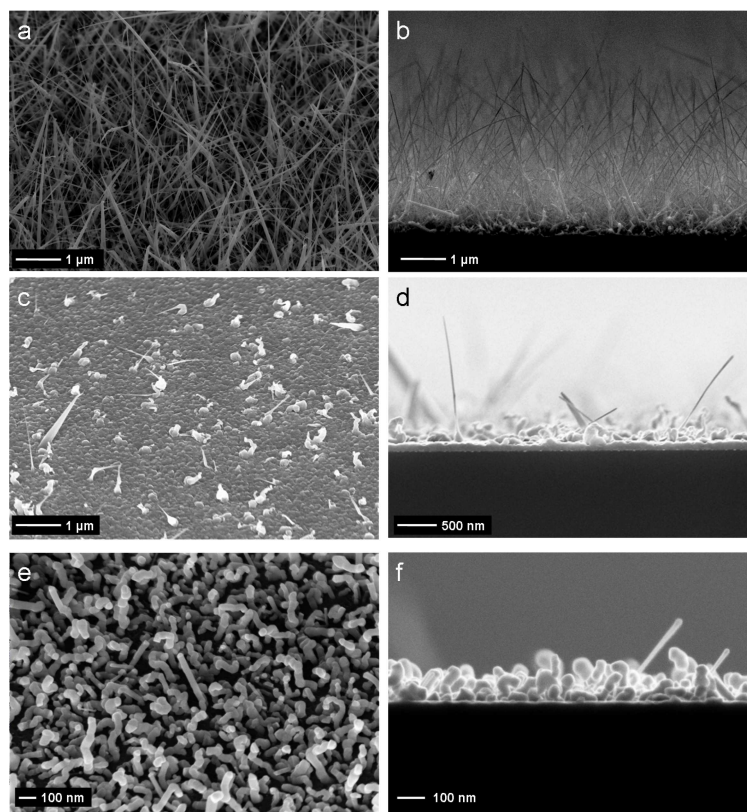


FIGURE 3.18 – Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par PtSi pour  $R = 0.021$  (type 1 : a, b), 0.042 (type 2 : c, d), 0.09 (type 3 : e, f) ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ C$ ).

La morphologie des NF de type 1 est proche de celle rapportée par Baron et coll. [168] dans le cas de croissance catalysée par PtSi de NF de Si pur à  $700^\circ C$ , bien que les diamètres que nous observons soient légèrement plus faibles ( $\sim 20-30$  nm contre 45 nm). Les fils crûs à faible  $R$  ont donc une morphologie « type Si ». Les plus forte pressions partielles de germane combinées aux faibles pressions partielles de silane favorisent la croissance lente de NF vermiculaire de diamètres plus importants (type Ge) comparables aux NF catalysés par  $Pd_2Si$  crûs dans les mêmes conditions. La morphologie de transition (type 2) est difficilement explicable. Il semble-



rait que les conditions ne soient favorables à aucun des deux types de fils décrits précédemment. On observe en effet le début de croissance de fils de forts diamètres type Ge et quelques fils de faibles diamètres (type Si) parviennent à croître.

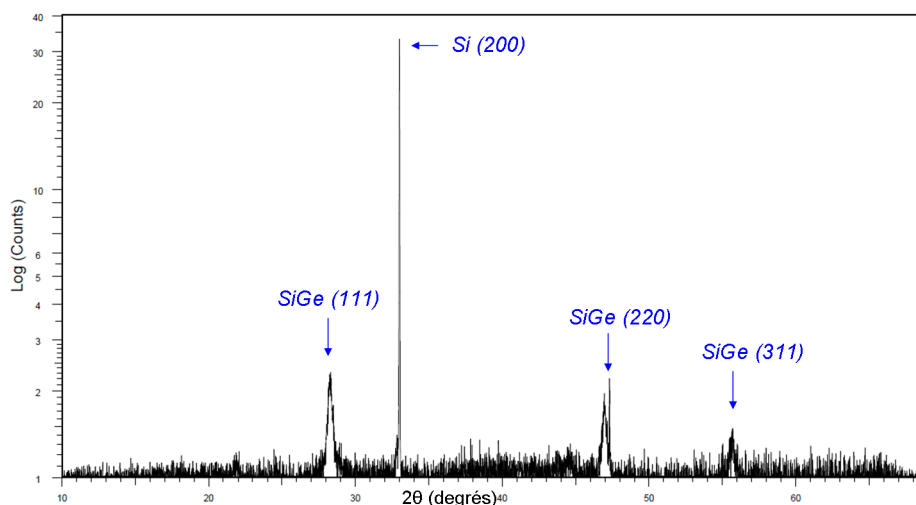


FIGURE 3.19 – Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par PtSi ( $R = 0.021$ ,  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ\text{C}$ ).

Les NF crûs à  $650^\circ\text{C}$  et  $R = 0.021$  ont été étudiés par diffraction X. La figure 3.19 représente le diffractogramme obtenu. On constate ici encore la présence de pics correspondants à la diffractions des plans (111), (220), et (311). Cette étude ne nous a en revanche pas permis de déterminer la nature du catalyseur, aucun pic ne pouvant lui être associé.

### Croissance catalysée par NiSi

Les NF SiGe catalysés par NiSi ont une morphologie qui évolue peu en fonction de  $R$ . Les figures 3.20 et 3.21 montrent les vues MEB en coupe des NF de SiGe en fonction de  $R$  et leur vitesse de croissance axiale associées. Aucune croissance catalysée n'est observable à  $R = 0.15$ . Les diamètres des NF catalysés par NiSi sont globalement plus élevés que les NF catalysés par  $\text{Pd}_2\text{Si}$  et a fortiori PtSi. Ils sont compris entre 100 et 400 nm et certaines structures non cylindriques peuvent présenter des « diamètres apparents » de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Les vitesses de croissance axiale des NF diminuent de 130 à 20 nm/min quand  $R$  augmente de 0.01 à 0.09 et l'aspect vermiculaire des fils diminue avec la vitesse de croissance. Pour les  $R$  moyens ( $R = 0.031$  à  $0.052$ ), correspondant à de fortes pressions partielles de silane et de germane, on constate un dépôt non catalysé sur le substrat dont la vitesse de croissance est comprise entre 6 et 10 nm/min. Ce dépôt non catalysé diminue fortement à  $R = 0.01$  (pression partielle de germane faible) et 0.09 (pression partielle de silane faible) indiquant que les vitesses de dépôt non catalysé du Ge et Si seuls sont faibles et qu'un dépôt non catalysé est observable lorsque les deux matériaux se déposent simultanément. Les catalyseurs sont visibles à l'extrémité des NF et présentent des formes fortement facettées.

Le diffractogramme obtenu sur un échantillon de NF de SiGe crûs à  $650^\circ\text{C}$  et  $R=0.048$  est présenté sur la figure 3.22. Ici, les pics associés au SiGe sont très faibles et ceux associés à la diffractions des plans (220) et (311) du SiGe sont quasiment inexistantes. Les fils catalysés

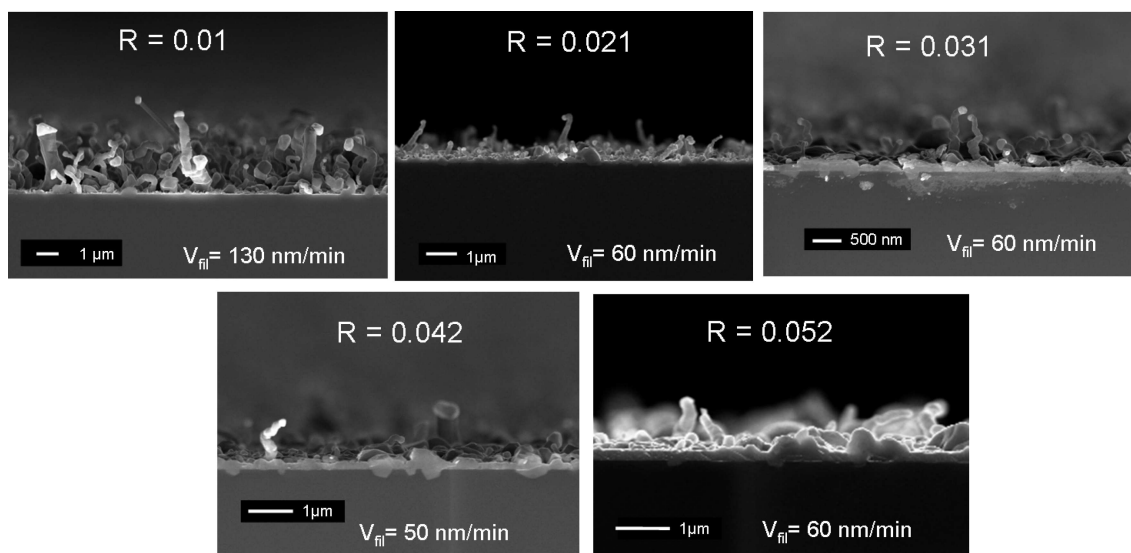


FIGURE 3.20 – Vues MEB en coupe des nanofils catalysés par NiSi pour différents R variés selon l’approche 1 et vitesses de croissance axiale correspondantes ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ\text{C}$ ).

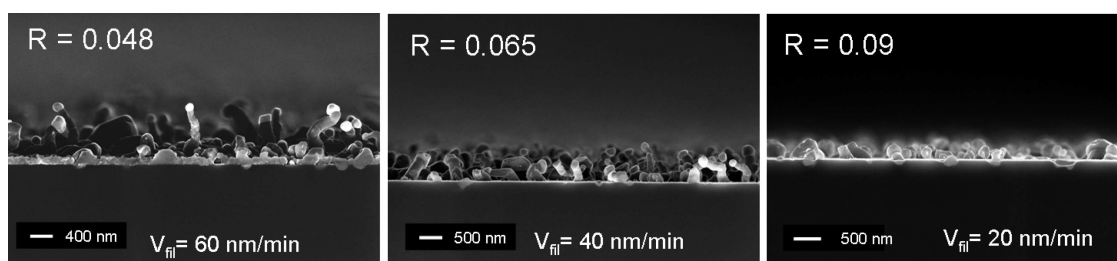


FIGURE 3.21 – Vues MEB en coupe des nanofils catalysés par NiSi pour différents R variés selon l’approche 2 et vitesses de croissance axiale correspondantes ( $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ\text{C}$ ).

par NiSi ont probablement beaucoup de défauts et une minorité pousse selon les directions de croissance classiquement observées sur les fils catalysés par Pd<sub>2</sub>Si et PtSi. Le catalyseur pourtant bien visible sur les images MEB n'est pas identifiable sur le diffractogramme.

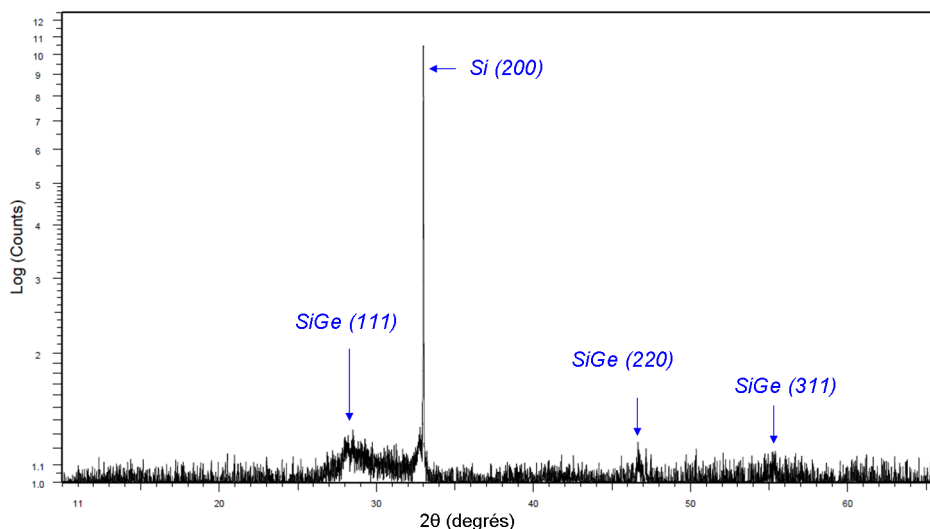


FIGURE 3.22 – Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par NiSi ( $R = 0.048$ ,  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm,  $P = 4.5$  Torr, et  $T = 650^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.4.2 Composition des nanofils

Après avoir présenté en détails les observations de l'influence du ratio de flux gazeux sur la morphologie des nanofils pour chaque catalyseur, nous allons maintenant étudier l'évolution de  $R$  sur la composition des nanofils. Le but de la modification du ratio de flux de gaz est de faire varier la composition des NF de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . En effet, la fraction de Ge dans les fils doit pouvoir être contrôlée dans les conditions de croissance catalysée par siliciures de la même façon que pour la croissance catalysée par Au.

Sur la figure 3.23 sont reportées les fractions de Ge dans les NF en fonction du ratio de flux de gaz  $R$  pour les différentes croissances catalysées par siliciures à  $650^\circ\text{C}$ , ainsi que pour les croissances catalysées par Au à  $400^\circ\text{C}$  (cf. chapII3b) pour comparaison. Dans le cas de la croissance catalysée par siliciures, le pourcentage de Ge augmente de 10 à 60% quand  $R$  augmente de 0.01 à 0.09. Si l'on considère une augmentation linéaire de  $x_{Ge}$ , on peut déterminer le coefficient directeur de la droite qui traduit le « potentiel d'incorporation de Ge »,  $P_{Ge}$  (sans dimension car égal au rapport d'une fraction sur un ratio) tel que :  $x_{Ge} = P_{Ge} \times R + a$  (où  $a$  représente l'ordonnée à l'origine de la droite et n'a pas de sens physique). Sur la totalité de l'intervalle de variation de  $R$ , on calcule  $P_{Ge_{tot}} = 593$ . Dans le chapitre précédent, les croissances de nanofils SiGe catalysés par or entre  $R = 0.048$  et  $0.15$  à  $400^\circ\text{C}$  et  $\phi_{HCl} = 45$  sccm conduisaient à  $P_{Ge_{400^\circ\text{C}}} = 421$ .

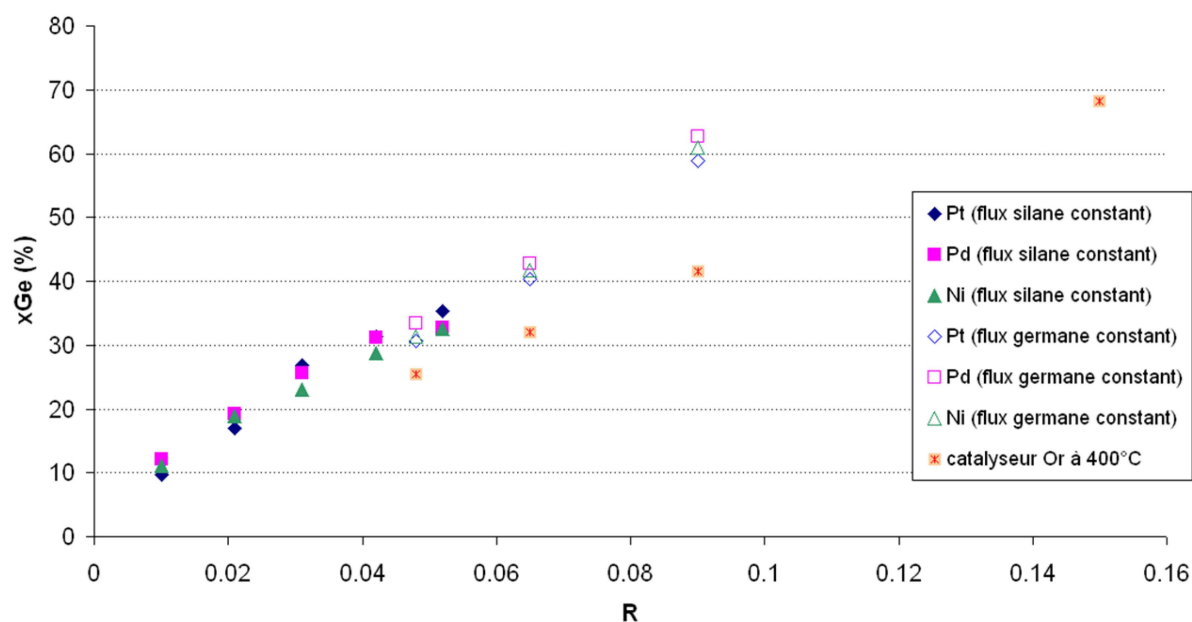


FIGURE 3.23 – Fraction de Ge dans les nanofils en fonction de  $R$  et des catalyseurs considérés. Les données des croissances catalysées par or sont également reportées.

### 3.1.5 Discussion

#### 3.1.5.1 Synthèse des résultats des croissances de nanofils SiGe catalysées par siliciures

Avant l'interprétation des résultats observés, nous en faisons ici une synthèse afin de dégager les tendances générales et de mettre en exergue les différences fondamentales entre la croissance assistée par siliciures et la croissance assistée par or. Nous nous baserons ensuite sur le modèle d'action du HCl présenté au chapitre précédent pour interpréter nos résultats.

Premièrement, nous avons pu voir que la nature du catalyseur utilisé n'avait pas d'influence avérée sur la composition des nanofils. En revanche, la morphologie des nanofils dépend manifestement du catalyseur.

Ainsi, les nanofils droits catalysés par Pd<sub>2</sub>Si peuvent présenter un aspect conique selon  $R$ , sont de diamètres compris entre 60 et 250 nm et leur vitesse de croissance axiale peut atteindre 250 nm/min. Les nanofils catalysés par PtSi sont de faibles diamètres (entre 20 et 45 nm) et sont majoritairement en forme d'aiguilles. Leur vitesse axiale peut atteindre 200 nm/min. Enfin, les nanofils catalysés par NiSi sont généralement vermiculaires et de diamètres importants (entre 100 et 400 nm), et leurs vitesses de croissance sont plus faibles (inférieures à 130 nm/min). À l'issue de la croissance, les particules de catalyseurs Pd<sub>2</sub>Si et NiSi peuvent présenter des formes aplaties ou sphériques facettées alors que les particules de PtSi ne sont pas observables.

Considérons maintenant l'influence des paramètres de croissance étudiés, à savoir, le flux de HCl, la température et le ratio de flux gazeux  $R$ . Sans HCl, la croissance catalysée n'a pas lieu, nous observons le dépôt d'une couche mince. Lorsqu'un flux de 45 sccm de HCl est utilisé, nous observons la croissance de nanofils; l'utilisation d'un flux de 90 sccm permet d'en réduire la conicité et de ralentir la vitesse de croissance non catalysée sur le substrat. L'étude en température a pu mettre en évidence la croissance de fils catalysés par Pd<sub>2</sub>Si et PtSi à 600,

650, et 700°C et par NiSi à 650 et 700°C. Les vitesses de croissance axiales des fils ainsi que de croissance non catalysée augmentent avec la température pour tous les catalyseurs utilisés. Il apparaît également que la fraction de Ge des nanofils diminue lorsque la température augmente. Enfin, l'influence de la variation de R entre 0.01 et 0.15 a été étudiée. Nous avons observé une diminution globale des vitesses de croissance axiale lorsque R augmente. Alors que la morphologie des nanofils catalysés par Pd<sub>2</sub>Si et NiSi est indépendante de R, les nanofils catalysés par PtSi évoluent de nanofils en forme d'aiguille à forte vitesse de croissance à des nanofils vermiculaires à faible vitesse de croissance lorsque R augmente. Enfin, la fraction de Ge augmente linéairement avec R, et ce, pour tous les catalyseurs considérés.

A la lumière de ces constatations, nous pouvons mettre en regard la croissance assistée par siliciure et par or et souligner quelques points communs et différences. Tout d'abord, il est bon de rappeler que les températures eutectiques des siliciures utilisés sont bien supérieures à celle des alliages AuSi et AuGe. Cela implique qu'aux températures de croissance utilisées, le catalyseur reste solide. Il faudra ainsi interpréter nos résultats en gardant en mémoire que les mécanismes d'incorporation des adatoms par l'intermédiaire d'un catalyseur solide sont différents de ceux intervenant dans le cas d'un catalyseur liquide. Les températures de croissances supérieures (650°C au lieu de 400°C) impliquent également des vitesses de croissances catalysées ou non catalysées supérieures dans le cas des croissances assistées par siliciures. Il n'est alors pas pertinent des les comparer à celles des croissances assistées par or dans l'absolu.

Toutefois, l'évolution des vitesses de croissance en fonction de la température et du ratio de flux sont comparables dans le cas de l'or et des siliciures. De même, les fractions de Ge en fonction du flux de HCl et du ratio R évoluent dans le même sens pour les catalyseurs siliciures et pour l'or.

### 3.1.5.2 Rappels des mécanismes d'action du HCl

Nous avons décrit dans le chapitre précédent un modèle d'action du HCl sur la croissance de nanofils catalysés par or dont nous rappelons ici les points principaux.

Premièrement, l'utilisation du HCl, lors des croissances par CVD de nanofils SiGe, induit une modification de la phase gazeuse principalement par formation de chlorosilanes et, dans une moindre mesure, de chlorogermanes. Ces composés sont moins réactifs que le silane et le germane et ont donc une influence sur la croissance des nanofils et le dépôt non catalysé.

Deuxièmement, la présence de HCl en phase gazeuse induit une modification de la passivation des liaisons pendante du substrat, des surfaces de nanofils, et des particules de catalyseur.

Sans HCl, la passivation de surface est assurée par des liaisons hydrogènes de faibles énergies. Lors de croissances en présence d'HCl, une passivation par atome de chlore est possible, beaucoup plus efficace que la passivation hydrogène grâce aux plus hautes énergies de liaisons  $Cl-$ . Cette passivation a plusieurs conséquences. Elle permet tout d'abord une réduction importante de la vitesse de croissance non catalysée à la surface du substrat et sur les flancs des nanofils. Elle induit une passivation accrue de la surface du catalyseur, réduisant ainsi la densité de sites réactionnels libres, ce qui a pour conséquence de privilégier l'adsorption dissociative des précurseurs les plus réactifs. Dans notre cas, les précurseurs du germanium étant plus réactifs que ceux du silicium, il en résulte une augmentation de l'incorporation du germanium dans les fils et donc de la composition en Ge dans les nanofils.

Il est important de rappeler que dans le cas particulier de l'utilisation de catalyseurs siliciures, c'est le mécanisme VSS qui intervient pour la croissance des nanofils. La particule de catalyseur reste alors solide et les adatoms sont incorporés par diffusion, à la fois en surface et dans le catalyseur. Cet aspect de la croissance assistée par siliciure est à prendre en compte pour l'interprétation de nos résultats à l'aide du modèle d'action du HCl.

### 3.1.5.3 Interprétation des résultats

Nous avons tout d'abord pu constater que la croissance catalysée par siliciures de nanofils SiGe est impossible sans HCl dans nos conditions. L'effet catalytique des particules de catalyseur n'a en effet pas été mis en évidence et seule une croissance non catalysée a été observée sur tous les substrat. La passivation par atomes d'hydrogène seuls n'est pas suffisante à cette température pour freiner le dépôt non catalysé au profit de la croissance catalysée. 650°C semble être une température suffisante pour la désorption des atomes d'hydrogènes qui laissent ainsi les sites libres pour l'adsorption dissociative des molécules de silane et de germane uniformément sur la surface et au niveau des particules de catalyseur.

Lorsqu'un flux de 45 sccm de HCl est injecté dans le réacteur, une passivation de surface par atomes de chlore a lieu. Une température de 650°C ne semble pas être suffisante pour désorber cette passivation grâce aux fortes liaisons  $Cl - Si$ . Il en résulte une diminution considérable de la croissance non catalysée sur le substrat ce qui permet de favoriser le dépôt catalysé et la croissance de nanofils.

De la même façon que pour le catalyseur Or, l'origine de l'effet catalytique des particules de siliciures n'est pas claire. L'observation des énergies de dissociations dans les cations diatomiques pour les liaisons Cl pourrait apporter des éléments de réponse. On constate par exemple que les énergies de dissociation  $Ni^+ - Cl$  et  $Pt^+ - Cl$  valent respectivement 192 et 250  $\text{kJ/mol}^{-1}$  (aucune donnée pour le Pd n'a pu être trouvée), et sont bien inférieures à l'énergie de dissociation de  $Si^+ - Cl$  qui est de 591  $\text{kJ/mol}^{-1}$ . Ces données pourraient indiquer que, lors des croissances sous HCl, la passivation chlore serait plus facilement désorbée depuis un site Ni ou Pt que depuis un site Si. Ainsi, l'incorporation des atomes serait ralentie sur les surfaces silicium et possible sur les particules de catalyseurs, ce qui pourrait expliquer en partie l'effet catalytique de ces particules.

Enfin, la réduction de la conicité des nanofils et du dépôt non catalysé sur le substrat à 90 sccm de HCl s'explique par une passivation par atomes de chlore accrue à fort flux de HCl. Cette passivation ralentit le dépôt non catalysé à la surface des nanofils, réduisant ainsi leur aspect conique, ainsi qu'à la surface du substrat.

Nous avons vu que l'effet du HCl sur la morphologie générale des nanofils pouvait s'expliquer par la passivation de surface par atomes de chlore. Intéressons nous maintenant à l'augmentation de la fraction de Ge dans les nanofils induite par l'augmentation du flux de HCl. Cette dernière observation montre que le HCl a la même influence sur la composition des fils lors des croissances catalysées par siliciures que lors de croissances catalysées par Au : il favorise l'incorporation de Ge dans les NF.

Nous pensons que les mécanismes présentés précédemment doivent également régir l'action du HCl sur la composition des fils lors de croissances catalysées par siliciures. La différence de composition entre les couches minces et les fils montre que l'effet catalytique des siliciures est plus marqué sur le germane que sur le silane. En effet, pour deux conditions de croissance identiques (mêmes flux et température), le matériau déposé lors de la croissance catalysée en présence de 45 sccm HCl est plus riche en germanium que le matériau déposé lors de la croissance

2D sans HCl. De plus l'augmentation du flux de HCl de 45 à 90 sccm induit une augmentation de la fraction de Ge dans les nanofils.

Ici encore, la passivation par atomes de chlore, plus efficace que celle faisant intervenir les atomes d'hydrogène, permet de réduire les sites réactionnels à la surface du catalyseur et ainsi de favoriser l'incorporation des précurseurs les plus réactifs : les précurseur du germanium.

L'influence de la passivation chlore sur la composition des nanofils est confortée par l'évolution de la fraction de Ge des nanofils en fonction de la température. Nous avons en effet pu observer une légère diminution de la fraction de Ge dans les fils lorsque la température de croissance augmente. Dans la littérature, cette décroissance de la fraction de Ge est expliquée par l'augmentation du dépôt non catalysé de Ge sur le substrat et sur les flancs des fils [114, 117], dépôt que nous avons pu observer. Nous pensons que cette diminution de  $x$  peut également s'expliquer par une diminution de la passivation chlore de la particule de catalyseur, empêchant ainsi de favoriser l'incorporation de Ge.

Nous avons pu voir que le modèle phénoménologique d'action du HCl présenté au chapitre précédent dans le cas des croissances catalysées par Au été applicable aux croissances catalysées par siliciures, et permettait d'interpréter l'évolution de la morphologie et de la composition des nanofils en fonction du flux de HCl et de la température.

Intéressons nous maintenant à l'évolution de la morphologie et de la composition en fonction du rapport  $R$  et aux aspects plus particuliers de la croissance par mécanisme VSS.

Pour commencer, nous avons pu constater dans le cas des croissances catalysées par  $\text{Pd}_2\text{Si}$  que la forme du catalyseur évolue en fonction de  $R$  (figure 3.13). La forme aplatie ou facettée du catalyseur confirme bien qu'il reste solide pendant la croissance et que cette dernière se fait selon le mécanisme V-S-S. Nous observons l'apparition d'un catalyseur fortement facetté associée à une diminution des vitesses de croissance axiale lorsque  $R$ , c'est à dire lorsque la pression partielle de germane augmente. Il est possible que ces observations soient dues à un dépôt non catalysé de Ge sur le catalyseur induisant un « empoisonnement » de celui-ci. Cela pourrait conduire à un ralentissement de la décomposition et l'incorporation à sa surface et ainsi, de la vitesse de croissance axiale des NF.

À même température, le simple fait d'augmenter la pression partielle de germane semble conduire à un dépôt important autour du catalyseur responsable de la forme facettée du catalyseur. Le fait que ce dernier reste solide pendant la croissance modifie les mécanismes d'incorporation des atomes dans le NF. La diffusion des adatoms, générée par un excédent d'atomes à la surface du catalyseur, se fait soit par cette surface, soit au travers du catalyseur. D'après Kamins [67], les coefficients de diffusion sont inférieurs dans le solide que dans le liquide et une trop faible vitesse de diffusion des atomes peut conduire à l'encapsulation de la particule et à l'arrêt de la croissance. Nous pensons qu'un phénomène comparable de saturation du catalyseur par un dépôt de Ge pourrait expliquer la diminution de la vitesse de croissance sans pour autant la bloquer complètement à ce stade.

Considérons maintenant l'évolution de la composition des nanofils en fonction de  $R$ . Si l'on se reporte à la figure 3.23, on constate que le coefficient directeur de la droite décrivant l'évolution de la fraction de Ge en fonction de  $R$ ,  $P_{Ge}$ , est supérieur pour les croissances assistées par siliciures ( $P_{Ge}=593$ ) que pour celles assistées par or ( $P_{Ge}=421$ ).

L'augmentation de  $P_{Ge}$  indique une augmentation de l'incorporation de Ge dans les nanofils pour les conditions de croissances assistées par siliciures par rapport aux conditions de croissances catalysées par or. Les principales différences entre ces deux conditions de croissances

sont une augmentation de la température de croissance (650°C au lieu de 400°C), du flux de HCl (90 sccm au lieu de 40), ainsi qu'un changement des catalyseurs et du mécanisme de croissance (catalyseurs solide et croissance par mécanisme VSS). Nous avons plus haut étudié l'influence de la température sur la composition des NF de SiGe. Nos résultats, corroborés par ceux de la littérature [114, 117], montrent que le taux de Ge dans les fils diminue lorsque la température augmente (figure 3.10). L'augmentation de  $P_{Ge}$  dans les conditions « siliciures » par rapport aux conditions « or » n'est donc probablement pas due à l'augmentation de la température.

En revanche, lors de la croissance catalysée par siliciures, le catalyseur reste solide. La phase solide induit une diminution des coefficients de diffusion des atomes à travers le catalyseur par rapport à une phase liquide [67]. Il est possible que les coefficients de diffusion du Ge et du Si soient assez différents, dans les divers siliciures utilisés, pour favoriser l'incorporation de Ge devant le Si. Nous n'avons pas pu trouver de valeurs dans la littérature, permettant une comparaison fiable pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

De plus, le mécanisme VSS implique la formation d'une couche de matériaux à la surface du catalyseur pendant la croissance. Cette couche a probablement une influence sur les cinétiques d'incorporations des atomes dans ou à la surface de ce dernier, comme nous l'avons vu dans le cas des croissances assistées par Pd<sub>2</sub>Si. Or, la réactivité supérieure du germane comparée à celle du silane permet de supposer que cette couche est riche en Ge et que par conséquent, l'incorporation de Ge sera favorisée par rapport à un mécanisme VLS qui implique des mécanismes plus rapide d'incorporation des atomes dans le catalyseur, donc potentiellement moins dépendants des cinétiques d'adsorption/dissociation des précurseurs. Nous pensons donc que la présence d'un catalyseur solide et le mécanisme de croissance VSS impliqué peut avoir une influence dans l'augmentation de  $P_{Ge}$ , donc de l'incorporation de Ge dans le NF.

L'étude de l'évolution de la fraction de Ge a été réalisée en faisant varier R selon deux approches. Considérons maintenant séparément ces deux domaines : R = 0.01 à 0.052 et R = 0.048 à 0.09. On mesure les coefficients directeurs correspondants  $P_{Ge1} = 545$  et  $P_{Ge2} = 695$ . On remarque que les forts R favorisent l'incorporation de Ge par rapport aux R plus faibles. Pour faire varier R de 0.01 à 0.052, la pression partielle de silane est maintenue constante (190 mTorr) et la pression partielle de germane est augmentée de 2.1 à 10.3 mTorr. Pour faire varier R de 0.048 à 0.09, la pression partielle de germane est maintenue entre 9.3 et 9.6 mTorr est la pression partielle de silane est diminuée de 186 à 50 mTorr. La pression partielle de germane importante et constante dans le deuxième domaine impose une un taux de décomposition élevé qui permet d'augmenter l'incorporation de Ge et donc  $P_{Ge2}$  par rapport à  $P_{Ge1}$ . Dans le premier domaine en effet, les pressions partielles variables et inférieure à celle du deuxième domaine induisent un plus faible enrichissement en Ge de la couche déposée sur le catalyseur, et donc un  $P_{Ge1}$  inférieur à  $P_{Ge2}$ .

Enfin, il est probable que l'augmentation de la fraction de Ge lors de croissances siliciure par rapport aux croissances or soit également dû au flux de HCl, bien supérieur dans le premier cas que dans le deuxième.

## Conclusion

Nous avons réalisée une étude de la croissance catalysée par siliciure de Pd, Pt, et Ni de NF de SiGe. Le fait que les nanoparticules de catalyseurs restent solides indique que la croissance a lieu selon le mécanisme VSS. L'influence du flux de HCl, de la température, et du ratio de flux de gaz sur la morphologie et la composition des NF ont été observées et analysées. Tout d'abord, nous avons pu étudier l'influence de la croissance par voie catalysée sur la composition



du matériau déposé en comparaison à la croissance 2D dans les mêmes conditions de flux et de température. Nous avons pu observer qu'un flux de HCl croissant permet également de favoriser l'incorporation de Ge dans les fils, et nous supposons que les mécanismes impliqués sont identiques en croissances catalysées siliciures et or. Nous avons pu constater que le mécanisme VSS avait une influence importante sur la composition des fils. En effet, ce mécanisme implique la présence d'une fine couche de matériau à la surface du catalyseur nécessaire à l'incorporation des atomes dans le fil. Cette couche est supposée favoriser l'incorporation du Ge par rapport au mécanisme VLS. La plus forte réactivité du germane permet un enrichissement de la couche et donc du fil impossible en croissance VLS. Cette même couche est responsable d'une baisse de la vitesse de croissance, et d'un potentiel arrêt de la croissance par encapsulation du catalyseur. Enfin, L'étude en fonction du ratio  $R$  nous a permis de faire varier le pourcentage en Ge des fils entre 10 et 60% pour  $R$  variant de 0.01 à 0.09. Nous avons pu observer des morphologies de NF très variables en fonction du catalyseur et de  $R$  et que les directions de croissances étaient constantes :  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ , et  $\langle 311 \rangle$ .

## 3.2 Croissance de nanofils de Ge à température réduite

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que des alternatives à l'utilisation de l'or existent, permettant ainsi une compatibilité CMOS pour les étages inférieurs des dispositifs.

Dans la partie qui suit, nous allons nous intéresser à la croissance de nanofils à température réduite. Dans les étages supérieurs des circuits (« back-end »), l'utilisation de l'or pourrait s'avérer moins problématique grâce à des barrières de diffusion empêchant l'empoisonnement des étages inférieurs. Mais pour empêcher cette diffusion et assurer l'intégrité des ces mêmes étages inférieurs, il est indispensable de ne pas faire subir aux dispositifs existants des températures trop élevées (supérieures à 450°C). Il est ainsi utile de développer des procédés de synthèse de nanofils compatibles *back-end* afin d'ouvrir les domaines d'applications de ces structures aux étage supérieures. Dans cette optique, les nanofils de germanium pur se révèlent être intéressants pour leurs températures d'élaboration basses.

Nous étudierons dans cette partie la croissance de nanofils de Ge à basses températures par différentes approches.

Dans un premier temps, nous étudions la croissance de nanofils à pression réduite et interprétons nos résultats en nous appuyant sur la littérature existante. Nous introduisons ensuite deux approches nouvelles pour la croissance de nanofils de germanium. Nous étudions tout d'abord l'influence d'une fine couche de Ge déposée sur le substrat de Si (111) avant la couche d'au, censée favoriser la formation de l'eutectique AuGe et faciliter l'étape de nucléation. Enfin, du HCl a été introduit lors des croissances à plus hautes pressions et températures pour minimiser le dépôt non catalysé en conservant une vitesse de croissance axiale élevée.

### 3.2.1 Croissance à pression réduite

Nous avons vu que le dépôt non catalysé de Ge sur les flancs des fils pouvait conduire à la croissance de nanofils coniques. La figure 3.24 montre une vue MEB de nanofils de Ge crûs à  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P_{tot} = 6.5\text{Torr}$  et  $P_{GeH_4} = 72.2\text{mTorr}$ . On constate que les fils obtenus dans ces conditions sont fortement coniques et que le dépôt non catalysé sur le substrat est important (75 nm). Pour ralentir ce dernier et obtenir des NF droits, les pressions partielle et totale ont été abaissées. Nous avons étudié la croissance de NF de Ge purs entre 300 et 400°C à  $P_{tot} = 4.5\text{Torr}$  et  $P_{GeH_4} = 10.2\text{mTorr}$ . La figure 3.25 montre des images MEB en coupe des fils obtenus

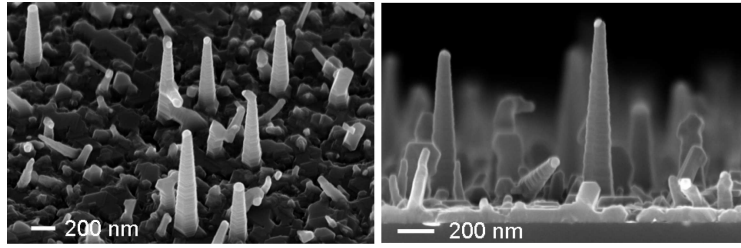
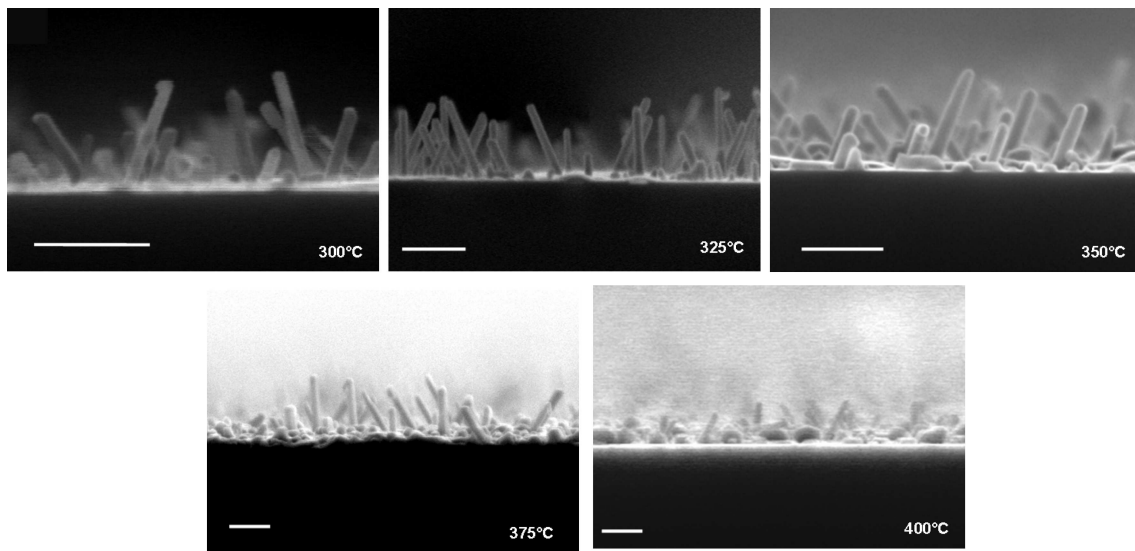


FIGURE 3.24 – Vues MEB à 45° et en coupe de NF de Ge crûs à 350°C,  $P_{tot} = 6.5 Torr$ ,  $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ . pendant 40 minutes.

aux différentes températures. Dans ces conditions de croissance, les fils ne sont plus coniques. Cependant, un dépôt non catalysé de Ge apparaît sur le substrat à partir de 350°C. Plus la température augmente, plus la densité de cristaux ou structures rampantes entre les fils est importante.



Barres d'échelle = 200nm

FIGURE 3.25 – Vues MEB en coupe de NF de Ge crûs entre 300 et 400°C à  $P_{tot} = 4.5 Torr$  et  $P_{GeH_4} = 10.2 mTorr$  pendant 40 minutes.

Il est difficile de mesurer précisément les vitesses de croissance des fils qui sont relativement faibles et variables d'un fil à l'autre. Néanmoins, il ne semble pas qu'elles augmentent avec la température. On constate une augmentation de la vitesse apparente entre 300 et 325°C (de 4 à 6nm/min) puis une stagnation autour de cette valeur pour les températures supérieures. Les diamètres des fils sont compris entre 25 et 35 nm pour toutes les températures testées. La figure 3.26 montre les vues en coupe des échantillons témoins pour la caractérisation de la croissance non catalysée. La vitesse de croissance non catalysée augmente de 0.5 nm/min à 2 nm/min quand la température augmente de 300 à 400°C. Il n'est pas pertinent de déduire de ces valeurs une énergie d'activation pour ce dépôt non catalysé étant donné, comme le montrent les photos MEB, que le Ge ne croit pas en couche mince mais en îlots.

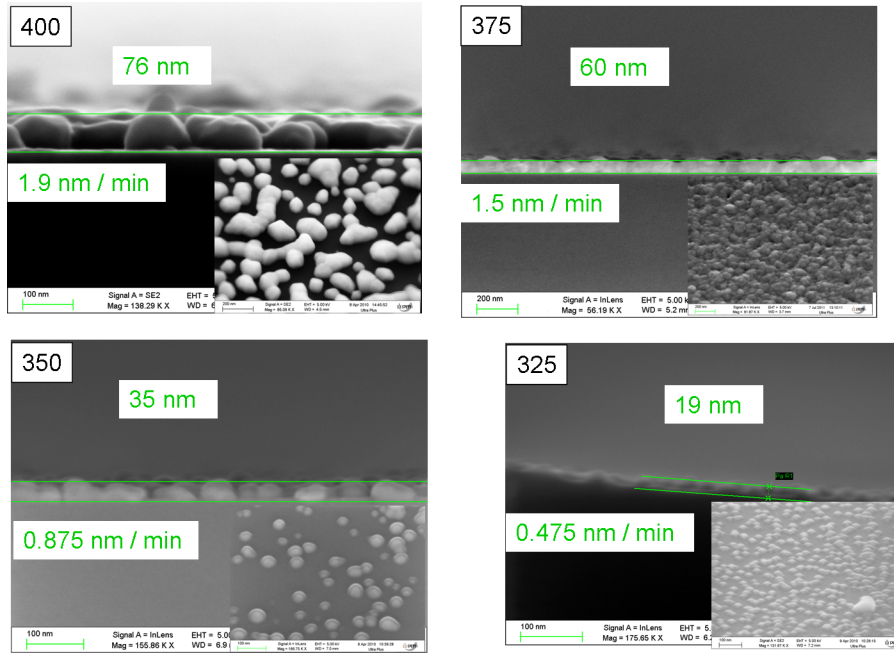


FIGURE 3.26 – Vues MEB en coupe des substrats témoins des croissances réalisées entre 300 et 400°C à  $P_{tot} = 4.5$  Torr et  $P_{GeH_4} = 10.2$  mTorr pendant 40 minutes, pour l’observation de la croissance non catalysée.

Les caractéristiques des NF disponibles dans la littérature sont logiquement très dépendantes des conditions de croissance. Le tableau de la figure 3.27 résume quelques résultats de ces études dont les conditions de températures sont proches des nôtres.

On remarque qu’une grande partie de ces croissances se fait à des températures plus basses que la température de l’eutectique AuGe située autour de 356°C [54]. Nous pensons néanmoins que dans nos conditions, les nanoparticules d’or sont liquides et que par conséquent, les NF poussent selon le processus VLS. En effet, s’il existait une transition entre les mécanismes VLS et VSS entre 300 et 400°C, les vitesses de croissance longitudinale des fils seraient largement affectées [180] ce qui n’est pas le cas. La croissance VLS à des températures subeutectiques a maintes fois été démontrée dans la littérature [137, 178, 176, 181, 138] et elle est expliquée par une diminution de la température eutectique AuSi liée à la réduction de la taille des particules de catalyseur [70]. Kamins [135] propose également que la température de l’eutectique ( $T_{eut}$ ) Au-Ge est influencée par un « effet nano » ; selon lui, un abaissement de l’ordre de 50°C de la température de l’eutectique pour des catalyseurs de faible taille est plausible. Il évoque aussi une éventuelle erreur sur la mesure de température au niveau de l’échantillon. Kodambaka [180] observe également la croissance subeutectique de NF Ge mais propose un autre mécanisme pour l’expliquer. Pour cela, il a étudié in-situ l’influence de la pression partielle de digermane sur le comportement des catalyseurs pendant la croissance de NF Ge à basse pression. Il a remarqué que lors d’une diminution de la pression partielle de digermane les catalyseurs de faibles diamètres se solidifient plus rapidement que ceux de diamètres plus importants. Il suppose alors que la phase liquide subeutectique est probablement stabilisée par la sursaturation de Ge directement liée au processus de croissance. Cette sursaturation de Ge inhiberait la nucléation de Au solide nécessaire à la solidification de la gouttelette et permettrait la croissance VLS subeutectique.

Ref.	substrat	catalyseur	Pression	P GeX	T(°C)	gaz / flux	Dimensions / Vnf
Dailey (2004)	Si (100) (111)	couche 1.5 nm Au	0.04 - 10 mTorr	0.04 - 10 mTorr	400 - 600	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	longueur : 0.15 - 1.3 um en 2 à 15 minutes. Diamètres = 12-150 nm
Li (2008)	SiO <sub>2</sub> , Si (100)	---	5 Torr	0.5 Torr	300	GeH <sub>4</sub> 10 % dans H <sub>2</sub>	50 - 75 nm / min
Lauhon (2002)	Si oxydé	Colloïdes Au	30 Torr	3 Torr	380	GeH <sub>4</sub> (10% in Ar)	0.7 um/min
Lu (2005)	Si oxydé	colloïdes Au 5, 10, 15 nm (d)	1) 300 torr 2) 150 Torr	1) 3.9 Torr 2) 1.9 Torr	1) 315 2) 280	GeH <sub>4</sub> (10% in H <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub>	1 um / min
Wang (2002)	Si oxydé	colloïdes Au 20 nm diam	1 atm	6.75 Torr	275	GeH <sub>4</sub> (10% in He) + H <sub>2</sub>	> 0.66 um/min, Diamètre ~23 nm
Kamins (2004)	Si 111 HF ou 100 HF	colloïdes Au 20 nm diam	9.75 T	6 mTorr	310-425	GeH <sub>4</sub>	à 320°C: 75 - 100 nm/min, Diamètre = 40 nm
Tutuc (2006)	Si 111	couche 1 nm Au	5 Torr	0.5 Torr	285	60 sccm GeH <sub>4</sub> (10 % dans He)	~50 nm/min Diamètres : 20 - 60 nm
Greytak (2004)	---	Colloïdes Au	500 T	750 mTorr	1) 320 2) 285	GeH <sub>4</sub> (1.5% dans H <sub>2</sub> )	Diamètres ~ 10 - 20 nm
Adhikari (2006)	Ge et Si	Colloïdes Au	30 Torr	270 mTorr	≤ 350	GeH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub>	---
Jagannathan (2006)	Ge et Si	couche 3 nm Au	---	0.275 - 1.8 Torr	295 - 360	GeH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub>	30 - 350 nm/min
Dayeh (2010)	Ge (111)	Colloïdes Au dots Au e-beam	2 Torr	0.6 Torr	1) 366 2) 276	GeH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub>	V > 100 nm /min Diamètres : 12 - 250 nm
Kodambaka (2007)	Si (111)	couche 2 - 3 nm Au	~10 <sup>-6</sup> Torr	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-7</sup> Torr	250 - 400	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (20% dans He)	V : 0.8 - 5.9 nm/min Diamètres : 20 - 140 nm

FIGURE 3.27 – Conditions de croissances de nanofils Ge pur et résultats typiques disponibles dans la littérature (d’après Dailey[125], Li [173], Lauhon [174], Lu [175], Wang [176], Kamins [135], Tutc [177], Greytak [178], Adhikari [137], Jagannathan [138], Dayeh [179], et Kodembaka [180]).

Les faibles diamètres des fils observés peuvent être expliqués par les faibles températures de croissance. En effet, la réduction des températures permet de diminuer la diffusion de l’or stabilisant ainsi les catalyseurs de faible dimension, et favorisant la croissance de nanofils de faibles diamètres [126, 110]. L’absence de nanofils de gros diamètres pourrait être expliquée par la diminution de la température eutectique pour les petits catalyseurs. Selon Kamins [135], il est probable que des températures de 300, 325°C soient supérieures à  $T_{eut}$  pour les petits catalyseurs ce qui permet la croissance des fils de faibles diamètres. Les températures supérieures à 350°C sont probablement supérieures à  $T_{eut}$ , même pour catalyseurs de gros diamètres. Ceci pourrait expliquer les structures visibles entre les fils sur le substrat. En effets, la saturation en Ge des catalyseurs de gros diamètres est longue. La nucléation n’est pas efficace et ces catalyseurs ne forment généralement pas de fils mais des structures rampantes ou des blocs.

En ce qui concerne les orientations, les NF de Ge purs croissent majoritairement selon la direction  $\langle 111 \rangle$  mais les directions de croissance  $\langle 110 \rangle$  ont également été observées sur Ge(110) [137] et sur Si (111), (110), et (100) [138]. Jagannathan [138] remarque également que cette direction de croissance est plus fréquente sur les fils de petits diamètres comme l’avaient mis en évidence Schmidt et coll. lors de croissances de NF de Si pur [134].

Les vitesses de croissance que nous observons sont globalement plus faibles que celles rapportées dans la littérature. Ceci est probablement dû aux faibles pressions partielles de germane que nous utilisons comparées à celles des études évoquées. Nous envisageons également que l’étape de nucléation puisse être fortement ralentie par cette faible pression partielle. En effet, pendant le recuit, la formation de nanoparticules a lieu, à partir des gouttes d’or démouillé, avec le silicium du substrat. Lorsque la température de croissance est atteinte, le germane est introduit et la goutte doit être saturée en Ge pour initier la croissance des fils. De faibles pressions partielles ne facilitent pas cette saturation et conduisent à des taux de croissance faibles.

Nos observations sur la croissance non catalysée peuvent également s’expliquer en s’appuyant sur les résultats de la littérature. La plupart des études sur la croissance de NF Ge montrent que

le dépôt non catalysé responsable de la conicité des fils augmente avec la température [178, 137, 135, 138]. En revanche, les études sur l'évolution de la conicité des fils avec la pression conduisent à des résultats parfois contradictoires. Dailey et coll., par exemple, montrent que la conicité des fils diminue lorsque la pression partielle de digermane diminue [125], ce qu'ils expliquent par une diminution du dépôt non catalysé sur les flancs lorsque la pression diminue. Nous observons le même comportement en diminuant les pressions partielle et totale. Au contraire, Jin et coll. observent une augmentation du dépôt non catalysé sur les flancs, et donc de la conicité des fils, lorsque la pression de germane diminue [139]. Le diamètre du pied des fils augmente de 60 à 100 nm quand la pression diminue de 50 à 10 Torr. Cet effet est attribué à une diminution de la passivation hydrogène des flancs des fils lorsque la pression diminue. Dans nos conditions de croissance, une augmentation de la température de 300 à 400°C ne conduit pas à une augmentation de la conicité des fils mais à une augmentation de la croissance non catalysée sur le substrat. On constate donc une importante différence entre dépôt non catalysé de Ge sur les flancs et sur le substrat. Pour l'expliquer, Dailey suggère [125] que le fort rayon de courbure des NF permet une passivation hydrogène plus efficace sur les flancs que sur le substrat [182] ralentissant ainsi le dépôt non catalysé.

### 3.2.2 Croissance sur substrat enrichi en Ge

Pour faciliter l'étape de nucléation des fils, une fine couche de Ge pur d'épaisseur variable  $e_{Ge}$  est déposée sur les substrats de Si préalablement au dépôt de la couche d'or (Figure 3.28). Pour ce faire, les substrats de Si(111) sont d'abord préparé en suivant la méthode classique de nettoyage présentée au chapitre précédent. Ils sont ensuite chargés dans un évaporateur sous vide où une première couche de Ge est déposée par évaporation. La couche d'or est déposée immédiatement après la couche de Ge dans le même bâti. Pendant le recuit pré-croissance, le démouillage du film d'or se fera en présence de Ge et l'alliage eutectique des gouttelettes de catalyseur sera idéalement AuGe plutôt que AuSi. Lors de l'injection de germane dans le réacteur, sa décomposition et l'incorporation des atomes de Ge dans la goutte conduiront plus facilement à la saturation de la goutte et à la précipitation des atomes de Ge à l'interface liquide/solide pour former le NF.

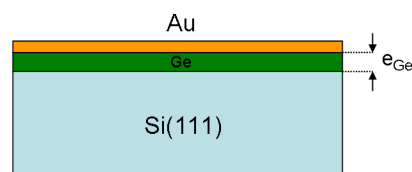


FIGURE 3.28 – Vue en coupe schématique du substrat après dépôt d'une couche de Ge d'épaisseur  $e_{Ge}$  avant le dépôt de a couche d'or.

Plusieurs épaisseurs de Ge ont été déposées sur substrat de Si (111) avant dépôt d'une couche de 2 nm d'Or. Les croissances ont ensuite eu lieu à 325 et 350°C dans les conditions exposée au §III2a ( $P_{tot} = 4.5$  Torr et  $P_{GeH_4} = 10.2$  mTorr).

Les vues MEB à 45° et en coupe des échantillons crûs à 325°C et 350°C sont présentées sur les figures 3.29 et 3.30 pour différentes épaisseurs de couche de Ge :  $e_{Ge} = 5, 10$  et 20nm. Pour ces trois valeurs, les fils de petits diamètres observés sans couche de Ge sont toujours présents et leur vitesse de croissance est inchangée. On observe en revanche l'apparition d'une population de fils d'importants diamètres dont la vitesse de croissance est inférieure à celle des fils de petits diamètres et qui poussent majoritairement perpendiculairement au substrat ( $< 111 >$ ). Les diamètres de ces fils sont compris entre 60 et 130 nm. A 350°C, on observe en effet des NF

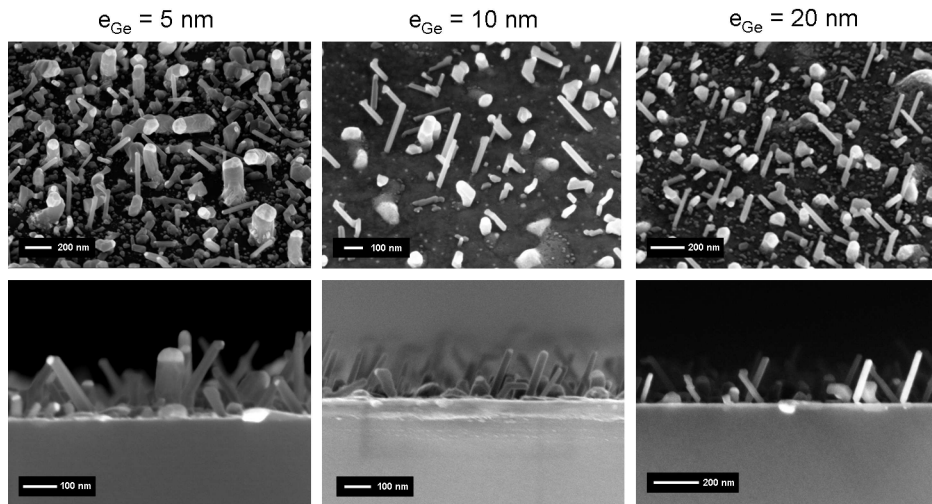


FIGURE 3.29 – Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées 325°C à  $P_{tot} = 4.5$  Torr, pendant 40 minutes, pour différentes valeurs de  $e_{Ge}$ .

de Ge de diamètre de 140 nm et plus et dont la longueur est inversement proportionnelle au diamètre. On constate également la croissance de nanopiliers que l'on pourrait définir comme des fils de diamètres moyens (60-70nm) fortement facettés et coudés.

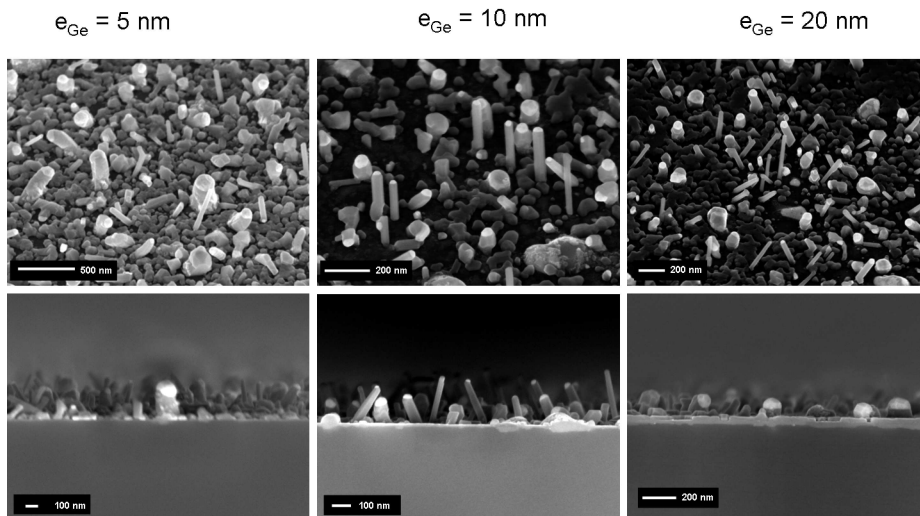


FIGURE 3.30 – Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées 350°C à  $P_{tot} = 4.5$  Torr, pendant 40 minutes, pour différentes valeurs de  $e_{Ge}$ .

Nous avons pu observer que la présence d'une fine couche de Ge sur le substrat de Si permettait la croissance de NF Ge de forts diamètres, impossible dans les mêmes conditions en absence de Ge. Cette observation permet de confirmer que l'étape de saturation en Ge de la goutte de catalyseur est cruciale pour l'initiation de la croissance de NF. L'incorporation d'atomes de Ge par voie gazeuse dans les catalyseurs de diamètres supérieurs à 50 nm n'est pas suffisante pour conduire à la sursaturation du mélange eutectique en atome de Ge dans nos conditions. Le Ge présent sous la couche d'or permet la formation d'un eutectique AuGe pendant le recuit. La

composition des gouttes de gros diamètres est alors favorable à la sursaturation en Ge grâce à l'apport d'atomes par voie gazeuse, conduisant ainsi à la croissance de NF. Le fait que la vitesse de croissance des fils de petits diamètres n'ait pas augmenté montre que l'étape de nucléation ne limite pas la cinétique de croissance pour ces diamètres dans nos conditions. Taraci et coll. [TaraciAPL2004] ont observé l'apparition de ce type de structure en plus des NF lors d'une diminution de la pression partielle de germane. Ils expliquent ce phénomène par une diminution de la saturation de la goutte qui ne favorise plus la croissance catalysée malgré l'apport de Ge par voie gazeuse. Le potentiel chimique du Ge n'est plus suffisant pour surmonter la barrière énergétique d'incorporation à l'interface liquide-solide. La diffusion des atomes de Ge à la surface des NF est donc favorisée et conduit à la croissance non catalysée sur les flancs. La présence conjointe de nanopiliers et de NF de diamètres importants traduit probablement une inhomogénéité lors de l'étape de démouillage de la couche d'or conduisant à la formation de nanogouttelles de compositions variables.

Le dépôt de Ge précédant celui d'or sur le substrat nous a permis de faire croître des NF de Ge de gros diamètres (60-150 nm) et de mettre en évidence certains mécanismes lors de l'initiation de la croissance mais n'a pas induit une augmentation notable de la longueur des fils de Ge de faibles diamètres. Or, afin de multiplier les applications possibles de ces nanostructures, il est nécessaire de contrôler les vitesses de croissance pour faciliter la synthèse de nanofils longs en un temps réduit.

### 3.2.3 Augmentation des vitesses de croissance des nanofils de Ge

#### 3.2.3.1 Croissance à forte pression

Dans nos conditions de croissance, il semble que l'augmentation de la pression partielle de germane soit obligatoire pour augmenter significativement les vitesses de croissance longitudinales des fils. Dans cette partie, nous étudierons la croissance de NF Ge à forte pression partielle. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la croissance de NF sans HCl afin de quantifier la croissance non catalysée et l'aspect conique des fils en fonction de la température et dans un deuxième temps, du HCl sera introduit afin de mieux contrôler cet aspect lors de la croissance de NF Ge à forte pression. La figure 3.31 présente des vues MEB de nanofils Ge crûs entre 275 et 350 °C à  $P_{tot} = 6.5$  Torr et  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr. Pour ces valeurs de pressions, les vitesses de croissance longitudinales des NF sont fortement supérieures aux valeurs mesurées aux §III2a et §III2b. Elles augmentent avec la température et sont comprises entre 10.75 et 25 nm/min. À 275°C, les nanofils ne présentent pas d'aspect conique, la croissance non catalysée sur les flancs (croissance radiale) est négligeable. En revanche, cette dernière augmente avec la température à partir de 300°C. Les vitesses de croissances longitudinale et radiale sont reportées en fonction de la température sur la figure 3.32. Sur la figure 3.33 sont reportées les vitesses de croissance longitudinales et radiales en échelles logarithmique en fonction de l'inverse de la température. La loi d'Arrhenius permet la détermination des énergies d'activation pour la croissance longitudinale :  $E_L = 7.2$  kcal/mol, et la croissance radiale :  $E_R = 19.6$  kcal/mol. Cette valeur d'énergie d'activation pour la croissance radiale est bien inférieure à celle rapportée pour la croissance radiale entre 270 et 300°C par Jin et coll. (57.8 kcal/mol) [139], pour qui la pression de travail (40 Torr) est pourtant bien supérieure à la notre (6.5 Torr).

#### 3.2.3.2 Croissance à forte pression en présence de HCl

L'augmentation des pressions de travail nous a permis d'augmenter la vitesse de croissance des fils (jusqu'à 25 nm/min à forte pression contre 6 nm/min à basse pression) mais elle implique

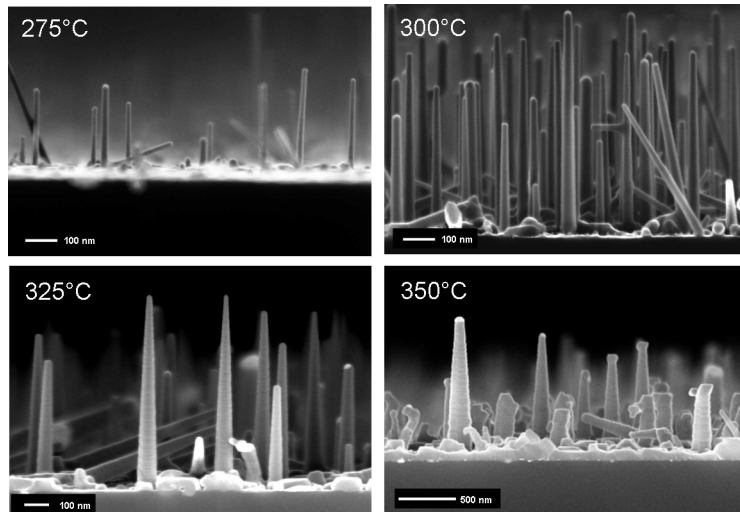


FIGURE 3.31 – Vues MEB en coupe des croissances réalisées entre 275°C et 350°C à  $P_{tot} = 6.5$  Torr,  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr, pendant 40 minutes sans HCl.

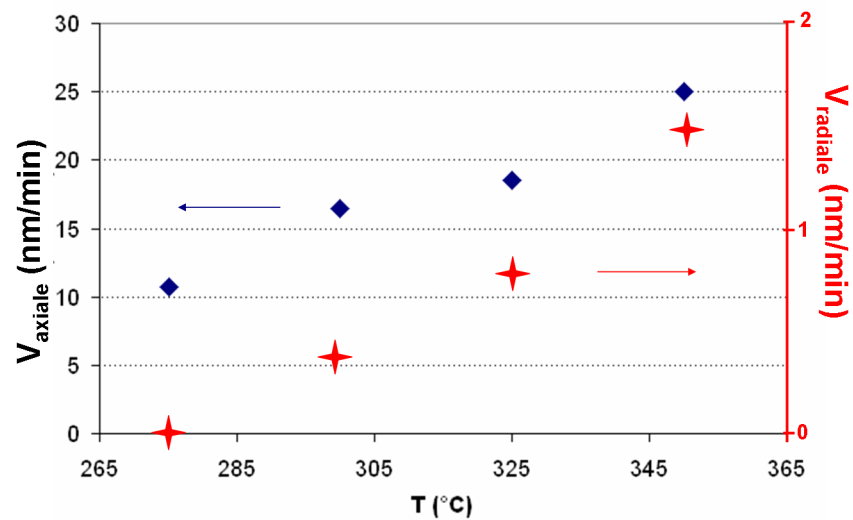


FIGURE 3.32 – Vitesses de croissance axiales et radiales des nanofils en fonction de la température (croissances réalisées entre 275°C et 350°C à  $P_{tot} = 6.5$  Torr,  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr, 40 minutes sans HCl).



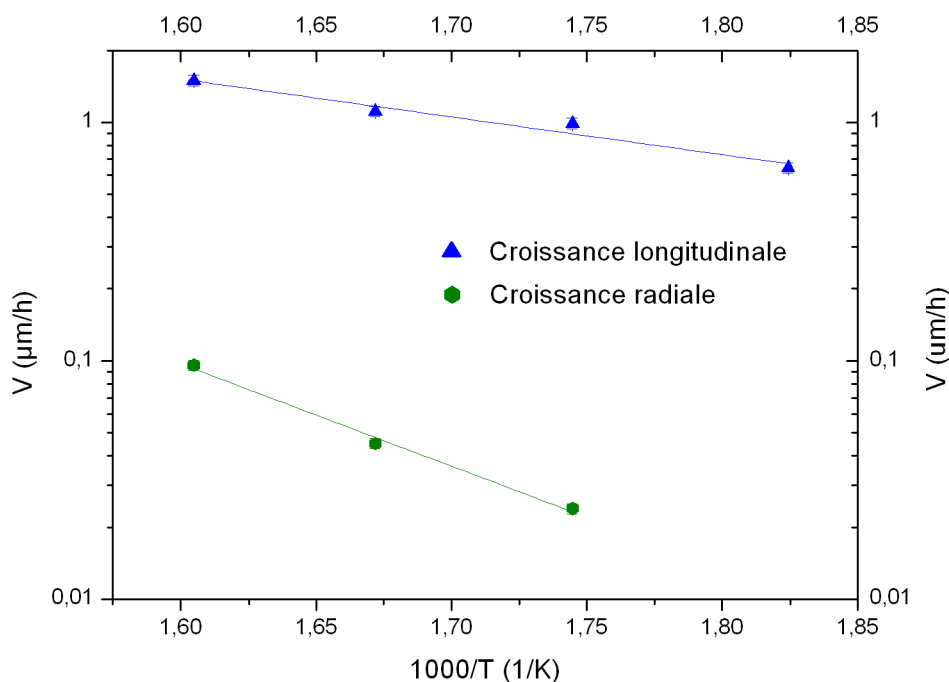


FIGURE 3.33 – Tracé des vitesses de croissance axiales et radiales des nanofils en fonction de  $1000/T$  ( $K^{-1}$ ). La loi d'Arrhenius permet, via un ajustement exponentiel, de déduire l'énergie d'activation des dépôts (croissances réalisées entre  $275^{\circ}\text{C}$  et  $350^{\circ}\text{C}$  à  $P_{tot} = 6.5$  Torr,  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr, 40 minutes sans HCl).

également une augmentation de la vitesse de croissance radiale qui n'est pas souhaitable. Afin de minimiser ce dépôt non catalysé de Ge sur le flanc des fils, du HCl est introduit avec les autres gaz précurseurs pendant la croissance haute pression. Nous avons dans un premier temps étudié l'influence du flux de HCl sur la croissance à  $350^{\circ}\text{C}$ , puis la croissance de NF en présence de HCl entre  $350$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . L'influence du flux de HCl a d'abord été étudiée à  $350^{\circ}\text{C}$ . La figure 3.34 représente les vues MEB en coupe de NF de SiGe crûs avec  $\Phi_{HCl} = 0, 20, 40, 60$  sccm. On observe une influence sur la morphologie des fils dès l'introduction de  $20$  sccm de HCl. La vitesse de croissance radiale est nulle et les fils ne présentent aucune conicité. Les diamètres des fils sont compris entre de  $10$  à  $50$  nm. Pour des flux supérieurs de HCl, un phénomène de gravure des fils par Chlore est observable. À  $\Phi_{HCl} = 40$  sccm, les fils de faibles diamètres présentent une forme en V caractéristique. Pour cette valeur de flux, les fils de diamètres supérieurs à environ  $20-25$  nm ne présentent pas cette forme en V. Pour un flux à  $60$  sccm, tous les fils présentent une forme en V caractéristique (voir zoom figure 3.34 pour  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm). En effet, le temps d'exposition des flancs du fil au HCl diminue en allant du pied vers la tête du fil. Il est néanmoins difficile de déterminer la vitesse de gravure, celle-ci étant faible devant la vitesse de croissance axiale. Sur la figure 3.35 est reportée la vitesse de croissance axiale en fonction du flux de HCl. Celle-ci n'est pas affectée par un flux de  $20$  sccm de HCl alors que les flux supérieurs induisent une baisse de vitesse axiale de  $5$  à  $10$  nm/s.

À  $350^{\circ}\text{C}$ , la passivation HCl permet, à faible flux, d'inhiber la croissance radiale et de synthétiser des NF de Ge non conique sans affecter la vitesse de croissance axiale. Des flux plus importants de HCl induisent en revanche une gravure chlore des flancs des nanofils qui

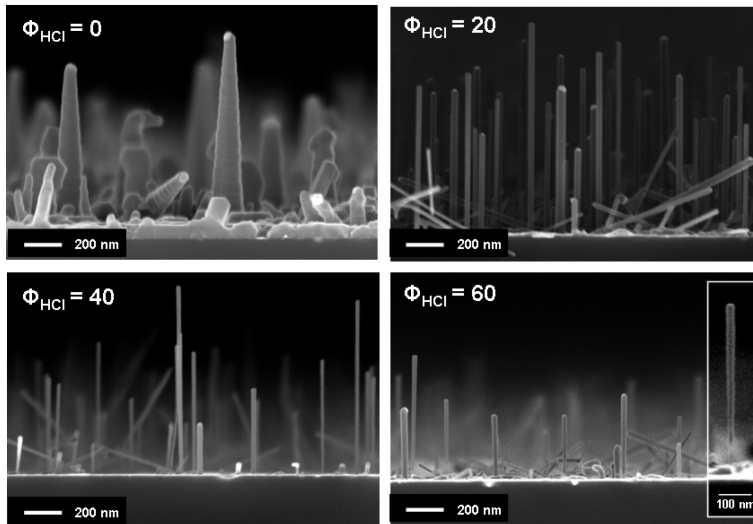


FIGURE 3.34 – Vues MEB en coupe des nanofils crûs à  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 6.5$  Torr,  $P_{\text{GeH}_4} = 72.2$  mTorr, et  $t=40$  minutes avec différents flux de HCl.

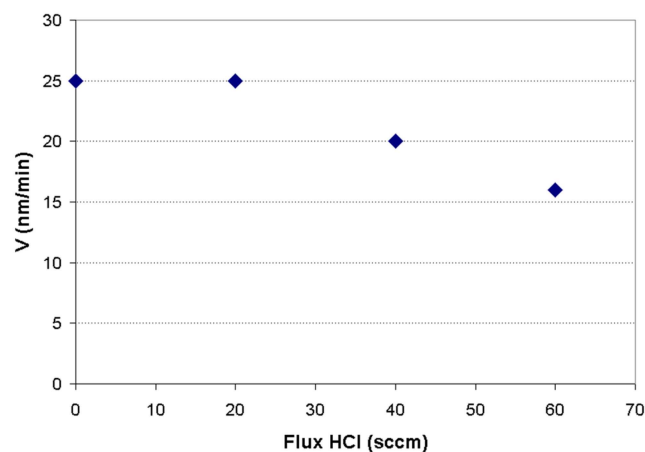


FIGURE 3.35 – Vitesses de croissance axiales des nanofils en fonction du flux de HCl (croissances à  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 6.5$  Torr,  $P_{\text{GeH}_4} = 72.2$  mTorr, et  $t=40$  minutes).

présentent des formes en V caractéristiques. Nous constatons que la vitesse de gravure est proportionnelle au flux de HCl comme l'attestent l'évolution du diamètre des fils présentant cette forme. À 40 sccm de HCl, la vitesse de gravure des flancs n'est pas suffisante pour que la forme en V soit observable sur les fils de forts diamètres. À un flux de 60 sccm en revanche, l'augmentation de la vitesse de gravure conduit à une plus nette diminution du diamètre du pied des fils, même pour des fils de gros diamètres. La diminution de la vitesse de croissance axiale avec l'augmentation du flux de HCl est imputée aux divers modes d'action du HCl plusieurs fois évoqués. La passivation chlore augmente avec le flux de HCl et ralentit l'adsorption du germane à l'interface vapeur/liquide et l'incorporation de Ge dans la goutte. La présence de HCl peut également conduire à une gravure du Ge par le chlore par formation de chlorogermanes. Le chlore Cl réagit avec le Ge présent dans la goutte ou à l'interface liquide/solide, ralentissant le taux de précipitation du Ge à cette interface. Enfin, la formation de chlorogermanes en phase gazeuse pourrait induire une diminution de l'incorporation de Ge dans la goutte, les chlorogermanes étant moins réactifs que les  $GeH_x$ .

### 3.2.3.3 Augmentation de la température à forte pression en présence de HCl

L'introduction de HCl à 6.5 Torr a permis la croissance de NF de Ge non coniques avec une vitesse de croissance de 25 nm/s à 350°C. Nous allons dans cette dernière partie étudier la croissance de NF à 375 et 400°C dans le but d'augmenter les vitesses de croissance et d'élargir la fenêtre de températures pour la synthèse de NF de Ge pur.

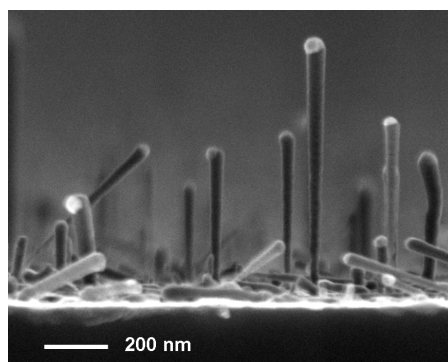


FIGURE 3.36 – Vue MEB en coupe de nanofils crûs à 375°C avec 60 sccm de HCl ( $P_{tot} = 6.5$  Torr,  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr, et  $t=40$  minutes).

La figure 3.36 montre une vue en coupe de nanofils crûs à 375°C avec  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm. Les fils crûs dans ces conditions présentent des formes en V beaucoup plus prononcées et les même vitesses de croissance que les fils crûs dans les même conditions à 350°C. Une température de 375°C semble activer la gravure Cl des flancs sans pour autant augmenter les vitesses de croissance. La figure 3.37 montre les vues à 45° et en coupe de NF crûs à 400°C avec  $\Phi_{HCl} = 40$  et 60 sccm. Les NF obtenus ne sont ni coniques ni gravés. On observe que les vitesses de croissances sont identiques pour les deux flux de HCl (50 nm/s). Elles sont doublées par rapport à la vitesse mesurée lors de la croissance réalisée à 350°C et 20 sccm de HCl, conditions qui permettent également la croissance de nanofils non coniques et non gravés. Les vues en coupes révèlent des diamètres compris entre 50 et 100 nm pour  $\Phi_{HCl} = 40$  sccm et situés autour de 40 nm pour  $\Phi_{HCl} = 60$  sccm. Les médaillons à droites des deux vues en coupes représentent un zoom sur un nanofil unique. Pour conclure, l'augmentation des pressions partielle et totale combinée à l'utilisation de HCl permet la synthèse de nanofils de Ge pur non coniques avec des vitesses de croissance de 25 nm/s à 350°C et de 50 nm/s à 400°C.

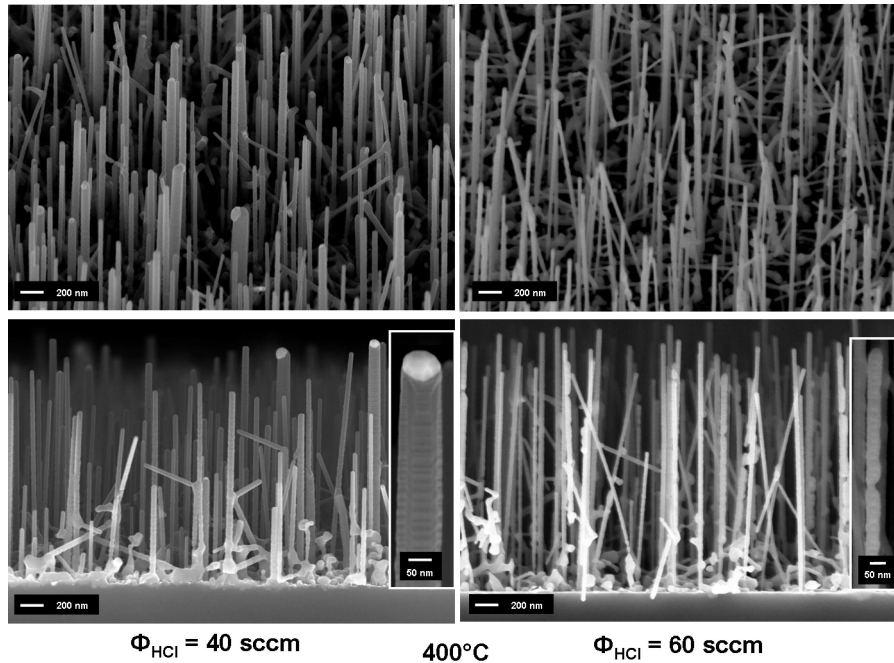


FIGURE 3.37 – Vues MEB à 45° et en coupe de nanofils crûs à 400°C avec  $\Phi_{HCl} = 40$  et 60 sccm ( $P_{tot} = 6.5$  Torr,  $P_{GeH_4} = 72.2$  mTorr, et  $t=40$  minutes).

## Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie plusieurs approches pour la synthèse de NF de Ge assistée par or à températures réduites. Nous avons pu voir qu'un dépôt à basse pression permettait de réduire la croissance radiale mais qu'il limitait fortement les vitesses de croissance axiale. Les fils obtenus sont donc non coniques mais de très petites longueurs. Une couche de Ge a été déposée sur le substrat de Si pour tenter d'accélérer la saturation de l'eutectique AuGe lors de l'étape d'initiation de la croissance. Nous avons pu observer que la présence de cette couche, quelle qu'en soit son épaisseur, permet la croissance de NF de Ge de forts diamètres ce qui est impossible sans couche de Ge dans les mêmes conditions de croissance. En revanche, elle n'a pas permis augmenté les vitesses de croissance axiale des NF. Enfin, nous avons observé qu'une augmentation des pressions partielle et totale permet un fort accroissement des vitesses de croissance axiale et conduit à une augmentation de la conicité des fils. L'utilisation de HCL pendant la croissance permet l'inhibition de cette croissance radiale et l'élargissement de la fenêtre de température pour la croissance des NF de Ge.

## 3.3 Hétérostructures à nanofils

Dans cette dernière partie, nous présenterons quelques exemples de NF hétérostructurés dont les synthèses ont put être réalisées grâce aux diverses études menées sur les croissances isolées de Si, SiGe, et Ge.

Comme le décrit L. J. Lauhon [58], il existe deux types d'hétérostructures à nanofils basés sur l'utilisation de plusieurs matériaux pour synthétiser une structure nanofils unique. Le premier type d'hétérostructure est basé sur la variation de la composition le long du nanofil. La variation peut être modifiée une fois lors de la croissance pour réaliser une hétérojonction ou plusieurs fois pour former un réseau. Il s'agit d'une hétérostructure de type axiale. Pour le deuxième

	$\Phi_{SiH_4}$	$\Phi_{GeH_4}$	$\Phi_{HCl}$	T	P	Durée
Section Si	90	0	90	500	4.5	2 min 30 sec
Section Ge	25	90	45	350	4.5	20 min

TABLE 3.2 – Conditions de croissances pour l’hétérostructure axiale présentée figure 3.38. Les flux sont exprimés en sccm, les températures en °C, et les pressions en Torr.

type d’hétérostructures, la nature des matériaux constituant le fil varie le long de son rayon. C’est une hétérostructure de type radiale ou « cœur/coquille ». Une fois encore, le nombre de matériaux successifs est variable (cf. chapitre I). Les matériaux utilisés sont eux aussi variables. Une hétérostructure peut être constituée d’un même matériau dont le dopage diffère pour créer une jonction, d’un empilement complexe de semiconducteurs, de structures MIM, etc.

Nous présenterons des hétérostructures de ces deux types faisant intervenir du Si et du SiGe en utilisant divers catalyseurs.

### 3.3.1 Élaboration d’hétérojonctions Si/SiGe

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la réalisation d’hétérostructures axiales Si/SiGe catalysées par or. Pour la croissance d’une telle structure, une première section de Si pur d’environ 500 nm est d’abord réalisée à 500°C et 4.5 Torr. Une section de  $Si_{1-x}Ge_x$  à  $x_{Ge} = 0.7$  est ensuite réalisée au dessus de la section de Si. Afin de minimiser le dépôt non catalysé sur les flancs des fils, la section de Si est réalisée avec  $\Phi_{HCl} = 90$  sccm et la section de SiGe est réalisée à 350°C avec  $\Phi_{HCl} = 45$  sccm. Les conditions de croissance des sections Si et SiGe pour la réalisation d’hétérostructures axiales sont décrites précisément dans le tableau 3.2.

La figure 3.38 montre des vues MEB en coupe des NF Si/SiGe réalisées en utilisant le détecteur classique d’électrons secondaires (a, c) ainsi qu’un détecteur d’électron rétrodiffusés (b, d) permettant d’obtenir un contraste chimique de l’échantillon mais avec une résolution moindre. Suite aux interactions avec le faisceau d’électrons primaire, les atomes de numéros atomiques plus élevés génèrent plus d’électrons rétrodiffusés et les zones concernées apparaissent plus claires. Le silicium, le germanium et l’or apparaissent ainsi de plus en plus clairs sur une image en électrons rétrodiffusés.

Sur la figure 3.38(a), on constate que tous les nanofils ne sont pas perpendiculaires au substrat et que le pourcentage de NF coudés est important. Les conditions de croissances (faible température, fort flux de silane) ne sont pas optimisées pour la croissance de NF de Si non coudés. Les sections SiGe aux extrémités des fils ne sont pas apparentes. Sur la même image en électrons rétrodiffusés, un fort contraste apparaît et permet de distinguer les catalyseurs (blancs), la section SiGe à fort pourcentage de Ge (grise claire), et la section Si (noire). Les images c et d à plus fort grossissement permettent de évaluer qualitativement l’interface Si/SiGe. On peut voir sur le médaillon de l’image c que l’interface apparaît assez abrupte et qu’elle sa largeur est inférieure à 25 nm.

Il est également possible de synthétiser des hétérostructures Si/SiGe/Si par la même méthode en procédant à la croissance d’une section Si au dessus de la section de SiGe. Les conditions de croissance de seconde section de Si sont identiques à celles de la première (voir tableau 3.2). La figure 3.39 représente les vues MEB en coupe en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) ainsi qu’une vue STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)(c) et une analyse EDX de la section SiGe. Encore une fois, les images MEB (a et b) permettent de mettre en évidence la section de SiGe d’un point de vue morphologique (a) et d’un point de vu chimique

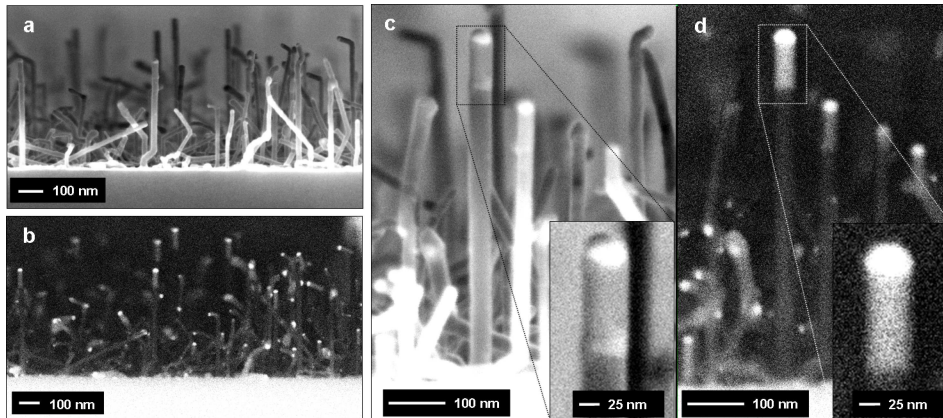


FIGURE 3.38 – Vues en coupes MEB en électrons secondaire (a, c) et rétrodiffusés (b, d) à différentes échelles d'hétérojonctions Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.2.

(b) sur la longueur du fil. L'image STEM ainsi que le profil EDX permettent une meilleure observation de la section SiGe et des interfaces. La longueur de la section est de 320 nm et les interfaces semblent présenter une légère variation du diamètre probablement due aux rampes de température entre les différentes sections. Le profil EDX confirme l'absence de Ge hors de la section SiGe dans la limite de la précision de mesure et permet d'estimer des largeurs d'interface inférieures à 19 nm.

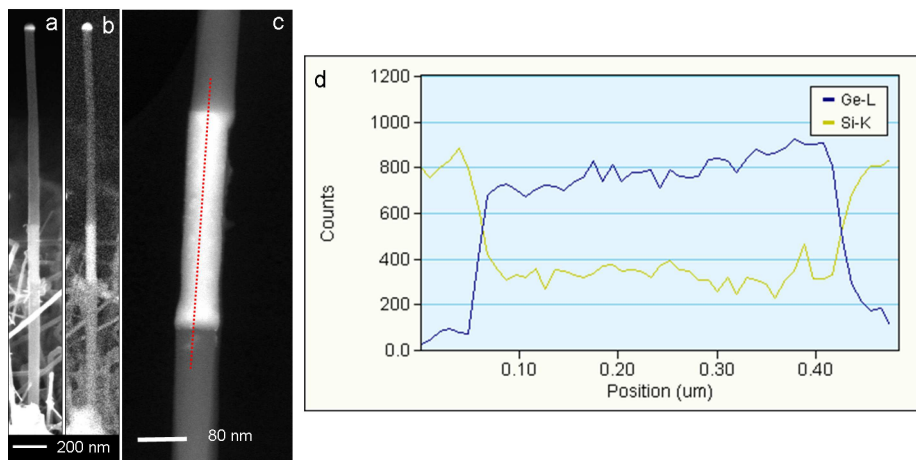


FIGURE 3.39 – Vues MEB en coupes en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) et vue STEM (c) à différentes échelles d'hétérojonctions Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.2. L'analyse EDX (d) a permis d'évaluer la nature chimique du nanofils le long du profil tracé en (c).

### 3.3.2 Élaboration d'hétérostructures coeur/coquille Si/SiGe

Il est également possible de contrôler le dépôt non catalysé à la surface du nanofils pour la réalisation d'hétérostructures coeur-coquille. Pour la réalisation d'une telle structure, la croissance d'une section de silicium est tout d'abord réalisée sans HCl à 500°C. Dans un deuxième

	$\Phi_{SiH_4}$	$\Phi_{GeH_4}$	$\Phi_{HCl}$	T	P	Durée
Section Si	90	0	0	500	4.5	2 min 30 sec
Section Ge	25	90	45	350	4.5	20 min

TABLE 3.3 – Conditions de croissances pour l’hétérostructure cœur/coquille présentée figure 3.40. Les flux sont exprimés en sccm, les températures en °C, et les pressions en Torr.

temps, du germane (90 sccm), du silane (25 sccm) et du HCl (45 sccm) sont injectés dans le bâti de croissance à 350°C (cf. tableau 3.3). En plus de la croissance axiale de SiGe qui conduit à la réalisation d’une section de SiGe comparable à celle présente sur la figure 3.38, nous observons le dépôt non catalysé d’une couche de SiGe à la surface de la section initiale de Si.

La figure 3.40 montre un schéma ainsi que les vues MEB en coupe de cette structure. On remarque une transition morphologique flagrante entre la section supérieure et inférieure sur l’image en électrons secondaires (a), en revanche aucune transition chimique sur l’image en électron rétro diffusés (b). Le dépôt non catalysé de SiGe à la surface de la section de Si génère une forte rugosité des flancs visible sur la partie basse du nanofils de la figure 3.40(a) a. En revanche, la section de SiGe (partie haute du nanofils) ne présente pas cette rugosité. L’absence de contraste chimique sur l’image (b) confirme l’uniformité chimique des parties visibles, i.e. la coquille et la section de SiGe.

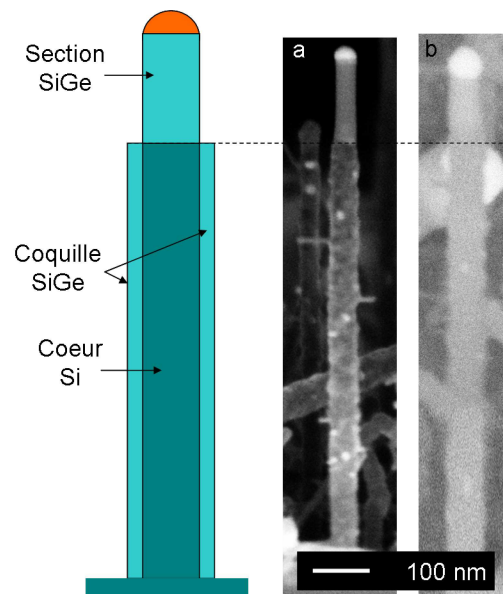


FIGURE 3.40 – Représentation schématique et vues MEB en coupe en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) d’hétérostructures Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.3.

Comparons les conditions de croissance utilisées pour la réalisation d’hétérostructure purement axiale (figures 3.38) et d’hétérostructures cœur/coquille (figure 3.40). L’unique différence existante dans la réalisation de ces deux structures est la présence ou non de HCl pendant la croissance de la section initiale de Si. Pour la réalisation de l’hétérostructure cœur/coquille, la croissance de la section de Si a lieu sans HCl, bien que du HCl soit injecté lors de l’étape de croissance SiGe. L’observation d’un dépôt SiGe non catalysé à la surface de la section Si semble

indiquer que la passivation chlore induite par le flux de HCl injecté lors de la croissance de SiGe ne soit pas suffisant pour la passivation des flancs de la section de nanofils Si existante.

Lors de la croissance de l'hétérostructure axiale Si/SiGe présentée précédemment, la croissance de la section initiale de silicium avait lieu en présence de HCl et aucun dépôt non catalysé de SiGe n'est observable après la croissance SiGe. Cela indique que le flux de HCl injecté lors de la croissance de cette section a permis une passivation efficace permettant d'inhiber le dépôt de SiGe non catalysé lors de la croissance SiGe.

Nous pouvons néanmoins discuter cette conclusion en soulignant la différence des flux de HCl utilisés. En effet lors de l'élaboration des précédentes structures, les croissances des sections Si avaient lieu avec un flux de HCl de 90 sccm. Or, pour la croissance de la section SiGe un flux de HCl de 45 sccm est utilisé. Ainsi, il est possible que la passivation Cl rémanente des surfaces de la section Si due à une croissance en présence de 90 sccm de HCl soit plus efficace que celle induite par l'injection d'un flux de 45 sccm post croissance. Cependant, la diminution du flux de HCl à 45 sccm pendant la croissance de la section silane n'a pas permis de mettre en évidence la croissance radiale de SiGe lors de l'élaboration de la section SiGe, de la même façon qu'un flux de 90 sccm d'HCl. Il semblerait donc que la passivation des flancs d'un fil induite par la présence de HCl pendant la croissance soit effectivement plus efficace que la passivation post croissance.

Enfin, des structures cœur/coquille catalysées par Pd<sub>2</sub>Si et PtSi ont été élaborées. Premièrement, le cœur SiGe a été élaboré pendant 15 minutes à 650 °C avec  $\Phi_{SiH_4} = \Phi_{GeH_4} = \Phi_{HCl} = 90sccm$ . Dans un deuxième temps, la coquille de Si a été déposée pendant 15 minutes à 600°C avec  $\Phi_{SiH_4} = 90sccm$  et  $\Phi_{HCl} = 0$ . La figure 3.41 montre les vues MEB en coupe des hétérostructures catalysées par Pd<sub>2</sub>Si (a) et PtSi (b). La figure 3.41(a) présente deux types de structures. Sur la structure de gauche, le catalyseur n'est plus visible et le fil présente une forme régulière (structure uniforme). En revanche, sur la structure de droite, le catalyseur est visible et le diamètre diminue soudainement environ 300 nm avant la tête du fil (forme de crayon). Ces structures sont largement majoritaires dans le cas de croissances catalysées par Pd<sub>2</sub>Si. Les structures catalysées par Pt (b) sont toutes de type « uniforme », aucune structure « crayon » n'est observable.

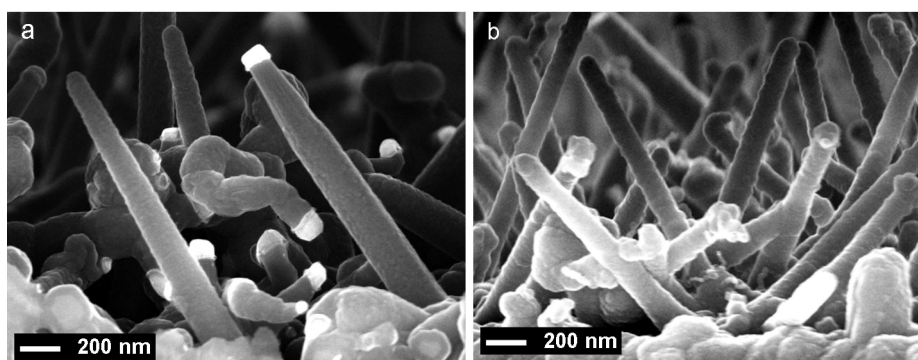


FIGURE 3.41 – Vues MEB en coupe d'hétérostructures cœur/coquille SiGe/Si catalysées par Pd<sub>2</sub>Si (a) et PtSi (b). (1-  $\Phi_{SiH_4} = \Phi_{GeH_4} = \Phi_{HCl} = 90sccm$ , 15 minutes, 650 °C. 1-  $\Phi_{SiH_4} = 90sccm$  et  $\Phi_{GeH_4} = \Phi_{HCl} = 0$ , 15 minutes, 600 °C).

Lors de l'étape de formation de la coquille, plusieurs mécanismes peuvent intervenir qui



conduisent à la formation des deux types de structures présentées. Dans le premier cas, la particule de catalyseur ne joue plus son rôle, elle est rapidement recouverte par le dépôt 2D et la croissance catalysée est stoppée. La croissance radiale est uniforme sur toute la longueur du fil. Il semble que ce mécanisme intervienne sur les catalyseurs de petites tailles. En effet, seuls les fils de très faibles diamètres présentent cette forme dans le cas de catalyseurs  $\text{Pd}_2\text{Si}$  et nous savons que les catalyseurs  $\text{PtSi}$  sont de très petites dimensions en fin de croissance dans ces conditions (cf. §III1b). Dans le cas du  $\text{Pd}_2\text{Si}$ , les catalyseurs de plus gros diamètres jouent encore leur rôle dans l'étape de dépôt de la coquille et la croissance catalysée se poursuit en même temps que la croissance radiale. Cette dernière engendre un dépôt uniforme sur le cœur mais une forme conique de la dernière section catalysée (figure 3.42).

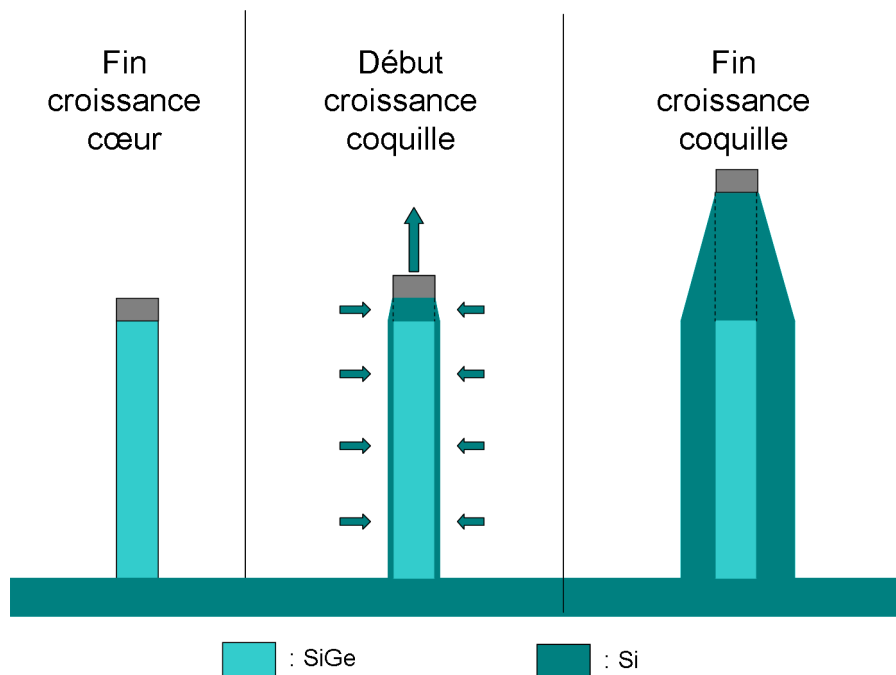


FIGURE 3.42 – Représentation schématique des principales étapes de la croissance d'hétérostructures cœur/coquille  $\text{SiGe/Si}$ . Un premier fil de  $\text{SiGe}$  est élaboré par croissance VSS. Dans un deuxième temps, la coquille  $\text{Si}$  est élaborée sans  $\text{HCl}$  pour favoriser le dépôt non catalysé autour du premier fil de  $\text{SiGe}$ . Néanmoins, la croissance catalysée intervient conduisant à la croissance d'une section de  $\text{Si}$  pur au-dessus de celle de  $\text{SiGe}$ . Enfin, nous obtenons une hétérostructure cœur/coquille avec une section fortement conique à l'extrémité qui s'explique par une croissance catalysée intervenant simultanément à la croissance non catalysée lors de la deuxième étape de dépôt.

Une observation STEM en tranche de ce genre de structure après préparation FIB (L. Latur-Romain) nous a permis de mettre en évidence la présence d'une coquille  $\text{Si}$  autour d'un cœur  $\text{SiGe}$  comme le montre la figure 3.43. Une tranche de l'échantillon a été découpée au FIB (a) puis regardé en tranche. L'image STEM (b) permet d'observer un cœur plus clair que la coquille. Cœurs et coquilles sont mis en évidence sur l'image (c).

L'étude de la croissance du  $\text{SiGe}$  dans différentes conditions nous a permis d'adapter nos conditions de croissance pour l'élaboration d'hétérostructures axiales grâce à la croissance catalysée successive de  $\text{Si}$  et  $\text{SiGe}$  et radiales grâce à une première étape de croissance catalysée

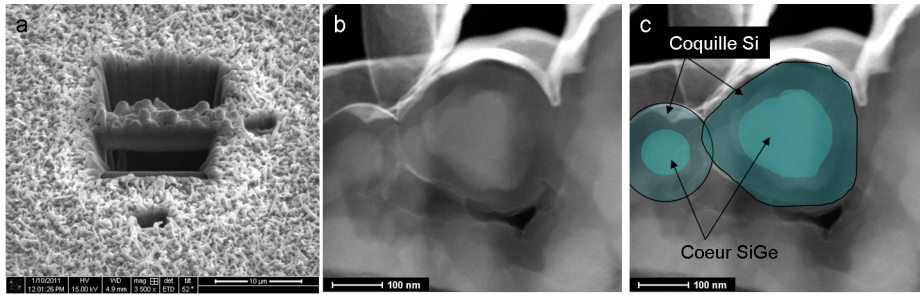


FIGURE 3.43 – Vue MEB de la préparation FIB de la tranche (a), puis observation TEM de l'hétérostructure SiGe/Si catalysée par Pd<sub>2</sub>Si en tranche. Coeur de SiGe et coquille de Si sont mis en évidence (c) (étude réalisée par Laurence Latu-Romain).

suivie d'une d'un dépôt non catalysé à la surface de la première structure.

## Conclusion

Nous avons dans ce chapitre démontré l'influence du HCl sur la croissance de diverses structures nanofils. Nous avons pu expliquer cette influence grâce aux différents modes d'actions du HCl décrits en premier lieu dans le chapitre 2.

Premièrement, la croissance catalysée par siliciure de NF de SiGe a été démontrée et étudiée. Nous avons pu voir que dans ces conditions de températures, l'utilisation de HCl est nécessaire à la croissance de NF. En effet, sans HCl, aucune croissance catalysée n'est observable, la vitesse de croissance non catalysée étant élevée et conduisant au recouvrement des nanoparticules de catalyseurs. La passivation de surface par atomes de chlore permet d'inhiber le dépôt non catalysé et de favoriser la croissance catalysée. Nous avons également confirmé que la passivation chlore induite par l'utilisation de HCl conduit à une augmentation de la fraction de Ge dans les nanofils, même dans le cas de catalyseurs autres que l'or. La croissance catalysée par siliciures de NF de SiGe a ensuite été étudiée en fonction du ratio de flux  $R$ , paramètre grâce auquel il est possible de contrôler la composition des fils ainsi que leur morphologie. Nous avons ainsi démontré que la croissance de NF de SiGe était possible en s'affranchissant de catalyseurs indésirables pour la microélectronique tels que l'or. Les compositions et morphologie des fils sont contrôlables grâce à la modification des paramètres de croissance.

Dans un deuxième temps, la croissance catalysée par Au de NF de Ge pur a été étudiée dans le but de réduire les températures d'élaboration des nanofils en vue d'une intégration back-end. Il s'agissait également d'augmenter la vitesse de croissance axiale des fils tout en contrôlant la vitesse de croissance radiale. Le travail à pression réduite nous a permis d'annuler la composante radiale mais impose une très faible composante axiale de la vitesse de croissance des fils, ce qui implique de durée de croissance importante pour l'obtention de structures suffisamment longues. L'influence sur la croissance des fils d'une couche de Ge déposée sous la couche d'Au censée favoriser la saturation en Ge des catalyseurs aussi été étudiée. Il est apparu qu'elle permettait l'augmentation du diamètre maximum des fils mais pas de la vitesse de croissance axiale de ces derniers. Enfin, des croissances à forte pression ont été réalisées en présence de HCl. La forte passivation de surface induite par l'utilisation du HCl nous a permis de maximiser la vitesse de croissance catalysée grâce au travail en forte pression partielle de germane tout en diminuant la vitesse de croissance radiale.

Enfin, il a été montré qu'une modification des différents paramètres de croissance permettait la réalisation d'hétérostructures nanofils Si/SiGe. Les études réalisées sur ces matériaux nous ont permis le contrôle des différentes caractéristiques des fils nécessaire à la réalisation de différentes structures. Il est ainsi possible de réaliser des hétérojonctions dans l'axe du fil en changeant la nature des précurseurs pendant la croissance catalysée ou des structures cœur/coquille en favorisant le dépôt non catalysé à la surface d'un NF précédemment synthétisé. Pour la réalisation de ces différentes structures, l'utilisation de HCl est nécessaire pour contrôler le dépôt non catalysé et la morphologie des NF.

# Chapitre 4

## Caractérisation de nanofils

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Microscopie à Force Atomique</b>	<b>109</b>
4.1.1	Principe général	109
4.1.2	Modes de fonctionnement	110
4.1.3	Pointes AFM et calcul de force	111
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation mécanique</b>	<b>114</b>
4.2.1	Grandeurs caractéristiques et moyens de caractérisation	114
4.2.1.1	Calcul du module de Young	114
4.2.2	Méthodes de détermination du module de Young d'un nanofil unique (SP et G)	118
4.2.2.1	Méthode de San Paulo	120
4.2.2.2	Méthode de Gordon	120
4.2.3	Résultats expérimentaux	121
4.2.3.1	Protocole expérimental	121
4.2.3.2	Indicateur de fiabilité des mesures- Comparaison des méthodes San Paulo et Gordon	122
4.2.3.3	Résultats	126
<b>4.3</b>	<b>Caractérisation piézoélectrique</b>	<b>132</b>
4.3.1	Généralités	132
4.3.1.1	propriétés piézoélectriques	132
4.3.1.2	Echantillons de NF de GaN	133
4.3.1.3	Méthode ZLW et premiers tests	133
4.3.2	Nouvelle méthode et dispositif expérimental	134
4.3.3	Mesure du potentiel piézoélectrique et interprétation	136
4.3.4	Résultats sur NF de GaN	137
<b>4.4</b>	<b>Vers les dispositifs à nanofils</b>	<b>141</b>
4.4.1	Membranes ultra-minces suspendues	142
4.4.2	Dispositifs	142
4.4.3	Nanofil de SiGe connecté sur membrane	143

---

Les nanofils, et plus généralement les nanostructures unidimensionnelles, attirent l'attention des scientifiques et des technologues depuis de nombreuses années, et ce, pour différentes raisons. Ils permettent par exemple l'utilisation des nombreuses propriétés des matériaux dans des configurations originales à des échelles nanométriques. À l'échelle nanométrique, la matière

peut révéler certaines propriétés particulières comme des effets de confinement quantique, permettant par exemple l'électronique à électron unique. De nombreuses publications s'efforcent d'étudier l'influence de "l'effet nano" (*nanoscale effect*) sur les différentes caractéristiques des matériaux et des dispositifs [183, 184, 185] : propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques, chimiques, thermiques, etc.

Les dimensions de ces nanostructures permettent également d'envisager de nouveaux capteurs ou dispositifs électromécaniques basés, par exemple, sur des résonateurs à nanofils [45, 21, 29] faisant intervenir les propriétés mécaniques, chimiques, ou piézoélectriques des fils (voir notamment les travaux de M. Roukes, KNI Caltech [186, 187, 22]) ou encore des switches [27]. L'exploitation, la fonctionnalisation et l'intégration des NF dans ces composants nécessitent une connaissance précise de leurs propriétés à l'échelle de la structure unique. L'étude de ces propriétés sera également enrichissante à d'autres niveaux, elle permettra par exemple d'explorer l'évolution des caractéristiques des matériaux à l'échelle nanométrique et d'analyser l'influence des méthodes de synthèse sur les propriétés physiques des structures finales.

De plus, avec l'intérêt grandissant pour les technologies NEMS et les récents progrès réalisés dans le domaine, l'auto-alimentation électrique des dispositifs devient un point clef dans le développement de ces nouvelles technologies. Dans cette optique, l'effet piézoélectrique peut être utilisé pour convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Il représente ainsi une approche prometteuse pour la réalisation de nano-générateurs et pour l'auto-alimentation des dispositifs NEMS, par exemple. Plusieurs structures faisant intervenir différents matériaux piézoélectriques peuvent être utilisées comme transducteurs électromécaniques. Cependant, les structures unidimensionnelles telles que les nanofils ou nanopoutres semblent être les plus prometteuses grâce à leur fort rapport longueur/largeur qui permet d'obtenir une haute sensibilité à la contrainte appliquée. La caractérisation des propriétés électromécaniques des nanostructures piézoélectriques nécessaire à leur utilisation fait l'objet de nombreuses études et initie le développement de différents outils et procédés.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation mécanique ou piézoélectrique des nanostructures par nanomanipulation.

La microscopie à force atomique (AFM) s'avère être un outil particulièrement adapté à la nano caractérisation. Grâce aux différentes techniques accessibles par AFM, il est possible d'obtenir des caractérisations topographiques, chimiques, électriques, magnétiques, et électrostatiques grâce à un seul et même outil sur lequel il est également possible de développer ses propres applications. Pour le cas qui nous intéresse, la caractérisation électromécanique, la pointe AFM se révèle être particulièrement utile pour la localisation et la manipulation des nanostructures.

Pour autant, la caractérisation mécanique d'un NF unique n'est pas chose aisée et requiert une préparation d'échantillons fastidieuse et l'utilisation de techniques complexes. Néanmoins, plusieurs études de nanostructures diverses ont été publiées, toutes basées sur l'utilisation de l'AFM. Dans plusieurs cas, les mesures AFM sont réalisées *in situ* dans un MEB (ou MET), ce dernier étant utilisé pour la mesure des dimensions et de la déformation des structures induites par la pointe AFM [188, 189, 190]. D'autres études utilisent exclusivement les données fournies par l'AFM pour déterminer les caractéristiques mécaniques des NF. Pour ce faire, ces derniers peuvent être déposés et fixés au dessus d'une tranchée avant mesure [191, 192, 193] ou alors testés en l'état, directement après croissance (« *as grown* ») [194, 195, 196, 197, 198].

Les méthodes nécessitant l'utilisation d'un AFM intégré dans un microscope électronique sont complexes à mettre en œuvre pour des raisons matérielles évidentes. En ce qui concerne la caractérisation par AFM seul, les méthodes *as grown* ne nécessitent pas de préparation d'échantillon fastidieuse et présentent l'avantage de pouvoir caractériser des fils intègres directement sur leurs sites de croissance. La totalité de la structure est ainsi accessible pour procéder

à une analyse complète du NF et de sa liaison avec le substrat.

Dans ce dernier chapitre, nous commencerons par présenter la technique générale de microscopie à force atomique. Ensuite, les grandeurs pertinentes pour la caractérisation mécanique de NF ainsi que les principes utiles de l'AFM seront abordés. Nous décrirons et comparerons ensuite deux méthodes de caractérisation *as grown* différentes (*Gordon* [198] et *SanPaulo* [197]). Les résultats de mesures réalisées sur NF de Si, GaN, et ZnO seront ensuite présentés et comparés aux résultats de la littérature.

Ces méthodes de caractérisation mécanique ont ensuite été adaptées à la caractérisation de NF piézoélectriques de GaN. Après une présentation des méthodes existantes de caractérisation de NF piézoélectriques, le dispositif expérimental développé sera détaillé et les résultats des mesures réalisées sur NF de GaN discutés.

Enfin, nous aborderons la réalisation d'un capteur de pression à Nanofils de SiGe. Le nanofil est déposé sur une membrane sensible aux variations de pression et connecté grâce à deux électrodes métalliques. La déformation de la membrane, fonction de la différence de pression appliquée, permet d'induire des contraintes dans le fil et de moduler la conduction de ce dernier. Dans un premier temps, nous présenterons la technologie des membranes souples ultra-minces puis les premiers résultats de caractérisation électrique de NF de SiGe.

## 4.1 Microscopie à Force Atomique

Nous avons pu voir dans la première partie de ce chapitre la grande variété des applications auxquelles sont destinés les nanofils semiconducteurs. Pour certaines de ces applications, comme par exemple les nanosystèmes électromécaniques, les nanofils seront utilisés comme transducteurs ou nanogénérateurs, et seront alors sollicités mécaniquement. Il est donc impératif de développer des techniques qui permettent l'étude des caractéristiques mécaniques de ces structures, ainsi que leur comportement sous différents types de contraintes. La microscopie à force atomique est une technique particulièrement adaptée à la manipulation de nano-objets et à la caractérisation des nanofils.

Pour clore ce chapitre d'introduction, nous allons présenter la technique ainsi que les différents modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique.

### 4.1.1 Principe général

La microscopie à force atomique appartient au domaine plus global de la microscopie en champ proche et offre de nombreuses possibilités de caractérisation différentes. Aussi appelée microscopie à sonde locale, la microscopie en champ proche permet de s'affranchir des contraintes de propagation des rayonnements qui permettent, mais limitent, l'observation dans les microscopes optiques ou électroniques traditionnels. Pour la microscopie à sonde locale, la sonde est placée à proximité immédiate de l'échantillon de telle sorte qu'elle ne « voit » que les phénomènes très proches de celui-ci (effet tunnel, forces Van de Waals, etc.) La résolution des observations ne dépend alors que de la forme de la sonde et de sa distance à l'échantillon qui est de l'ordre du nanomètre. Il existe de nombreuses techniques différentes de microscopie en champ proche (STM, AFM, Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM), etc.) mais toutes sont basées sur le même principe : la surface à analyser est balayée par une sonde qui détecte une grandeur physique (dépendante de la technique utilisée) permettant de cartographier l'échantillon. Traditionnellement, le système de déplacement de la sonde est asservi afin de conserver constante la grandeur mesurée. En traçant le mouvement  $z(x,y)$  de réponse du système d'asservissement au cours du temps, on visualise une surface iso-mesure directement

liée à la nature physique, chimique ou topographique de l'échantillon. Il est également possible de réaliser des études dites *spectroscopique* où une grandeur est mesurée en un point  $x_0, y_0, z_0$  fixé, afin de recueillir des informations locales sur l'échantillon.

Le principe d'un AFM est le suivant : les interactions entre une pointe située à l'extrémité d'une poutre et une surface sont mesurées grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi par cette poutre et collecté sur une diode photoélectrique 4 cadrans. Ce moyen de détection permet de rendre compte des mouvements de la poutre selon deux degrés de liberté : la déflexion longitudinale et latérale de la poutre. La figure 4.1 représente le schéma de principe de l'AFM.

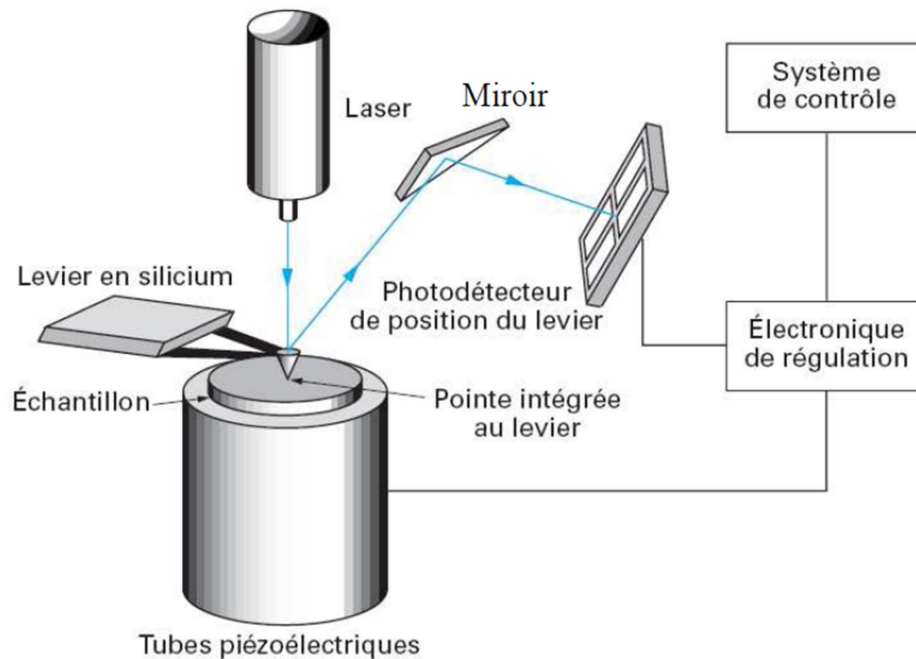


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique (d'après [199]).

Les interactions pointe/surface qui interviennent sont de différentes natures, avec des intensités et des signes dépendants de la distance pointe/surface :

- les forces de répulsion à courte distance résultent du recouvrement des orbitales électroniques. Elles sont liées à l'impossibilité d'interpénétration des nuages électroniques des atomes de la pointe et de l'échantillon ;
- les forces attractives longue portée dominent pour des distances supérieures à 1 nanomètre. Il s'agit des forces attractives de Van der Waals dues aux interactions de type dipolaires, et des forces de capillarité dues à la présence éventuelle d'une couche d'eau à la surface de l'échantillon. On peut minimiser cette dernière en travaillant sous ultra vide ou sous atmosphère contrôlée ;
- enfin, à plus longue distance et selon le type de pointe utilisé, des forces électrostatiques ou magnétiques attractives ou répulsives peuvent s'exercer sur la pointe et être mesurées.

#### 4.1.2 Modes de fonctionnement

Nous explicitons ici brièvement les deux principaux modes de fonctionnement de l'AFM utilisés.

Le *mode contact* est historiquement le premier mode développé sur AFM. Il consiste à maintenir la pointe en contact répulsif avec l'échantillon et à balayer celui-ci ligne par ligne. La force avec laquelle la pointe appuie sur la surface est mesurable grâce à la déflexion de la poutre. L'asservissement consiste à maintenir cette force constante ( $\sim 20$  nN) en faisant varier la hauteur de la pointe. Ce mode permet d'avoir de bonnes images topographiques dont la résolution latérale ( $\sim$  nm) dépend du profil de la pointe. En revanche, la hauteur maximale des structures observables dépend de l'excursion verticale des céramiques piézoélectriques ( $\sim \mu\text{m}$ ). Ce mode utilisé sur des échantillons de faible dureté présente l'inconvénient d'être destructif à cause de fortes interactions pointe/surface inhérentes au contact.

Le *mode tapping* permet de remplacer un contact permanent potentiellement destructif par un contact intermittent. La poutre oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ( $\sim$  kHz) avec une amplitude telle que la pointe « touche » la surface lors de son passage à l'altitude minimum. La hauteur de la pointe est asservie grâce à l'amplitude des oscillations de la poutre maintenue constante. Il est également possible d'observer le déphasage des oscillations qui apporte des informations sur la nature du matériau (un matériau « mou » induit un amortissement qui déphase les oscillations de la pointe). La résolution latérale de ce mode d'utilisation reste bonne et la brièveté du contact (inférieur à la microseconde) n'induit pratiquement aucune force de frottement.

### 4.1.3 Pointes AFM et calcul de force

Les pointes utilisées pour ces différents modes sont constituées d'un levier en silicium de taille variable au bout duquel est située une pointe de forme pyramidale également en silicium. Le dos du levier est recouvert d'une couche métallique permettant d'optimiser la réflexion du laser. L'ensemble pointe/levier est habituellement recouvert d'une couche permettant de « fonctionnaliser » la pointe selon les applications souhaitées. Nous avons utilisés deux types de pointes. Les premières sont recouvertes d'une couche de diamant fortement dopé qui présente l'avantage de consolider la pointe et de le rendre moins sensible aux fortes interactions avec l'échantillon. Le rayon de courbure à l'extrémité de ce type de pointe est de l'ordre de 100 nm ou plus. Le deuxième type de pointe est recouvert d'un alliage Pt/Ir qui permet d'obtenir des rayons de courbure bien inférieurs (jusqu'à 20 nm). Une meilleure résolution spatiale est ainsi possible mais les pointes sont logiquement plus fragiles. La figure 4.2 montre des clichés MEB d'une pointe diamant vue de dessus, de face et de côté.

Comme nous le verrons plus loin, il est impératif de connaître les caractéristiques des pointes utilisées pour la caractérisation mécanique. Il est possible de mesurer très précisément la déflexion du levier de la pointe grâce au laser et à la photodiode, mais si les paramètres du levier et de la pointe ne sont pas connus précisément, une erreur considérable sera introduite au moment de l'interprétation des données recueillies. Premièrement, si le rayon de l'extrémité de la pointe n'est pas précisément connu, il sera impossible de déterminer les dimensions des objets observés. En effet, l'image obtenue grâce à un balayage AFM est une convolution entre la géométrie de la pointe et celle de l'objet scanné (figure 4.3). La connaissance du diamètre exact de la pointe nous permet de déduire celui du NF observé comme nous le verrons plus tard. Les caractérisations données par les fabricants de pointes sont peu précises et il est impératif de déterminer le diamètre de la pointe par ses propres moyens. Dans notre cas, cette opération est réalisée par observation MEB ou bien par scannage d'un substrat sur lequel ont préalablement été déposés des colloïdes de polystyrène de diamètre connu. Les images obtenues permettent de remonter à la géométrie de l'extrémité de la pointe [200].



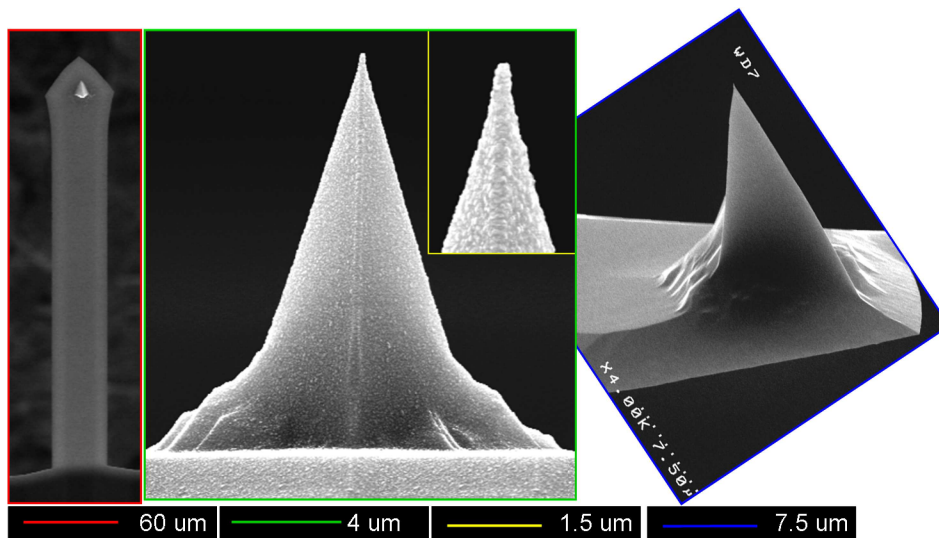


FIGURE 4.2 – Vues MEB d’une pointe AFM recouverte de diamant dopé (vue de dessus, de face et de côté).

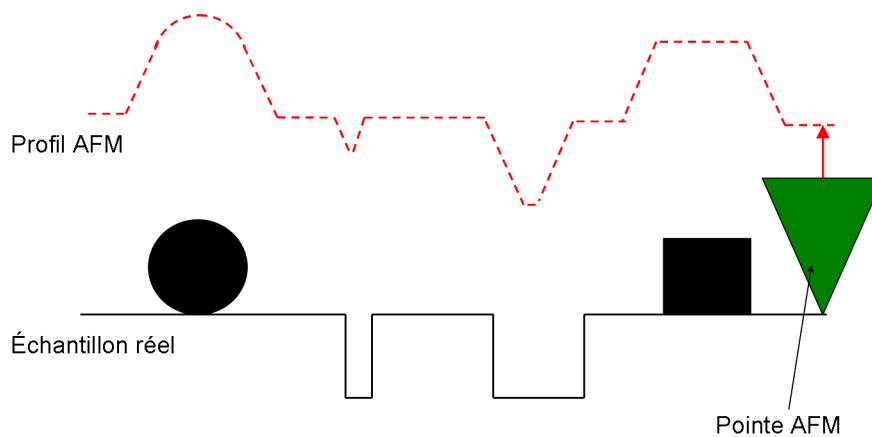


FIGURE 4.3 – Profil réel de l’échantillon et profil AFM résultat de la convolution entre la forme de la pointe et le profile réel

Deuxièmement, dans le cas de la nanomanipulation, la pointe AFM peut être utilisée pour appliquer une contrainte sur les NF. Il est donc impératif de connaître précisément ses caractéristiques mécaniques afin de pouvoir déduire des données AFM, la force appliquée par la pointe.

Le déplacement du spot laser sur la diode 4 cadrans fournit une valeur précise de la déflexion réelle du levier. On peut assimiler ce dernier à un ressort et exprimer la loi de Hooke de la même façon à partir de la déflexion :

$$F = -k.d \quad (4.1)$$

avec  $d$ , la déflexion du levier de la pointe, et  $k$ , la constante de raideur de la pointe. De la même façon que dans le cas d’un ressort, la force est colinéaire au vecteur déplacement élémentaire (donc perpendiculaire au levier) et de sens opposé à celui-ci (figure 4.4). Encore une fois, les

données des fournisseurs ne sont pas précises et une mesure de la constante de raideur de chaque pointe est nécessaire.

Plusieurs méthodes permettent la mesure de la constante de raideur du levier des pointes AFM. Elles sont basées sur différentes techniques telles que la mesure des oscillations du levier induites par le bruit thermique [201, 202], la déformation du levier par un levier de constante de raideur connue [203], ou encore la mesure des fréquences de résonance des leviers avant et après adjonction d'une masse connue [204]. Nous avons utilisé la méthode Sader [205] basée sur la mesure de la fréquence de résonance et le facteur de qualité dans un fluide (air), et sur les dimensions du levier. Les dimensions du levier (largeur  $b$ , longueur  $L$ ) sont mesurées grâce aux observations MEB, et la fréquence de résonance  $\omega_f$  ainsi que le facteur de qualité des oscillations dans l'air  $Q_f$  peuvent être mesurés facilement grâce à l'AFM. La valeur de la constante de raideur est donnée par

$$k = 0.1906\rho_f b^2 L Q_f \Gamma_i(\omega_f) \omega_f^2 \quad (4.2)$$

où  $\rho_f$  est la densité du fluide (l'air, dans notre cas :  $\rho_f = 1.16$ ), et  $\Gamma_i(\omega_f)$  est la fonction hydrodynamique qui elle-même ne dépend que du nombre de Reynolds, fonction de la viscosité et densité du fluide et de la géométrie du levier.

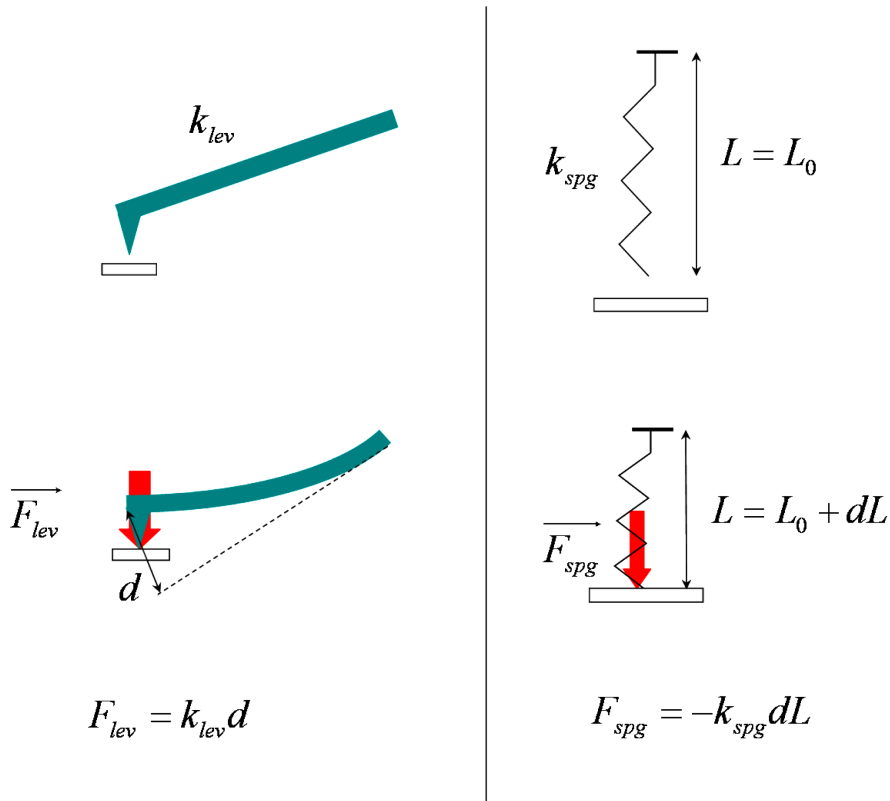


FIGURE 4.4 – Force induite par une pointe AFM de raideur  $k_{lev}$  en fonction de la déflexion de la poutre  $d$  et comparaison avec la force induite par un ressort de raideur  $k_{spg}$  en fonction de son élongation  $dL$

En conclusion, la microscopie à force atomique est une technique générique qui permet de multiples applications à l'échelle nano. De nombreuses techniques de mesure utilisant les

différents modes présentés ci-dessus ont été et sont encore développées. En mode contact, il est possible de faire de la topographie, de la nano manipulation, de la tribologie (indentation, friction), analyse de surface (rugosité et coefficient de frottement (LFM)), ainsi que de la caractérisation d'oxydes (Tunneling AFM (TUNA), claquages). En mode tapping, il est également possible de faire de la topographie et de l'analyse de composition chimique (élasticité, forces d'adhésion). Le mode non-contact permet de mesurer beaucoup de forces à longue distance telles que les forces électrostatiques (EFM), magnétiques (MFM), les potentiels de surface (Kelvin Force Microscopy (KFM)), etc.

Dans le cadre de ce travail, un microscope atomique sera utilisé pour déformer des nanofils uniques et ainsi caractériser leurs propriétés mécaniques ou piézoélectriques.

## 4.2 Caractérisation mécanique

Dans cette première partie, nous allons commencer par indiquer ce en quoi consiste la caractérisation mécanique des NF. Les grandeurs pertinentes telles que le module de Young et la contrainte de fracture seront définies et deux méthodes permettant de les mesurer seront présentées et discutées, après une brève présentation des principes de fonctionnement de l'AFM. Les résultats expérimentaux obtenus sur différents type de NF seront discutés. Enfin, le comportement mécanique du pied du fil sera étudié grâce à une adaptation de la méthode de mesure du module de Young.

### 4.2.1 Grandeurs caractéristiques et moyens de caractérisation

#### 4.2.1.1 Calcul du module de Young

Dans les dispositifs électromécaniques à NF, la récupération d'informations ou le pilotage de certaines fonctions peuvent être liés à la déformation de la nanostructure. Dans une optique de reproductibilité des mesures et de durabilité des dispositifs, l'intégrité des parties mobiles des dispositifs doit être assurée pendant le fonctionnement de ce dernier. En d'autres termes, la mise en œuvre du dispositif ne doit pas induire de modification des propriétés mécaniques du NF autres que celles envisagées par la « fatigue » du matériau. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés physiques du matériau afin de pouvoir l'utiliser dans les limites de ses capacités.

Comme l'indiquent les principes de base de la mécanique des milieux continus, l'application d'une force sur une structure induit une déformation de cette structure. Considérons un cylindre dont la section est de surface  $S$  et la longueur de référence  $L_0$ . Ce cylindre est contraint en traction par deux forces opposées de module  $F/2$  (figure 4.5). La contrainte  $\sigma$  est définie par  $\sigma = \frac{F}{S}$  (homogène à une pression) et la déformation  $\varepsilon$  induite par cette contrainte par  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$  (sans dimension) où  $\Delta L = L - L_0$ . A partir de ces deux grandeurs, il est possible de tracer une courbe qui montre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation. Le graphique de la figure 4.5 représente l'allure typique d'un diagramme contrainte/déformation. Dans la limite de déformation élastique, la déformation est linéaire, proportionnelle à la contrainte, et réversible ; il n'y a pas d'altération du matériau au niveau atomique et ce dernier retrouve son état initial en l'absence de sollicitation. Dans ce domaine de déformation élastique, la loi de Hooke définit le module de Young,  $E$  grâce à la relation suivante :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4.3)$$

Le module de Young  $E$  est une caractéristique du matériau et est homogène à une pression.

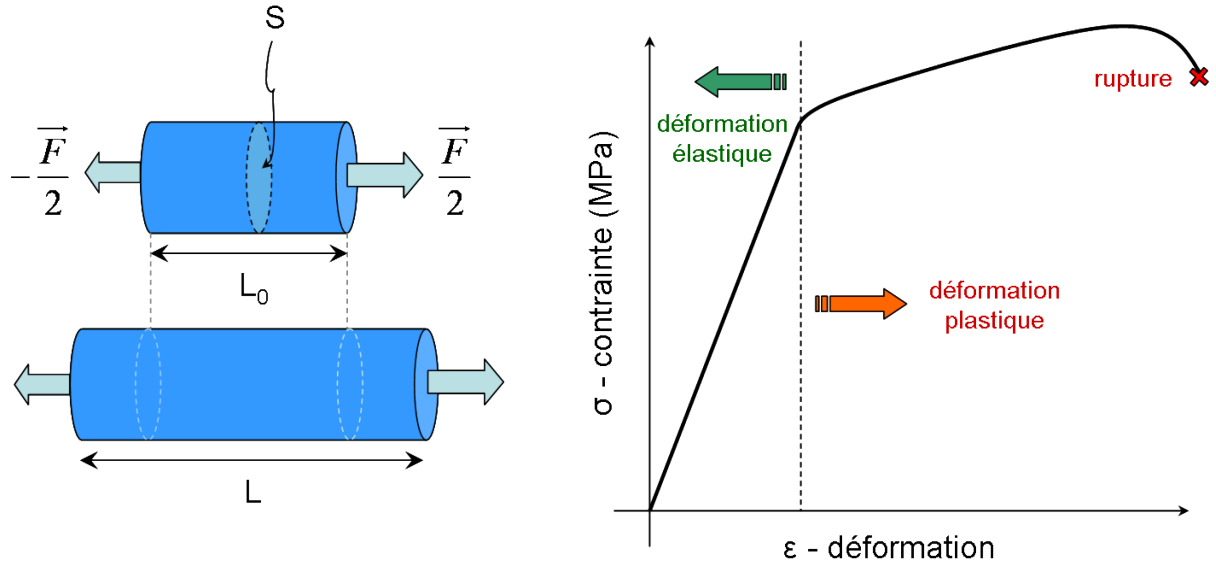


FIGURE 4.5 – Contrainte appliquée sur une portion de cylindre et diagramme contrainte/déformation typique pour un matériau quelconque. Nous rappelons que  $\sigma = \frac{F}{S}$  et  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ .

Pour les applications électromécaniques, le NF ne doit pas subir de déformation irréversible. Nous nous intéresserons donc à la caractérisation de ces déformations élastiques et dans cette optique, l'étude du module de Young est tout à fait pertinente.

Le module de Young comme il a été présenté précédemment n'est valable que pour des matériaux isotropes. Or, les matériaux tels que le Si, Ge, GaN, et ZnO présentent une phase solide cristalline donc anisotrope et leurs propriétés physiques, notamment le module de Young, dépendent de la direction cristalline considérée.

Pour un matériau anisotrope, la loi de Hooke est exprimée sous la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (4.4)$$

Où  $\sigma_{ij}$  est le tenseur de contrainte (rang 2),  $\epsilon_{kl}$  le tenseur de déformation (rang 2) et  $C_{ijkl}$  est un tenseur de rang 4, dit tenseur d'élasticité, dont les  $3^4 = 81$  composantes sont les modules d'élasticité. Si l'on prend en compte les symétries des tenseurs et du système cristallin auquel appartient le matériau considéré, de nombreuses composantes du tenseur d'élasticité sont nulles et l'équation 4.4 peut s'exprimer comme suit, pour un système cristallin cubique et en utilisant la notation de Voigt :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Les valeurs des modules d'élasticité permettent la résolution de cette équation matricielle selon les directions désirées et le calcul des valeurs du module de Young en fonction des directions cristallines. Les calculs de ces valeurs sont décrits plus précisément dans les références [206, 207].

Pour le Silicium par exemple, les valeurs du module de Young diffèrent significativement en fonction de la direction cristalline considérée [206] :

$$E_{111} = 187.8 \text{ GPa}, E_{110} = 160.9 \text{ GPa}, \text{ et } E_{100} = 130.1 \text{ GPa}$$

Pour déterminer expérimentalement le module de Young d'un NF dans sa direction de croissance, il faut avoir recours à la théorie d'Euler-Bernoulli ou théorie des poutres (*elastic bending theory* en anglais). Le calcul du module de Young appliqué à la poutre est développé par Timoshenko [208]. Le NF est assimilé à une poutre de section circulaire constante. On considèrera une déformation en flexion pure, c'est-à-dire sans cisaillement. Ainsi, les sections transversales (ensemble des plans perpendiculaire à la direction de croissance) restent planes, et sont à tout moment perpendiculaires aux fibres longitudinales de la structure. Ce postulat peut être illustré en s'appuyant sur la figure 4.6. Les segments [mm'] et [pp'] restent droits et perpendiculaires à la ligne (aa') dite « courbe neutre ». La longueur de cette courbe moyenne est inchangée lors de la déformation. Elle représente une surface parallèle à la direction de la poutre et perpendiculaire au plan du schéma où les fibres ne subissent pas de contrainte lors de la déformation. De part et d'autre de cette ligne neutre, les fibres [m'p'] subissent une tension et les fibres [mp] une compression.

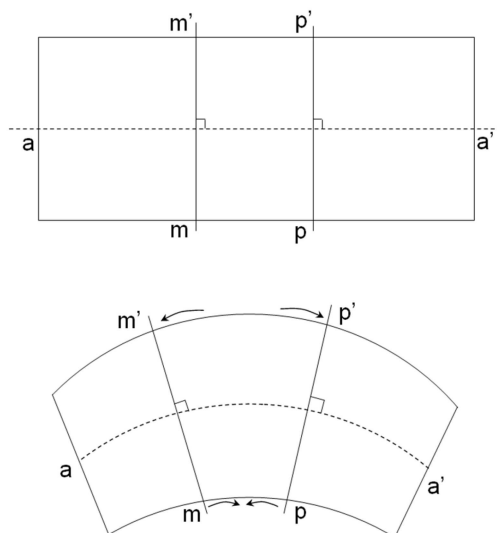


FIGURE 4.6 – Déformation en flexion pure d'une section de poutre

Le rayon de courbure de la poutre déformée par une force extérieure peut être décrit de deux façons différentes. La première fait intervenir des considérations purement géométriques, alors que la deuxième est basée sur l'égalité entre le couple interne sur une section de la poutre et le moment total appliqué par la force extérieure. Il vient alors :

$$R = \frac{d^2 u}{dx^2} \text{ et } R = \frac{M}{EI} \quad (4.6)$$

où  $R$  est le rayon de courbure,  $M$  le moment de la force  $F$  au point  $a$  considéré,  $I$ , le moment d'inertie et  $E$  le module de Young (figure 4.7). On obtient alors directement :

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{M}{EI} \quad (4.7)$$

Et puisque le moment au point d'abscisse  $x$  du NF vaut :

$$M = -F(a - x) \quad (4.8)$$

où  $a$  est l'abscisse du point d'application de la force  $F$  sur le NF. Il vient alors directement :

$$EI \frac{d^2 u}{dx^2} = -F(a - x) \quad (4.9)$$

Comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, les mesures AFM permettent la déformation du NF en appliquant une force grâce à la pointe. La donnée accessible est donc la déflexion du NF  $u$  en fonction de la force  $F$  appliquée au point d'abscisse  $x$  sur le fil. Il faut alors intégrer l'équation 4.9 deux fois pour obtenir une expression de  $u = f(F, x)$

$$EI \frac{du(F, x)}{dx} = -F(ax - \frac{x^2}{2} + C_0) \quad (4.10)$$

avec  $C_0$  = première constante d'intégration (sans dimension) ;

$$EIu(F, x) = -F(\frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{6} + C_0x + C_1) \quad (4.11)$$

avec  $C_1$  = deuxième constante d'intégration (m) ;

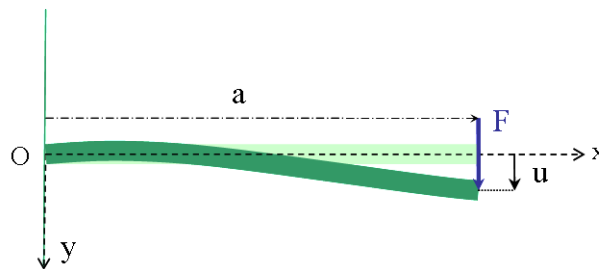


FIGURE 4.7 – Paramètres géométriques d'un NF déformé par un force  $F$  appliquée en un point distant d'une longueur  $a$  du pied et induisant une déflexion  $u$

On considère que le pied du fil est fixe, ce qui correspond au modèle de poutre « encastrée-libre ». Cela implique que la pente et le déplacement en  $x = 0$  sont nuls ce qui se traduit mathématiquement comme suit :

$$\left. \frac{du(F, x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \Rightarrow C_0 = 0 \quad (4.12)$$

Et

$$u(F, x)|_{x=0} = 0 \Rightarrow C_1 = 0 \quad (4.13)$$

On obtient alors :

$$u(F, x) = -\frac{F}{EI} \left( \frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right) \quad (4.14)$$

La force et la déflexion sont appliquées et mesurées au point d'abscisse  $a$ , l'équation 4.14 devient, pour  $x = a$  :

$$E = \frac{Fa^3}{3u(F, a)I} \quad (4.15)$$

$I$ , le moment d'inertie, dépend de la géométrie de la section de la poutre. Pour une section de forme circulaire (cylindre, NF),  $I = \frac{\pi r^4}{4}$  où  $r$  est le rayon du NF. Ainsi, la déflexion induite par une force appliquée en un point d'abscisse connue d'un NF de rayon connu peut permettre de déterminer le module de Young du fil dans sa direction de croissance.

#### 4.2.2 Méthodes de détermination du module de Young d'un nanofil unique (SP et G)

Nous avons pu voir qu'il est théoriquement possible de déterminer le module de Young d'un NF en appliquant en un point d'abscisse  $x_0$  une force connue, et en mesurant la déflexion induite du fil. Dans la pratique, il faut pouvoir à la fois mesurer la force appliquée, l'abscisse du point d'application et la déflexion du NF. Il faut également prendre en compte le fait que les déplacements mis en jeu dans ce genre de mesures sont très faibles ( $< 100$  nm) et qu'une mesure unique impliquerait une incertitude de mesure très importante. San Paulo et coll. [197] et Gordon et coll. [198] ont développé des méthodes permettant de déterminer le module de Young d'un NF unique grâce à plusieurs mesures en différents points du NF. Ces méthodes multipoints ont l'avantage de réduire considérablement l'erreur inhérente à une mesure mono point [198].

La première étape, commune à ces deux méthodes, est la caractérisation de la pointe comme décrit précédemment. Une fois les caractéristiques de la pointe déterminées, celle-ci est montée sur la tête AFM. Un système de céramiques piézoélectriques (*piezo*) permet le déplacement précis de la pointe dans le plan XY et selon l'axe Z. Une « courbe de force » est alors réalisée sur substrat dur afin de caractériser la déflexion de la pointe en fonction de la position des piézo. Pour cela, la pointe est approchée du substrat jusqu'au contact puis défléchie légèrement avant de déplacer les piézos dans le sens inverse pour décoller la pointe du substrat. On obtient ainsi une « courbe de force », tracé de la déflexion de la pointe  $d$  (nm), ou de la force appliquée par la pointe sur le substrat  $kd$  (nN), en fonction de la position des piézos (nm). La position zéro des piézos est fixée arbitrairement au point de contact pointe/substrat. La figure 4.8 résume les différentes étapes de la réalisation pratique d'une courbe de force. Cette courbe peut présenter des sauts de déflexion négative autour de la position zéro dus aux forces d'interaction (Van der Waals, ou forces d'adhérence) entre la pointe et le substrat. Dans la suite de ce chapitre, nous feront abstraction de ces sauts éventuels qui n'induisent pas d'erreur dans l'exploitation des mesures.

Cette étape de « calibration » de la déflexion de la pointe sur substrat indéformable en fonction du mouvement des piézos est nécessaire pour estimer la déflexion du NF. Dans un deuxième temps, pour chaque NF testé, plusieurs « courbes de force » sont réalisées en différents points du NF et la déflexion de la pointe en fonction du mouvement des piézos est mesurée en chaque point, du pied du fil à son extrémité, comme l'illustre la figure 4.9. Comme on peut le constater sur le graphique, la pente de chaque courbe diminue quand le point de contact de la pointe sur le NF s'éloigne du pied de celui-ci. En effet plus la force est appliquée loin du pied du fil, plus celui-ci se déforme facilement. Ce comportement est dû à la diminution de la constante de raideur de la section de NF considérée lorsque celle-ci augmente.

Ces mesures suffisent à déterminer le module de Young du nanofil, mais l'exploitation des

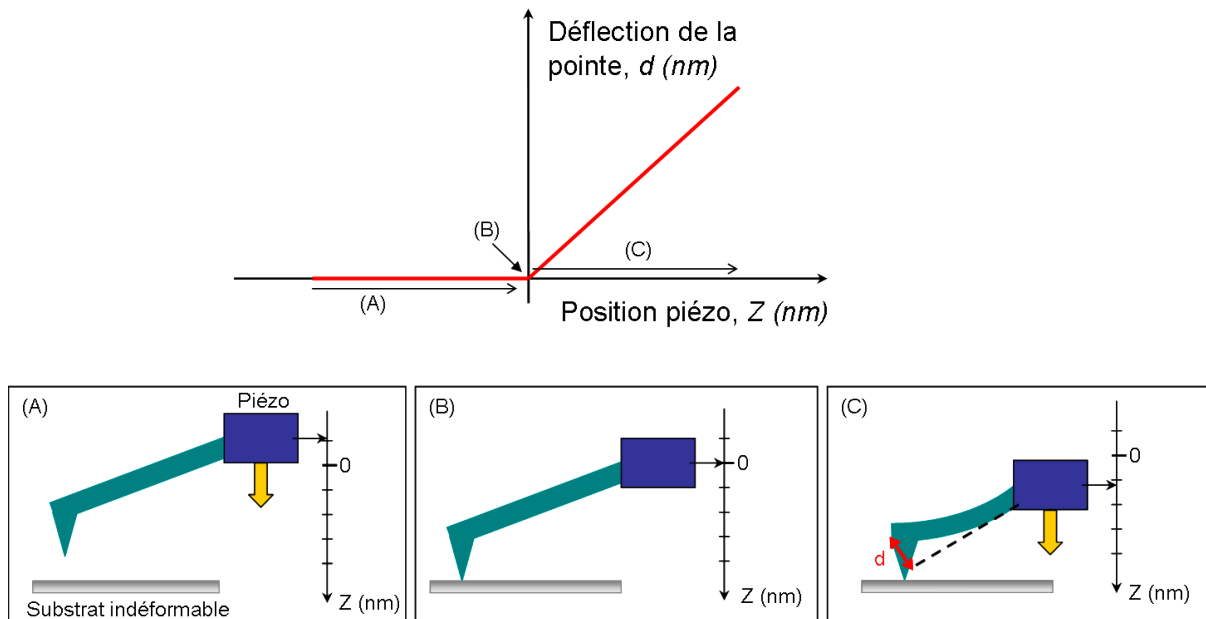


FIGURE 4.8 – Étapes de réalisation d’une « courbe de force » : (A) Approche de la pointe grâce aux mouvement selon  $Z > 0$  des piézos, (B) contact de la pointe avec le substrat indéformable, (C) déflexion linéaire du levier de la pointe en fonction de  $Z$ .

données diffère selon la méthode utilisée.

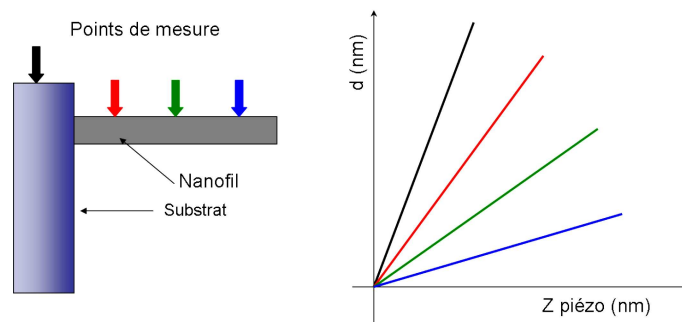


FIGURE 4.9 – « Courbes de force » réalisées en différents points du NF

#### 4.2.2.1 Méthode de San Paulo

La déflexion d’un NF seul ( $\delta_{NF_x}$ ) est calculée en soustrayant à la déflexion de la pointe sur substrat indéformable ( $\delta_{sub}$ ), la déflexion de la pointe mesurée au point  $x$  considéré ( $\delta_{pointe_x}$ ).

$$\delta_{NF_x} = \delta_{sub} - \delta_{pointe_x} \quad (4.16)$$

La force exercée sur le NF déduite de la déflexion de la pointe au point  $x$  est ensuite tracée en fonction de la déflexion du fil seul,  $\delta_{NF_x}$ , on obtient alors les droites :

$$F_x = C_x \delta_{NF_x} \quad (4.17)$$



où  $C_x$  est le coefficient directeur de la droite correspondant au point  $x$  considéré. La force exercée par la pointe sur le fil est strictement égale et opposée à la force de résistance exercée par le fil sur la pointe AFM. Selon la loi de Hooke, la force exercée est égale au déplacement du NF multiplié par sa constante de raideur. Le coefficient directeur  $C_x$  est alors égal à la constante de raideur de la section de fil comprise entre le pied et le point  $x$  considéré,  $k_x$ . Les constantes de raideur pour chaque point du fil sont ainsi déduites des mesures de déflexion.

San Paulo exprime ensuite la constante de raideur au point  $x$  à partir de l'expression de la déflexion du NF au point  $x$ , fonction de la force  $F$  appliquée (équation 4.14) et de la loi de Hooke (équation 4.4) :

$$\frac{F}{u(F, x)} = k_x = -\frac{3EI}{x^3} \quad (4.18)$$

Et enfin, le module de Young est donné par :

$$E = \frac{k_x x^3}{3I} \quad (4.19)$$

Ainsi, il est possible de déduire en chaque point de mesure le produit  $EI$  et de réduire les erreurs de mesure en faisant la moyenne sur les valeurs de  $EI$  en chaque point. Le module de Young est déduit de la moyenne du produit  $EI$ , le moment d'inertie  $I$  étant connu.

#### 4.2.2.2 Méthode de Gordon

Pour le calcul de la déflexion du NF seul, Gordon utilise un système de deux ressorts couplés (i.e. pointe + NF) dont la constante de raideur apparente au point  $x$   $k_{obs_x}$  s'exprime comme suit :

$$1/k_{obs_x} = 1/k_x + 1/k_p \quad (4.20)$$

où  $k_x$  et  $k_p$  sont respectivement les constantes de raideur du NF mesurée au point  $x$  et du levier de la pointe. Or, le coefficient directeur de la courbe de force (force appliquée en fonction des déplacements du piézo) réalisée au point  $x$  correspond à la constante de raideur apparente,  $k_{obs_x}$ , du système de ressorts couplés. La constante de raideur du NF seul peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$k_x = k_p \frac{k_{obs_x}}{k_p - k_{obs_x}} \quad (4.21)$$

Les constantes de raideur du NF aux différents points de mesure sont calculées de cette façon. Bien que cette méthode de calcul de  $k_x$  apparaisse différente de celle de San Paulo, elle lui est strictement identique d'un point de vue théorique. Ensuite, Gordon exprime la constante de raideur en fonction du module de Young de la même façon que San Paulo (equation 4.18). Les deux méthodes divergent en revanche dans le traitement de ces données pour le calcul du module de Young du NF.

Gordon linéarise l'équation 4.18 en fonction de  $x$  :

$$\left(\frac{1}{k_x}\right)^{1/3} = \left(\frac{4}{3\pi r^4 E}\right)^{1/3} x \quad (4.22)$$

Les différents  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  sont ensuite reportés en fonction de  $x$  et le coefficient directeur de la droite ainsi tracée permet l'extraction du module de Young du NF :  $E$ . D'après Gordon, cette méthode permet de s'assurer que la valeur de  $E$  est bien unique sur toute la longueur du fil (variation linéaire des  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  avec  $x$ ), et que le pied du fil ne s'incline pas pendant la déformation du fil ce qui produirait une ordonnée à l'origine non nulle de la droite  $(\frac{1}{k_x})^{1/3} = f(x)$ .

### 4.2.3 Résultats expérimentaux

Nous avons appliqué les méthodes précédemment décrites pour la mesure du module de Young de NF de Si et de GaN en fonction de leurs diamètres. Nous allons décrire plus précisément le protocole expérimental utilisé avant de discuter les avantages et inconvénients des méthodes San Paulo et Gordon dans le cadre particulier de nos mesures. Enfin, les résultats de nos mesures seront présentés et commentés.

#### 4.2.3.1 Protocole expérimental

Pour la caractérisation mécanique par AFM de NF *as grown*, il est impératif que ces derniers soient perpendiculaires au substrat. En effet, la force doit être appliquée perpendiculairement à l'axe du NF et les distance des points d'application au pied du fil doivent être connues précisément. La figure 4.10 résume les principales étapes du protocole de caractérisation d'un NF

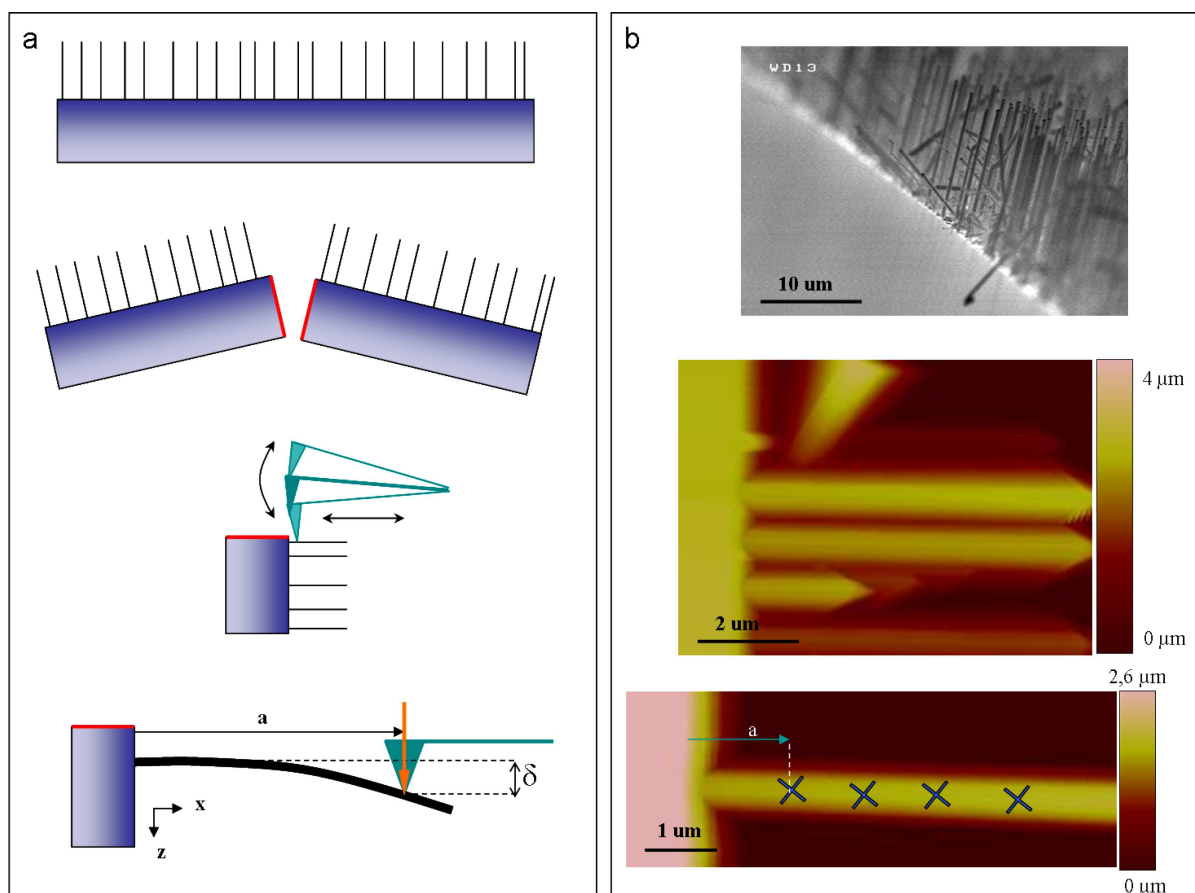


FIGURE 4.10 – a) Principales étapes de caractérisation mécanique d'un NF unique. b) images MEB et AFM en *tapping mode* du rebord de l'échantillon de NF et représentation des points de mesures sur une image AFM d'un NF.

unique. L'échantillon de NF est d'abord découpé afin d'obtenir une interface propre présentant des NF proches de rebord de l'échantillon. Il est ensuite positionné sur la tranche et un scan AFM en *mode tapping* est réalisée afin de localiser le rebord de l'échantillon et les nanostructures. La nanofils à caractériser est alors choisi. Plusieurs scans du NF à caractériser, plus lents et à plus haute résolution, sont ensuite réalisés afin de stabiliser les piézos X, Y, et Z et d'obtenir une

image définie permettant des mesures précises des distances. Les oscillations de la pointe sont ensuite stoppées et les courbes de force sont réalisées en différents points du NF. La figure 4.11 montre les courbes de force obtenues en différents points d'un NF de Si de 200 nm de rayon. La déflexion de la pointe est tracée en fonction de la position des piézos en Z. La pointe ayant été préalablement caractérisée, il suffit de multiplier la déflexion par la constante de raideur pour obtenir la force appliquée. L'exploitation de ces données selon la méthode San Paulo nécessite de

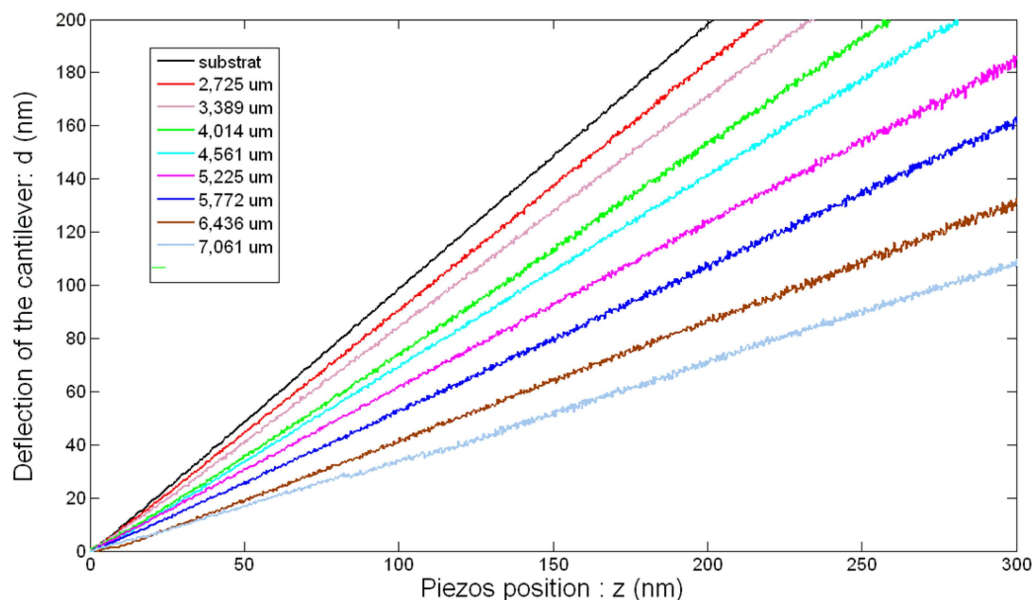


FIGURE 4.11 – déflexion de la poutre en fonction de la position Z des piézos en différents points de mesures dont la distance au pied du fil est reportée en  $\mu\text{m}$ . Le nanofil caractérisé est un nanofil de Si de 200 nm de rayon.

retrancher la déflexion de la pointe en chaque point à celle mesurée sur le substrat indéformable. La force appliquée en fonction de la déflexion du NF (figure 4.12) permet ainsi d'obtenir les valeurs de  $k$  en chaque point.

Ces valeurs de  $k$  sont obtenues directement des courbes  $F(Z_{\text{piezos}})$  selon la méthode Gordon. Ces deux approches conduisent aux mêmes résultats à condition de travailler sur les régressions linéaires des droites obtenues plutôt que sur les données brutes qui, par addition des bruits de mesure, conduisent à des valeurs de  $k$  fort différentes.

Il est nécessaire de connaître le diamètre du NF afin de calculer le moment d'inertie et le module de Young. Il est évalué à partir du profil AFM du NF et d'une application LabView développée par M. Gordon. Cette application permet de simuler un profil AFM à partir des caractéristiques géométriques de la pointe et de faire correspondre le profil expérimental avec le profil simulé grâce à la variation du diamètre du NF.

Pour ce NF Si de 200 nm de rayon, le traitement des données grâce à la méthode San Paulo conduit à une valeur du produit  $EI$  de  $2.65e - 16$ , et un écart type de 6.28% ce qui est une valeur proche de celle rapportée par San Paulo (8%). Le module de Young déduit de cette valeur du produit  $EI$  vaut  $E_{SP} = 211.4 \text{ GPa}$ .

Le traitement par la méthode Gordon nécessite de reporter les valeurs de  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  en fonc-

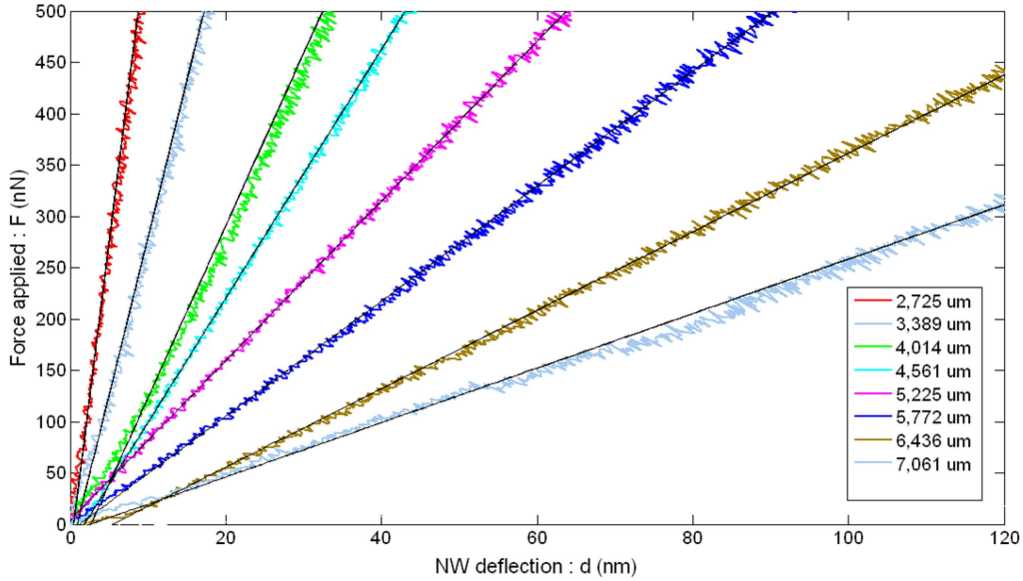


FIGURE 4.12 – Force appliquée (extraite de la déflexion de la poutre) en fonction de la déflexion du NF aux différents points de mesure. Le coefficient directeur de chaque droite correspond à la constante de raideur du NF en chaque point.

tion des position des points de mesure (figure 4.13). On constate que les  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  augmentent linéairement avec  $x$  ce qui indique une valeur unique de  $E$  et un comportement élastique du NF. Le module de Young déduit du coefficient directeur de cette droite vaut :  $E_G = 228.8 \text{ GPa}$ .

Ces deux résultats sont supérieurs à la valeur théorique du module de Young pour le silicium massif dans la direction  $\langle 111 \rangle$  :  $E_{th} = 187.8 \text{ GPa}$ . La relative uniformité des résultats obtenus par ces deux méthodes n'est pas constante et dépend, comme nous allons le voir, de la l'estimation des positions de mesure sur le NF.

#### 4.2.3.2 Indicateur de fiabilité des mesures - Comparaison des méthodes San Paulo et Gordon

Les principales incertitudes intervenant dans le calcul du module de Young ont plusieurs origines. Certaines erreurs vont affecter également les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul. Par exemple, les erreurs sur le calcul de la constante de raideur du levier de la pointe vont affecter les constantes de raideur du NF seul, quelle que soit la méthode de calcul utilisée ; les deux étant équivalentes. De même, l'erreur sur la détermination du rayon du NF affectera identiquement les résultats, quelle que soit la méthode utilisée.

En revanche, les erreurs d'estimation des positions de mesure ont une incidence différente sur les résultats en fonction de la méthode utilisée, ce qui est inhérent aux modes d'analyses des données. On peut distinguer deux types d'erreurs sur l'estimation des positions  $x_i$  comme le montre la figure 4.14. On considère la distance relative des points les uns par rapport aux autres ( $d_{rel}$ ), la distance moyenne des points par rapport au pied ( $d_m$ ), et les erreurs associées ( $\delta_{rel}$  et  $\delta_m$ ). Cette distinction vient de l'estimation pratique des positions de mesure. La position absolue de chaque point de mesure est connue précisément grâce au logiciel AFM qui en fournit les coordonnées ( $x$  ;  $y$ ). Il faut néanmoins que le système soit stabilisé pour éviter une éventuelle

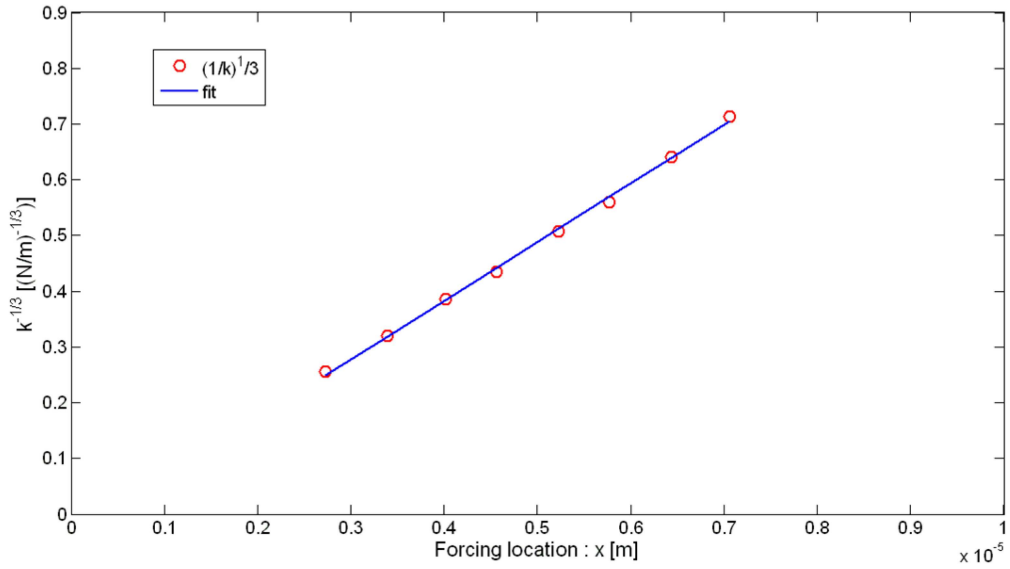


FIGURE 4.13 – Tracé des  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  en fonction de la distance du point de mesure au pied du NF. La détermination du coefficient directeur de la droite permet le calcul de  $E$ .

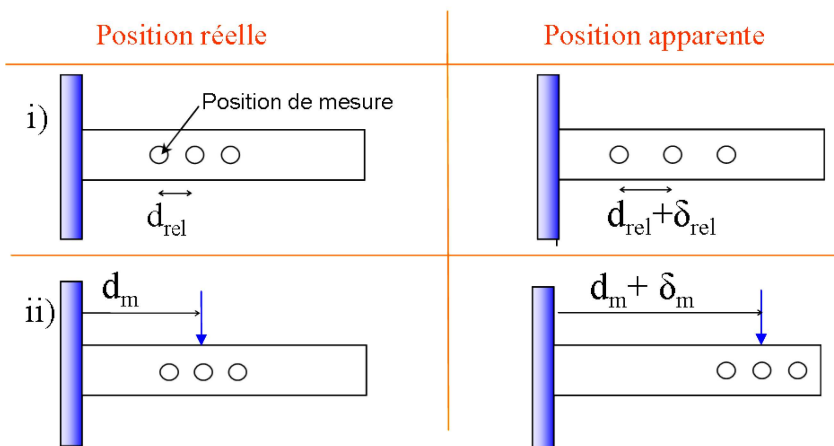


FIGURE 4.14 – Deux types d’erreurs possibles dans la détermination des positions de mesure : une erreur d’estimation relative (i) et une erreur d’estimation globale (ii).

dérive des piézos par rapport à l'image AFM sur laquelle sont basées les mesures. Cette condition est remplie grâce à plusieurs scans lents et hautement définis de la zone d'intérêt. De cette manière les positions relatives des points de mesure sont précisément connues. Les distances des points par rapport au pied sont en revanche soumises à une erreur de mesure bien supérieure. En effet, elles nécessitent de connaître précisément la position du pied du NF. Lors du scan AFM, cette position n'est pas accessible à cause de la géométrie de la pointe. Comme on peut le voir sur la figure 4.15, la forme de la pointe implique une distance cachée qui dépend de la distance qui sépare le NF du rebord de l'échantillon selon l'axe Z, distance difficile à estimer. Il est possible d'évaluer cette distance en considérant que l'échantillon est parfaitement vertical, que le rebord de l'échantillon est un angle droit, et qu'aucune structure ni aucun dépôt non catalysé ne sont présents au niveau du rebord. Les distances des points de mesure au pied du fil peuvent ainsi être estimées mais avec une erreur potentielle importante. L'erreur de mesure  $\delta_{rel}$  est donc considérée comme négligeable et  $\delta_m$  potentiellement importante, sans pour autant qu'il soit possible de l'estimer.

Pour estimer l'influence de  $\delta_m$  sur les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul, nous

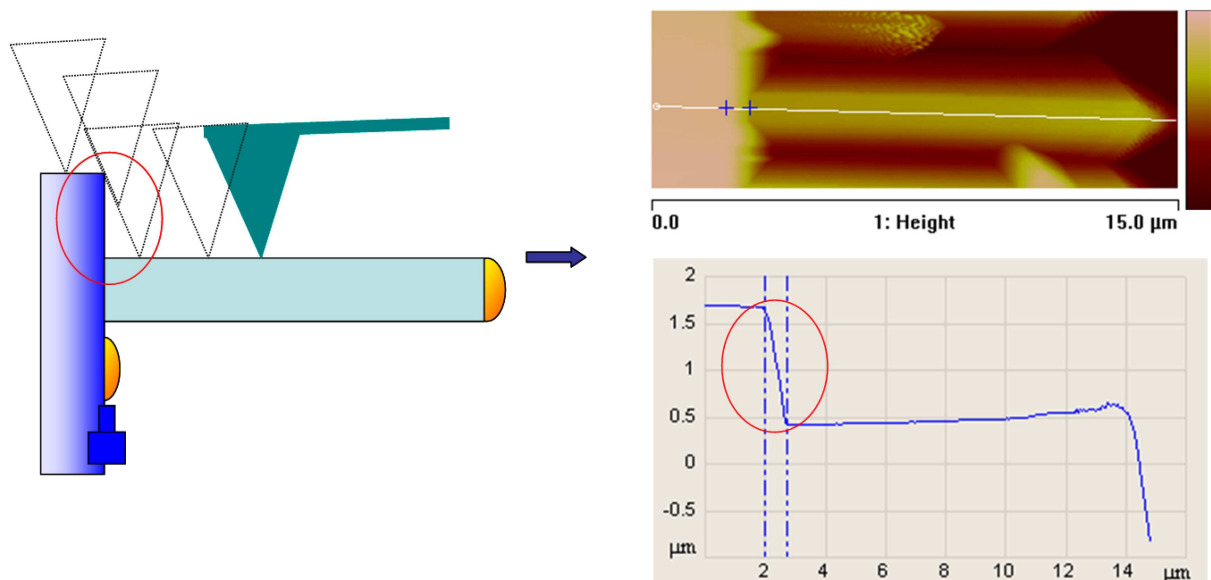


FIGURE 4.15 – Illustration de l'origine de la distance cachée lors d'un scan AFM

avons simulé l'introduction d'erreurs par modification des points de mesures pour un ensemble de données théoriques.

Les constantes de raideur théoriques d'un NF de Si  $\langle 111 \rangle$  de 200 nm de rayon sont calculées à différentes distances ( $x$ ) du pied du NF. Une erreur  $\delta_m$  est ensuite ajoutée à ces distances et le module de Young est calculé grâce aux méthodes San Paulo et Gordon à partir de ces positions de mesures erronées.

En utilisant la méthode San Paulo pour  $\delta_m = 100 \text{ nm}$ , l'écart type de la série de  $EI$  vaut 7.3% et le module de Young calculé est supérieur de 13.8% au module de Young théorique (i.e. 215 GPa au lieu de 189 GPa). Pour  $\delta_m = -100 \text{ nm}$ , l'écart type de la série de  $EI$  vaut 7.5% et le module de Young calculé est inférieur de 12.2% au module de Young théorique (i.e. 166 GPa au lieu de 189 GPa).

Les résultats de la méthode San Paulo varient lorsqu'une erreur  $\delta_m$  est introduite dans les positions des points de mesure. Ceci est dû au fait que, pour cette méthode, une moyenne est réalisée sur l'ensemble des  $EI$  déduits à partir des  $k_x$  et  $x$ . Si l'ensemble des points est décalé

d'une même valeur  $\delta_m$ , les valeurs du produit  $EI$  déduites de chaque point de mesure sont affectées, et par conséquent, la valeur du module de Young est affectée. Les écarts type importants sur la série de produit  $EI$  permette ainsi de détecter des erreurs d'estimation du type  $\delta_m$ . Nous avons pu également constater que la dilatation ou la compression des distances relatives des points de mesures (introduction de  $\delta_{rel}$ ), affectent de la même façon l'écart type et le module de Young.

La méthode Gordon de calcul du module de Young étant basée sur la détermination du coefficient directeur  $C_{dir}$  de la droite  $(\frac{1}{k_x})^{1/3} = C_{dir}x$ , les résultats obtenus ne sont pas affectés par une translation  $\delta_m$  de la totalité des points de mesure qui conserve le coefficient directeur. En revanche, la droite n'interceptera plus l'origine lors de l'introduction d'une erreur  $\delta_m$ . Si des erreurs de type  $\delta_{rel}$  sont introduites, non seulement la droite  $(\frac{1}{k_x})^{1/3} = C_{dir}x$  n'interceptera plus l'origine mais la valeur du module de Young déduite en sera affectée.

Ainsi, si la droite  $(\frac{1}{k_x})^{1/3} = C_{dir}x$  n'intercepte pas l'origine, plusieurs hypothèses sont possibles :

- le pied du fil n'est pas parfaitement encastré (non envisagé à ce stade) ;
- erreur type  $\delta_{rel}$  ;
- erreur type  $\delta_m$ .

Les erreurs  $\delta_{rel}$  sont peu importantes et peuvent être évaluées qualitativement par un éloignement aléatoire des  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  par rapport à la régression linéaire, en plus de l'ordonnée à l'origine non nulle. Les erreurs de type  $\delta_m$  sont identifiées grâce à l'ordonnée à l'origine non nulle en s'assurant que la variation des  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  en fonction de  $x$  est bien linéaire.

Si le coefficient directeur  $C_{dir}$  n'évolue pas avec  $\delta_m$ , cela signifie qu'il est égal au  $C_{dir}$  réel pour  $\delta_m = 0$ . Ainsi, par la méthode Gordon, c'est l'évolution relative du comportement mécanique du fil sur plusieurs points séparés par des distances connues qui permet d'évaluer le module de Young et non comme pour la méthode San Paulo, une moyenne sur le comportement mécanique absolu mesuré en différents points.

La méthode graphique Gordon permet ainsi de lisser les erreurs dues à la distance cachée et d'obtenir une valeur du module de Young du NF fiable.

En conclusion, on ne peut comparer les méthodes autrement que par l'introduction d'erreurs, et aucune de ces deux méthodes n'est mieux que l'autre a priori. Il faut savoir estimer les erreurs introduites par la méthode de mesure presque au « cas par cas ». Le plus couramment, l'erreur réside très majoritairement dans l'estimation de la distance des points par rapport à la base du nanofil à cause de la distance cachée. On peut donc penser que la méthode Gordon est plus appropriée au calcul de  $E$  dans notre cas. Les deux méthodes comportent néanmoins des indicateurs de fiabilités des mesures qui permettent d'estimer les erreurs :

- méthode San paulo : l'écart type de la série des  $EI$  augmente considérablement avec les erreurs (qu'elles soient de type  $\delta_m$  ou  $\delta_{rel}$ ) ;
- méthode Gordon : le tracé des  $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$  en fonction des  $x$  doit être une droite passant par l'origine (indication de la flexion pure, déformation élastique). Si ça n'est pas le cas, il se peut que la déformation ne soit pas élastique mais il s'agit plus probablement d'erreurs d'estimation de la position des points.

### 4.2.3.3 Résultats

#### Nanofils de Si

Grâce à ces méthodes, plusieurs types de NF ont été caractérisés en fonction de leurs diamètres. Premièrement, quelques mesures sur NF de Si ont été réalisées afin de comparer nos résultats avec la littérature et de valider notre protocole expérimental. Les NF ont été synthétisés par

le procédé VLS sur substrat de Si(111). Les NF présentent des diamètres proches de 400 nm et une longueur de 12  $\mu\text{m}$ . Les modules de Young mesurés, ainsi que quelques valeurs typiques mesurées par Gordon [198], sont reportés en fonction de leurs diamètres sur la figure 4.16. Nous constatons que pour les diamètres accessibles sur nos échantillons de NF, les valeurs de

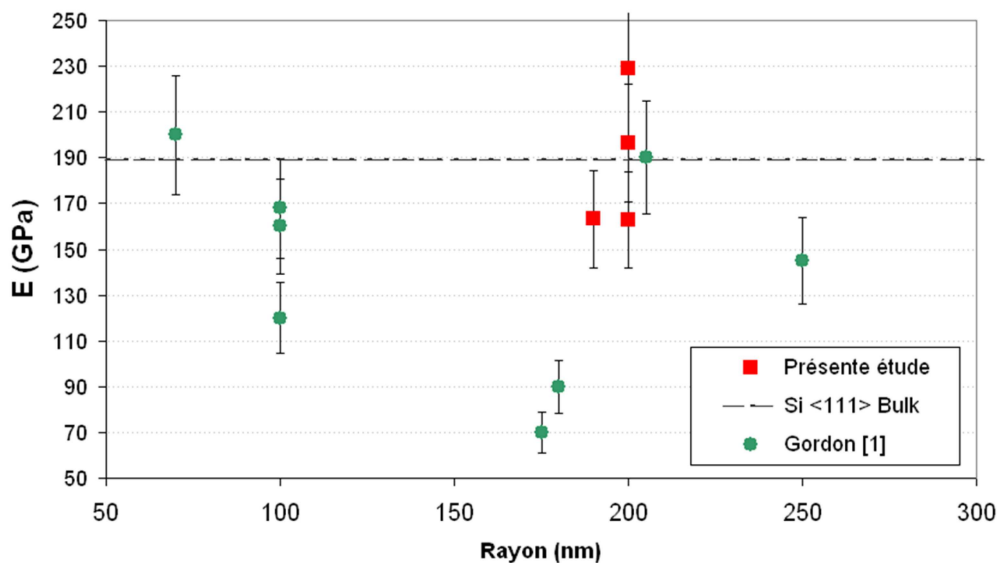


FIGURE 4.16 – Module de Young de NF de Si en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young théorique du Si  $\langle 111 \rangle$ . La barre d’erreur est estimée grâce à la relation suivante :  $\Delta E/E = 3|\Delta a/a| + 4|\Delta r/r|$  où E est le module de Young, a, la distance de mesure et r le rayon du NF.

modules de Young sont comparables entre elles et avec le module de Young théorique du Si  $\langle 111 \rangle$ . Gordon observe que le module des NF qu’il a caractérisé semble augmenter lorsque leurs diamètres diminuent et qu’il atteint une valeur limite proche de la valeur théorique pour  $r=50\text{-}100\text{nm}$  ou bien  $400\text{ nm}$  selon les échantillons testés. San Paulo a mesuré un module de Young de  $186\text{ GPa}$  sur un NF de diamètre compris entre  $120\text{ et }190\text{ nm}$  et déclare avoir obtenu des résultats comparables sur des fils de diamètres compris entre  $60\text{ et }200\text{ nm}$  et de longueurs comprises entre  $8\text{ et }12\text{ }\mu\text{m}$ .

La littérature sur la caractérisation de NF de Si est assez foisonnante et présente des résultats parfois incohérents comme le remarquent Zhu et coll. [190]. En effet, certaines études rapportent une diminution du module de Young bien au dessous de la valeur théorique et d’autres une augmentation jusqu’à la limite théorique pour de faibles diamètres. La réduction du module de Young pour de faibles diamètres est attribuée à l’influence croissante des effets de surface tels que les liaisons pendantes et relaxations de surface lorsque le diamètre décroît [209, 210]. D’après Zhu et coll. [190], l’état de surface peut également être modifié par la présence d’une fine couche d’oxyde. L’augmentation du module de Young pour de faibles diamètres n’est jamais interprétée fondamentalement.

### Nanofils de GaN

Dans un deuxième temps, des NF de GaN<sup>1</sup> ont été caractérisés mécaniquement. La figure

1. NF synthétisés par R. Köster, et J. Eymery, CEA/INAC Grenoble [211]



4.17 présente des vues à 45° et en coupe des NF caractérisés. Ces NF sont synthétisés sans catalyseur sur un substrat de saphir recouvert d'une fine couche de  $SiN_x$  par MOVPE. Les NF de GaN présentent une structure hexagonale de type Wurtzite et croissent selon l'axe C [0001]. Leurs rayons sont compris entre 50 et 750 nm et la longueur du tapis de fils est de 6  $\mu m$ . Nous

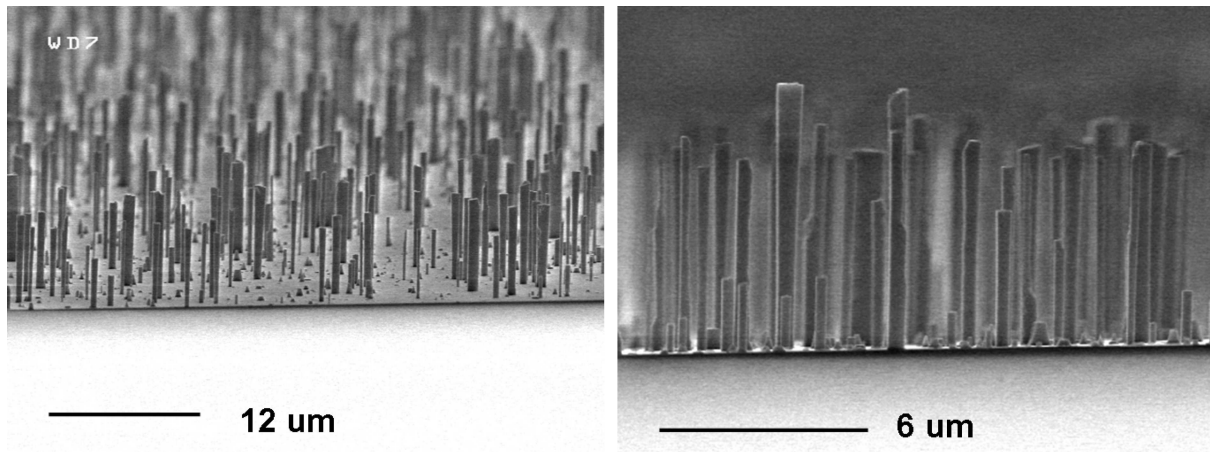


FIGURE 4.17 – Vues MEB des NF de GaN caractérisés mécaniquement (R. Köster, J. Eymery, CEA/INAC Grenoble)

avons reporté sur la figure 4.18 les modules de Young mesurés sur les NF en fonction de leurs rayons. Les constantes de raideur des NF de rayon supérieur à 300 nm ne permettent pas de déformations suffisantes pour un calcul précis du module de Young. Nous nous sommes donc limités à la caractérisation de NF de rayon inférieur à 300 nm. La droite pointillée représente la valeur du module de Young mesuré sur substrat de GaN [0001] :  $E_{GaN_{sub}} \approx 290 \text{ GPa}$  [212, 213]. Malgré une certaine dispersion des résultats, on observe une diminution du module de Young lorsque le rayon des NF caractérisés augmente. Le module de Young des NF dont le rayon est compris entre 300 et 200 nm est compris entre 50 et 200 GPa. Pour des rayons inférieurs, le module de Young augmente jusqu'à atteindre et dépasser  $E_{GaN_{sub}}$ .

Une étude de la synthèse des NF de GaN que nous avons caractérisés a été réalisée par Köster et coll. [211]. Certaines de leurs observations peuvent permettre d'interpréter l'évolution du module de Young des NF de GaN en fonction de leurs diamètres. La diminution du module de Young lorsque le diamètre des fils augmente peut s'expliquer par une diminution des défauts lorsque le diamètre des NF diminue. Lors de la synthèse des NF, le diamètre des fils augmente et leur qualité cristalline diminue lorsque le temps de nucléation augmente. La mauvaise qualité cristalline des fils de gros diamètre pourrait affecter leurs propriétés mécaniques et diminuer le module de Young en facilitant les glissements de plans cristallins au niveau des défauts. On observe également sur les vues MEB de la figure 4.17 ou de l'étude de Köster et coll. que la section des NF peut varier d'un NF à l'autre ce qui peut expliquer la forte dispersion de nos résultats. De plus, les NF ne présentent pas une section régulière lorsque le temps de nucléation et donc le diamètre augmentent. Le calcul du module de Young nécessitant de considérer des sections de NF régulières, une erreur importante peut être introduite lorsque le diamètre apparent est bien supérieur aux dimensions réelles du NF.

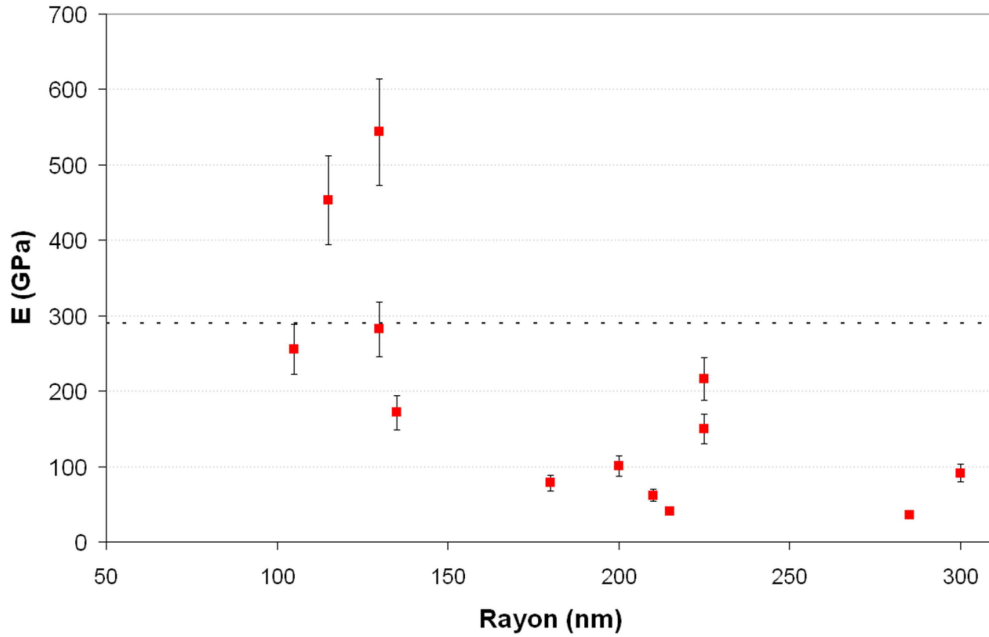


FIGURE 4.18 – Module de Young de NF de GaN en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young du GaN massif dans la direction [0001] d'après [212, 213].

### Nanofils de ZnO

Des NF de ZnO ont également été caractérisés<sup>2</sup>. Ces NF ont été synthétisés sur substrat de saphir sans catalyseur. Ils croissent selon l'axe C [0001], font 5  $\mu\text{m}$  de long et leurs rayons sont compris entre 55 et 75 nm. La figure 4.19 représente les vues MEB de ces NF. Nous avons

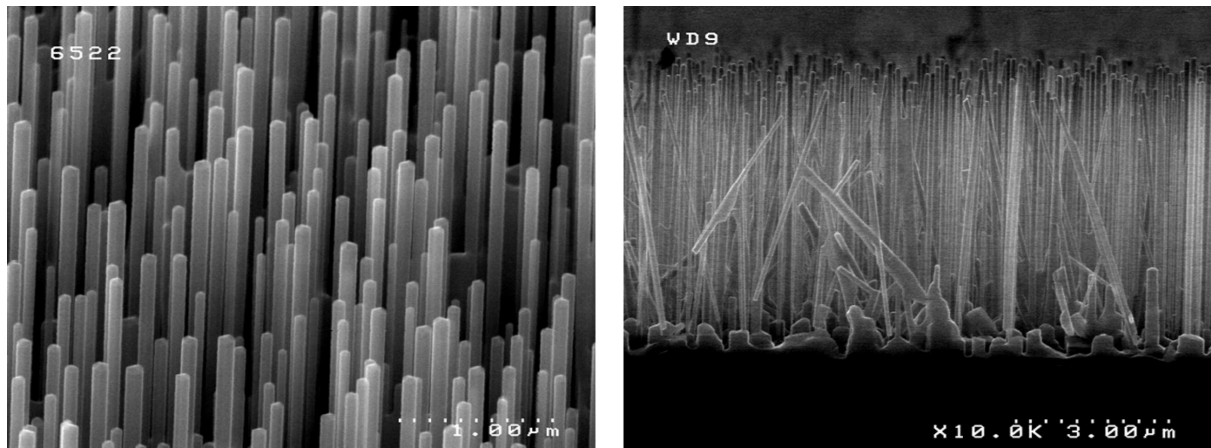


FIGURE 4.19 – Vues MEB des NF de ZnO caractérisés mécaniquement (R. Thierry, P. Ferret, CEA/LETI/DOPT Grenoble)

également reporté les modules de Young des NF caractérisés en fonction de leurs rayons sur la figure 4.20. Les droites pointillées représentent le module de Young d'un substrat de ZnO selon l'axe C [0001] :  $E_{ZnO_{sub}} = 143 \text{ GPa}$  [214]. Encore une fois, les résultats sont très dispersés mais il semblerait que le module de Young des NF de ZnO augmente lorsque leur rayon diminue.

2. NF synthétisés par R. Thierry, et P. Ferret, CEA/LETI/DOPT Grenoble

Proche du  $E_{ZnO_{sub}}$  pour des rayons compris entre 75 à 65 nm, le module de Young des NF augmente jusqu'à 600 GPa pour  $r = 60$  nm. Le domaine de rayons accessibles est cependant bien moindre que pour les NF de Si ou de GaN.

L'étude du module de Young des NF de ZnO a apporté des résultats très dispersés. Le fait que les diamètres des NF caractérisés soient plus faibles peut avoir plusieurs conséquences. En effet la mise en œuvre de la méthode AFM devient compliquée lorsque la dimension des fils diminue. Les diamètres sont beaucoup plus difficiles à estimer, les déformations potentiellement très importantes, et les NF contraints sont moins stables sous la pointe AFM ce qui a pour conséquence d'augmenter la dispersion des résultats.

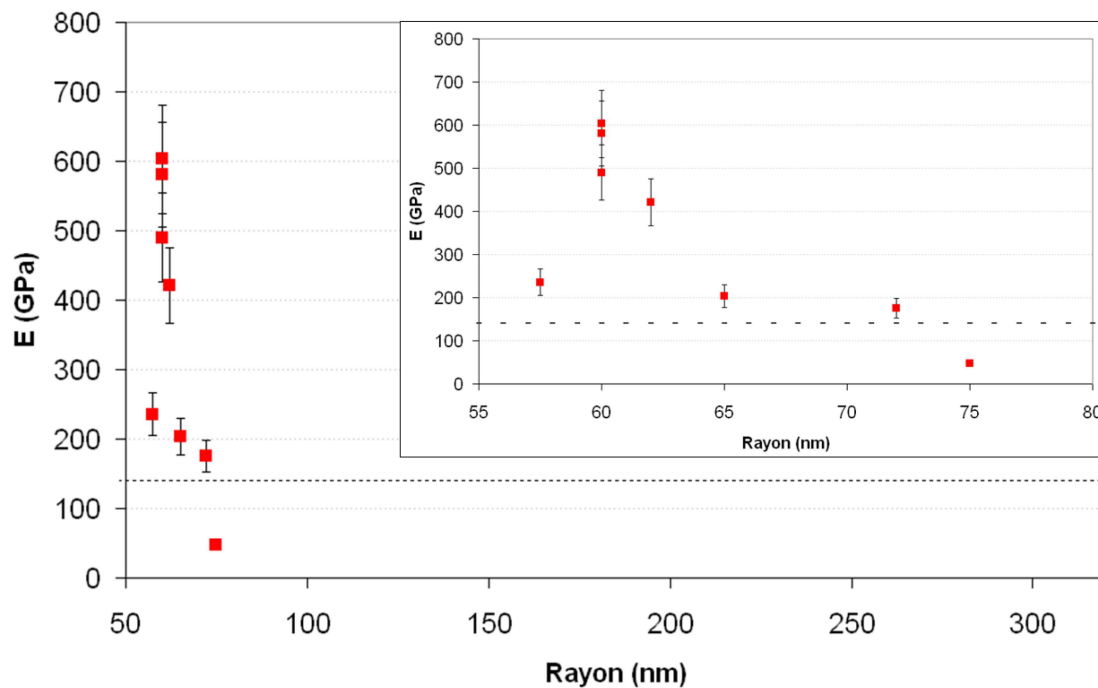


FIGURE 4.20 – Module de Young de NF de ZnO en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young théorique du ZnO dans la direction [0001] d'après la référence [214]

## Discussion

Quelques études sur la caractérisation mécanique de NF de GaN et ZnO existent dans la littérature. La plupart d'entre elles sont basées sur la déformation par AFM d'un NF posé sur une tranchée. Ni et coll. [192] ont caractérisé des NF de GaN [0001] et ont mesuré des modules de Young entre 33 et 62 GPa indépendamment du diamètre des NF. Ces résultats, bien inférieurs aux valeurs théoriques du module de Young, sont attribués à des erreurs d'estimation du diamètre et de la taille des sections suspendues des NF, ou à l'augmentation du rapport surface/volume du matériau, et donc à l'importance des effets de surface à ces échelles par rapport au comportement volumique du matériau. Chen et coll. [193] observent également une forte dispersion des résultats ainsi qu'une augmentation du module de Young lorsque le diamètre de NF diminue. La dispersion des résultats est attribuée à la difficulté d'estimer l'uniformité de diamètre et de forme d'un NF ainsi qu'aux incertitudes des conditions de mesures utilisées.

L'augmentation du module de Young des NF lorsque le diamètre diminue peut, selon Chen, être expliquée par une évolution de la forme des NF qui ne seraient plus hexagonaux mais circulaires pour des petits diamètres. L'erreur ainsi commise aurait pour conséquence d'augmenter le module de Young des fils de petits diamètres.

Chen et coll [215] ont étudié les modules de Young de NF de ZnO entre 17 et 550 nm de diamètre par la méthode de résonance induite par champ électrique. Ils ont observé que le module de Young est peu dépendant du diamètre au dessus de 120 nm, et qu'il augmente subitement lorsque le diamètre diminue pour des diamètres inférieurs à 120 nm. Selon lui, les effets de surface deviennent importants lorsque le diamètre réduit à cause de l'augmentation du rapport surface/volume. Chen explique que les surface des NF de ZnO subissent des relaxations caractérisées par la contraction des liaisons des dimères Zn-O à la surface ou proche de celle-ci. Cela a pour effet d'augmenter l'énergie de liaisons interatomique des couches périphériques du NF. Ce dernier peut alors être vu comme une hétérostructure core-shell dont le noyau a un module d'Young égal à celui du bulk et la coquille un module d'Young augmenté par la contraction des distances interatomiques. L'utilisation de ce modèle pour le calcul théorique du module de Young des NF de ZnO rend bien compte de l'augmentation lorsque le diamètre des NF diminue.

Les méthodes de caractérisation mécanique de NF par AFM nous ont permis d'évaluer le module de Young de différents types de NF en fonction de leurs diamètres. Nous avons ainsi pu mesurer que le module de Young de NF de Si pur de diamètres proches de 400 nm était proche du module de Young du Si (111) mesuré sur substrat. En revanche le module de Young de NF de GaN décroît nettement au dessous de celui du substrat lorsque le rayon augmente au dessus de 200 nm. Les résultats obtenus sur NF de ZnO sont très dispersés et semblent aussi diminuer lorsque le diamètre augmente.

La dispersion des résultats est probablement due à la difficulté d'estimer les diamètres des NF, particulièrement quand ceux-ci sont faibles. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les limites de ces méthodes de caractérisation AFM et montrent qu'il est important que les NF aient une section régulière sur toute la longueur du NF pour obtenir des résultats fiables sur le comportement mécanique des matériaux à cette échelle.

## Conclusion

Après avoir décrit l'équipement et les techniques AFM, nous avons présenté et comparé deux méthodes multipoints de mesure du module de Young de nanofils. Elles sont basées sur l'application d'une force en différents point le long de l'axe du NF et sur la mesure de la déflexion de la pointe associée. La déflexion du NF induite par la force appliquée est ensuite déduite des mesures AFM et le module de Young calculé grâce à la théorie Euler-Bernouilli. Ces deux méthodes ne sont pas affectées également par les différentes erreurs inhérentes à la caractérisation AFM et la méthode Gordon s'avère plus stable à l'erreur d'estimation de la « distance cachée », principale source d'erreur dans notre cas.

Des NF de Si, GaN et ZnO ont été caractérisés, grâce à la méthode Gordon. Nous avons pu constater que le module de Young augmente lorsque le diamètre des NF diminue dans le cas du GaN et du ZnO. Les modules de Young des NF mesurés sont dispersés et inférieurs aux valeurs théoriques pour les diamètres maximaux testés et supérieurs pour les diamètres minimaux testés. La dispersion des résultats est attribuée à la difficulté d'estimer précisément les diamètres des NF et l'augmentation du module de Young lorsque le diamètre diminue peut être expliqué par l'importance des effets de surfaces pour des forts rapports surface/volume, par une diminution des défauts éventuels dans le volume du NF, et par un diamètre plus uniforme le long des NF. Ces résultats nous ont permis de constater l'importance de la morphologie et la dimension des NF pour la caractérisation mécanique par AFM.

Enfin, il faudrait envisager la caractérisation de NF gravés dont la relation d'épitaxie NF/substrat est parfaite. Ces caractérisations devraient pouvoir permettre de mettre hors de cause certains doutes liés à l'estimation des distances cachées.

La caractérisation mécanique de nanofils par AFM est possible grâce à l'application d'une contrainte sur un nanofil unique et à la mesure de la déformation du nanofils induite. Cette méthode de nanomanipulation ouvre de nouvelles perspectives dans la caractérisation de nano-objets uniques, comme par exemple la mesure de variation de potentiels électriques lors de la déformation de nanofils piézoélectriques.

### 4.3 Caractérisation piézoélectrique

L'effet piézoélectrique a été mis en évidence en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. Ce phénomène physique étant réversible, on peut distinguer l'effet piézoélectrique direct et indirect. L'effet piézoélectrique direct définit la capacité d'un matériau à se polariser sous l'effet d'une contrainte en tension ou compression. La contrainte mécanique sur un matériau piézoélectrique induit un déplacement du centre de gravité des charges positives et négatives créant ainsi des dipôles dont la somme résulte en une différence de potentielle proportionnelle à la déformation. Cet effet est observable sur certains cristaux dont la maille ne présente pas de centre de symétrie. L'effet piézoélectrique indirect consiste à utiliser la propriété inverse, c'est-à-dire déformer un matériau grâce à l'application d'une différence de potentielle.

L'AFM est un outil particulièrement adapté à la caractérisation mécanique de nanostructures, et est donc naturellement privilégiée pour la caractérisation électromécanique. Après avoir étudié les différentes méthodes existantes, nous avons développé une nouvelle méthode de caractérisation piézoélectrique de NF basée sur la méthode de caractérisation mécanique présentée précédemment. Cette méthode nous a permis de caractériser des NF de GaN piézoélectriques<sup>3</sup>.

Nous décrivons premièrement les différentes techniques AFM existantes pour la caractérisation de NF piézoélectriques et nous nous attarderons particulièrement sur les techniques développées par Z. L. Wang. Dans un deuxième temps, notre approche et notre dispositif expérimental seront présentés, puis nos résultats commentés et comparés à ceux de la littérature.

#### 4.3.1 Généralités

##### 4.3.1.1 propriétés piézoélectriques

Certains semiconducteurs nitrures III-V tels que le GaN ont des propriétés piézoélectriques supérieures aux autres III-V et aux II-VI [216] et sont utilisés comme transducteurs électromécaniques. Récemment, la caractérisation de nanostructures de ZnO et de GaN dans le but des les intégrer dans des dispositifs ou d'en faire des nanogénérateur fait l'objet de nombreuses études [1, 217, 218, 219, 37, 220, 221]. En effet, ces matériaux sont compatibles avec les procédés de synthèse des nanostructures et avec les technologies CMOS ce qui en fait des candidats idéaux pour ce genre d'applications.

Comme l'expliquent Bernardini et coll. [216], lorsqu'un cristal est soumis à une contrainte  $\epsilon$ , la polarisation piézoélectrique résultante,  $P$  vaut :

$$P_i = \sum_j e_{ij} \epsilon_j \quad (4.23)$$

---

3. NF de GaN synthétisés par R. Songmuang, CEA/LETI/INAC, Grenoble

où les  $e_{ij}$  sont les composantes du tenseur piézoélectrique.

Les nitrures III-V présentent une structure cristalline hexagonale de type Wurtzite. Le tenseur piézoélectrique pour ce type de structure est exprimé sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

Si l'on se restreint aux contraintes appliquées dans la direction  $c$ -[0001] correspondante à la direction de croissance traditionnelle des NF de GaN et ZnO, la polarisation  $P$  peut simplement être exprimée grâce aux coefficients piézoélectriques  $e_{33}$  et  $e_{31}$  comme suit :

$$P_3 = e_{33}\epsilon_3 + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (4.25)$$

#### 4.3.1.2 Echantillons de NF de GaN

Dans le cadre de cette étude, nous avons caractérisé des NF de GaN dont la synthèse par épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma sans catalyseur est décrite précisément dans la référence [222]. Tout d'abord, une fine couche d'AlN est déposée sur un substrat de Si (111) fortement dopé afin de favoriser l'orientation des NF. Le dépôt de GaN en ensuite lieu sous atmosphère riche en azote à 790°C. La croissance des NF de GaN débute par la formation d'îlots, par le processus Stranski-Krastanov qui jouent le rôle de sites de nucléation permettant la croissance de NF. Ainsi les NF croissent selon l'axe  $C$  ([0001]) et leurs diamètres et longueurs sont déterminés par la durée et la température de dépôt. La figure 4.21 représente une vue MEB à 45° d'un échantillon de NF de GaN. Les NF ont des diamètres compris entre 25 et 30 nm et font environ 1  $\mu\text{m}$  de long.

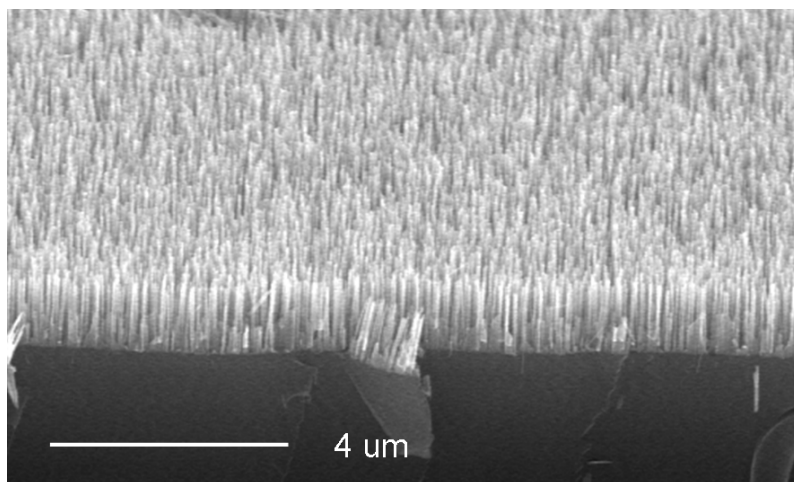


FIGURE 4.21 – Vue MEB à 45° de l'échantillon de NF de GaN.

D'après [223], les constantes piézoélectriques d'un film de GaN intrinsèque :  $e_{33}$ ,  $e_{15}$ , et  $e_{31}$  valent respectivement 0.73, -0.36, et -0.3  $C/m^2$ .

#### 4.3.1.3 Méthode ZLW et premiers tests

Pour l'étude des propriétés piézoélectriques des nanostructures unidimensionnelles, des outils et méthodes adaptés sont nécessaires. L'AFM est une technique classique pour la nano-

manipulation et la caractérisation morphologique des nanostructures et permet également la caractérisation électrique grâce à l'utilisation de pointes conductrices.

Z.L. Wang et J. Song ont développé une technique de récupération d'énergie électrique à partir de la déformation de NF piézoélectriques par une pointe AFM conductrice [31]. Pour ce faire, une pointe AFM balaie en *mode contact* un échantillon de NF verticaux produisant ainsi une déformation et un potentiel piézoélectrique induit. Le potentiel est mesuré par la pointe AFM conductrice via une résistance grâce à un circuit de mesure reliant la pointe et l'échantillon (figure 4.22). Les pics de tension typiques mesurés sur des NF de ZnO grâce cette technique sont de l'ordre de 6 à 9 mV. De nombreuses études dérivées de cette méthode ont permis la caractérisation de NF fonctionnalisés [36], démontré la réalisation de nano générateurs basés sur une matrice de NF de ZnO dopés p et n [34], permis d'optimiser les paramètres de scan AFM pour maximiser la tension de sortie du nano générateur [33], etc.

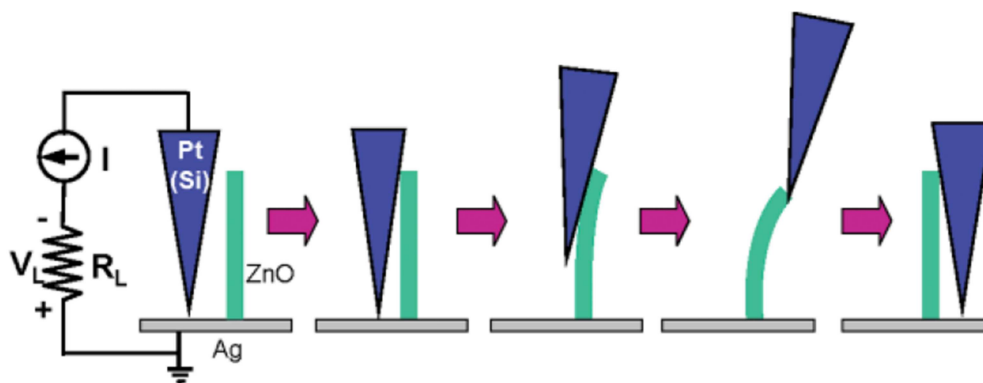


FIGURE 4.22 – Dispositif expérimental et méthode de génération d'un potentiel électrique à partir de la déformation d'un NF développée par Z.L. Wang et J. Song. (D'après [59]).

Dans un premier temps, cette méthode a été utilisée sur l'échantillon de NF de GaN décrit précédemment. Cette technique nous a permis de mesurer des différences de potentiels compris entre 40 et 160 mV en appliquant une force de 10 nN sur l'échantillon. Nous avons néanmoins pu constater que les résultats sont très dépendants de la vitesse de scan et de la force appliquée. Lorsque la force appliquée est trop faible, la déformation du NF n'est pas suffisante pour produire un pic de potentiel suffisant et lorsqu'elle est trop importante, les NF peuvent être endommagés par la pointe. La figure 4.23 montre un scan AFM en *mode tapping* et la photo MEB du même site après scan de l'échantillon en *mode contact* lorsque la force appliquée est trop importante. Lorsque la vitesse de scan est trop importante, la durée de contact pointe/fil peut devenir trop faible pour pouvoir mesurer un pic de tension ou au contraire trop lente et conduire à une augmentation du temps de fuite des charges et diminuer ainsi les pics observés [33]. De plus, il est impossible de déterminer exactement comment et avec quelle intensité la force est appliquée sur le fil, quels fils ont été cassés et si l'on déforme un NF unique ou plusieurs NF à la fois.

### 4.3.2 Nouvelle méthode et dispositif expérimental

Afin d'étudier les propriétés piézoélectriques des matériaux à l'échelle nanométrique, il est indispensable de contrôler précisément les interactions pointe/échantillon et d'analyser en détails la relation entre la force appliquée et le potentiel généré sur un nanofil unique. Pour cela, nous avons développé une méthode de caractérisation basée sur la déformation d'un NF par une pointe AFM conductrice, permettant de mesurer à la fois le potentiel piézoélectrique induit,

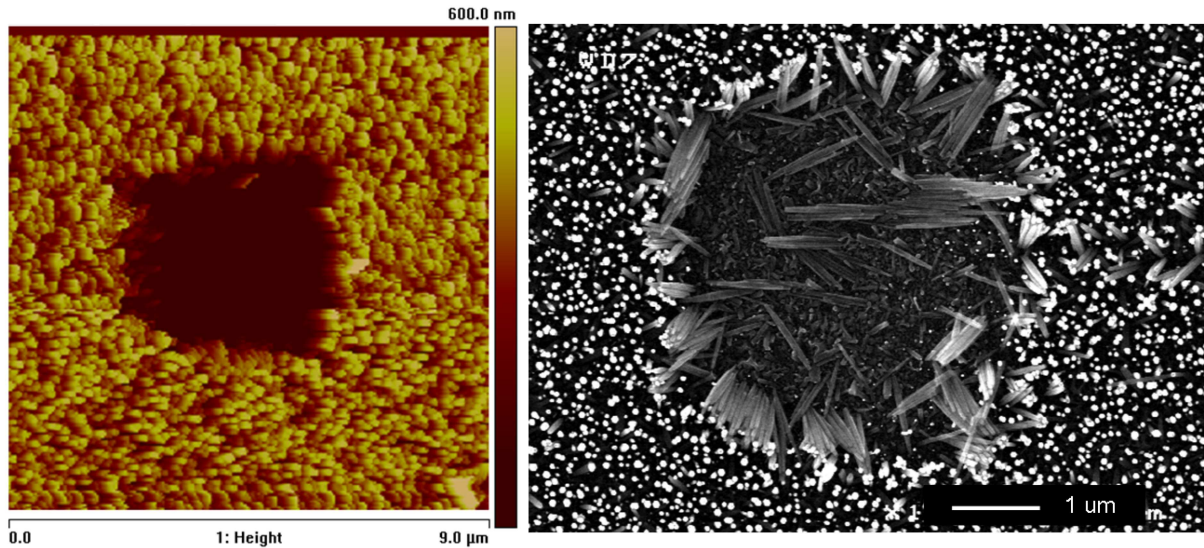


FIGURE 4.23 – Image AFM en *tapping mode* et vue MEB après scan d'un échantillon de NF par la méthode Wang lorsque la force appliquée est trop importante.

la force appliquée et la déformation du NF. Cette méthode permet également d'imager et de sélectionner les objets à caractériser afin de connaître leur configuration et leur état avant et après mesure.

Le dispositif de mesure est schématisé sur la figure 4.24. L'échantillon est sectionné en deux parties dont l'une est collée verticalement sur un porte échantillon métallique de la même façon que pour les mesures mécaniques présentées précédemment. La laque d'argent est ici utilisée afin d'obtenir un contact ohmique entre l'échantillon et le porte échantillon. Lors de l'apparition d'un potentiel électrique, un courant circule à travers le circuit qui constitué du NF, de la pointe AFM, du dispositif de mesure, et du support métallique de l'échantillon. La résistance électrique totale est égale à la somme de la résistance du NF et du contact pointe/NF. Cette dernière étant supposée potentiellement élevée, un ampli tension-tension à forte impédance d'entrée ( $100M\Omega$ ) est nécessaire pour la mesure de faibles tensions. Pour l'observation et l'enregistrement des potentiels, un oscilloscope numérique est utilisé.

Comme pour la caractérisation mécanique, la méthode développée peut être décomposée en deux étapes principales. La première consiste à balayer l'échantillon en *mode tapping* pour obtenir une image haute résolution de la topographie de l'échantillon ce qui permet de localiser les structures et d'apprécier leur configuration avant mesure. Pour la deuxième étape le balayage de la pointe en  $x$  et  $y$  est stoppé et la pointe est utilisée pour appliquer une force en un point précis permettant de déformer un NF unique et de générer un potentiel piézoélectrique qui sera enregistré grâce au dispositif de mesure électrique décrit précédemment. Comme décrit dans de nombreuses publications, lors de ce type de déformation d'une structure NF, le potentiel est maximal à la surface du NF : positif sur le côté en tension, et négatif sur le côté en compression [31, 220, 34]. Après l'étape de mesure du potentiel, un nouveau scan en *mode tapping* est réalisé afin de s'assurer que les NF n'ont pas été endommagés lors de leur déformation.

Comparée à la méthode Z. L. Wang [31] décrite précédemment, notre méthode présente plusieurs avantages :

- le scan en *mode tapping* réalisé avant la mesure permet d'obtenir de nombreuses infor-



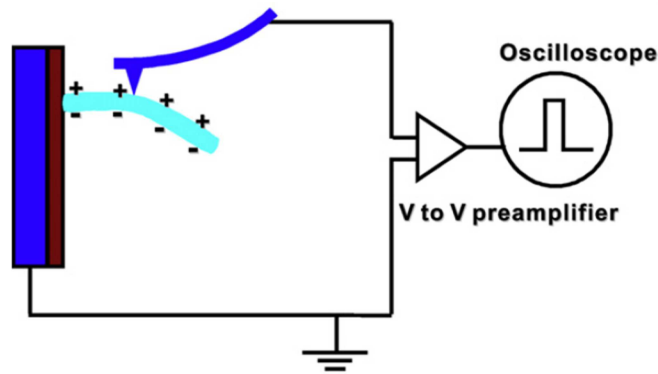


FIGURE 4.24 – Dispositif expérimental pour la mesure de potentiel induit par la déformation d’un NF piézoélectrique grâce à une pointe AFM conductrice.

mations sur la topographie de l’échantillon. Les dimensions des structures peuvent être déduites et un objet pertinent est choisi en fonction de sa position. L’utilisation du *mode tapping* permet de ne pas endommager les NF ;

- le scan réalisé après mesure permet de vérifier que les mesures AFM n’ont pas cassé le NF ;
- la direction, l’intensité, et le point d’application de la force sont connus précisément ce qui permet de mesurer le potentiel généré par la déformation connue d’un NF unique ;
- le module de Young du NF peut également être déduit des ces mesures grâce aux méthodes présentées précédemment dans ce chapitre.

### 4.3.3 Mesure du potentiel piézoélectrique et interprétation

Afin de comprendre le comportement électrique des NF de GaN, il est important d’analyser le contact pointe/NF.

Lors de la déformation du NF par la pointe AFM, cette dernière est en contact avec la face du NF en tension où la contrainte induit un potentiel positif [59, 220, 34]. La hauteur de barrière entre le métal et le semi-conducteur est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l’affinité électronique du semi-conducteur. L’affinité électronique et la largeur de bande du GaN intrinsèque sont respectivement de 4.1 et 3.39 eV [224]. Pour les mesures électriques sur NF de GaN des pointes AFM conductrices ont été utilisées. Elles sont réalisées à partir de Si fortement dopé N recouvert d’un alliage métallique platine-iridium (Pt-Ir). La valeur exacte du travail de sortie de l’alliage Pt-Ir n’a pas été précisément calculée, elle est de l’ordre de 5.5 eV [225]. Ainsi, comme décrit dans les références [31, 220, 34] dans le cas de NF de ZnO, l’interface Pt-Ir / GaN se comporte probablement comme une diode Schottky polarisée en inverse empêchant le passage d’un courant important. Cependant, dans notre configuration, nous pensons que la présence du préamplificateur peu favoriser la détection d’un courant, même si celui-ci est largement réduit par la barrière de potentiel à l’interface pointe/NF.

De plus, il est envisageable que l’augmentation de la force appliquée par la pointe sur le NF, et ainsi de la contrainte résultante dans le NF modifie la structure de bande du NF comme cela a déjà été démontré pour le Si et le SiGe [226, 78, 227, 77, 76]. Cet effet peut induire une réduction de la barrière Schottky à l’interface. Selon cette hypothèse, il serait possible de mesurer un potentiel positif sur la face du NF contrainte en tension pour des déformations suffisamment importantes.

Considérant l'impacte de la barrière Schottky et de la résistance de contact, il est important d'indiquer que la valeur du potentiel mesuré est nécessairement inférieure à la valeur réelle du potentiel généré par la déformation.

Étant donné que la hauteur de barrière est dépendante de la nature du métal déposé sur la pointe, nous avons, dans le cadre de cette étude, utilisé différents types de pointes afin d'optimiser le potentiel mesuré. Tous les résultats présentés ci-après ont été obtenus avec des pointes Pt-Ir grâce auxquelles les potentiels mesurés sont maximums, comparativement aux potentiels mesurés avec d'autres pointes (diamant dopé, Pt-Cr).

Enfin, pour analyser les propriétés piézoélectriques des nanostructures, il est important de définir la relation entre force appliquée et potentiel piézoélectrique induit. Gao et coll. [220] donnent une expression de ce potentiel au point d'application de la force en fonction de la force appliquée et des caractéristiques du matériau :

$$\phi = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\kappa_0 + \kappa_{\perp}} [e_{33} - 2(1 + \nu)e_{15} - 2\nu e_{31}] \frac{F}{Er} \quad (4.26)$$

où  $\phi$  est le potentiel généré par la force  $F$  appliquée perpendiculairement au NF,  $e_{33}$ ,  $e_{15}$ , et  $e_{31}$ , sont les constantes piézoélectriques, et  $\kappa_{\perp}$  la constante diélectrique du GaN,  $\kappa_0$  la permittivité du vide,  $\nu$ , le coefficient de Poisson,  $E$  le module de Young, et  $r$  le rayon du NF.

Le potentiel généré peut également être exprimé directement en fonction de la déflexion du NF :

$$\phi = \frac{3}{4} \frac{1}{\kappa_0 + \kappa_{\perp}} [e_{33} - 2(1 + \nu)e_{15} - 2\nu e_{31}] \frac{r^3}{l^3} m_{max} \quad (4.27)$$

où,  $l$  est la distance séparant le pied du NF du point de mesure et  $m_{max}$  représente la déflexion du NF en ce point. La fonction  $\Lambda$  est définie comme suit :

$$\Lambda = \frac{1}{\kappa_0 + \kappa_{\perp}} [e_{33} - 2(1 + \nu)e_{15} - 2\nu e_{31}] \quad (4.28)$$

L'équation 4.27 devient alors :

$$\phi = \frac{3}{4} \Lambda \frac{r^3}{l^3} m_{max} \quad (4.29)$$

Le potentiel piézoélectrique du NF de rayon  $r$ , généré au point d'application  $l$  de la force, est ici exprimé en fonction des caractéristiques physiques du GaN (via la fonction  $\Lambda$ ) et de la déflexion  $m_{max}$  dépendante de la force appliquée.

#### 4.3.4 Résultats sur NF de GaN

La méthode de déformation verticale des NF a été utilisée pour générer un potentiel piézoélectrique sur les NF de GaN. Ces travaux ont été réalisés à 4 mains, en collaboration avec Xin Xu alors doctorant à l'IMEP-LAHC.

Tout d'abord, les NF sont imagés grâce à un scan en *mode tapping* du rebord de l'échantillon (figure 4.25) et un NF est alors sélectionné pour la caractérisation piézoélectrique. La figure 4.26 illustre le protocole de mesure du potentiel piézoélectrique ainsi que le potentiel mesuré en parallèle avec la déflexion de la pointe en différents points en fonction du temps. Lorsqu'un NF est sélectionné, une courbe de force est réalisée sur un substrat indéformable (a) afin d'enregistrer la déflexion de la poutre en fonction de la position des piézos de la même façon que pour la caractérisation mécanique. Aucun potentiel n'est mesuré en ce point. La pointe est ensuite déplacée à la verticale du NF (b) puis selon l'axe Z afin d'exercer une force sur le NF (c). En

ce point, le potentiel correspondant à la force appliquée est mesuré.

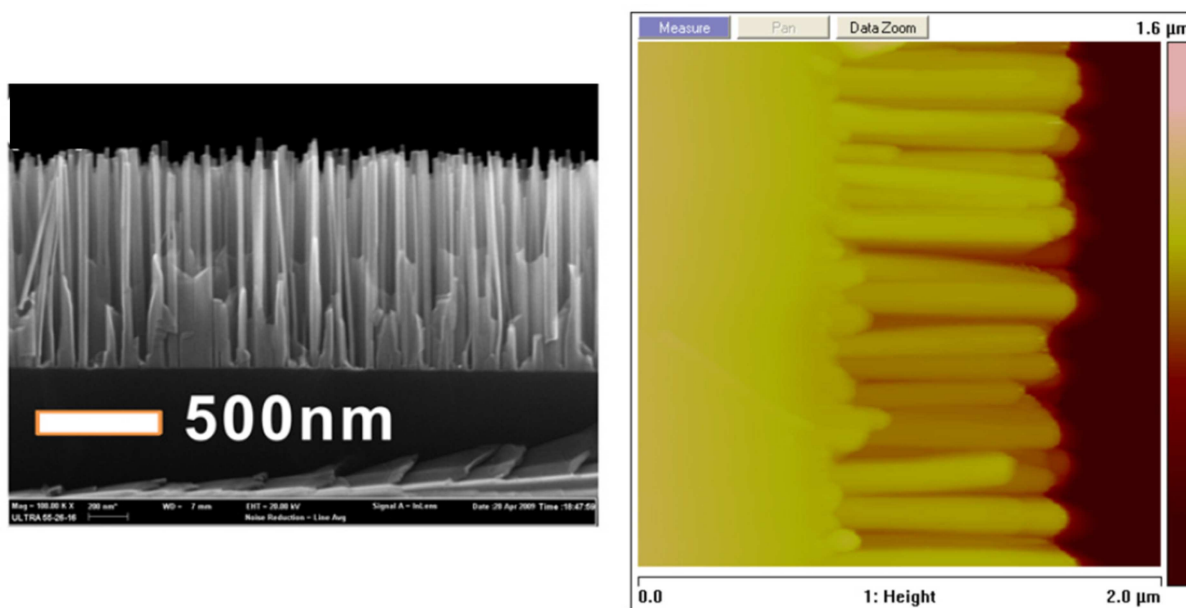


FIGURE 4.25 – Image MEB et AFM en *mode tapping* du rebord de l'échantillon de NF de GaN

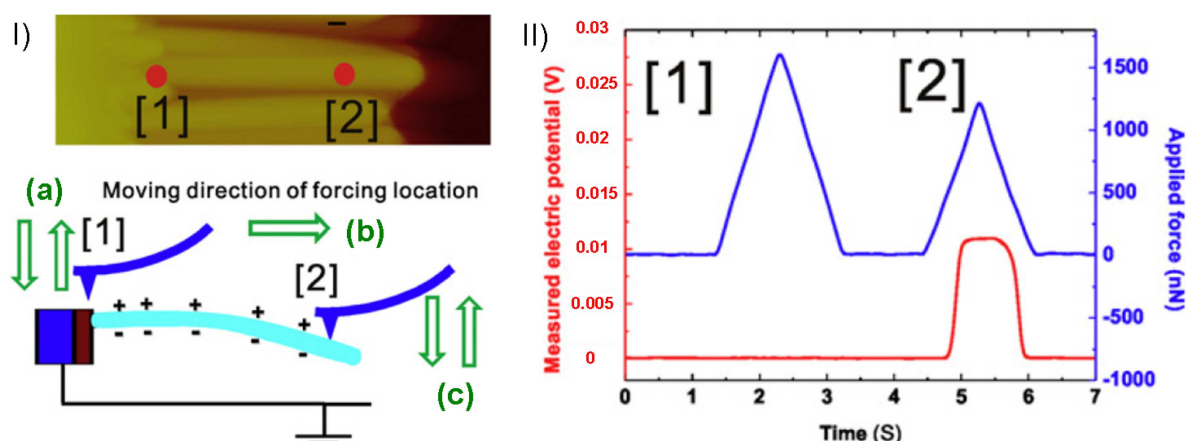


FIGURE 4.26 – I) Protocole de déformation et mesure du potentiel électrique induit, II) déflexion de la pointe et potentiel mesuré correspondant.

Les courbes de forces réalisées avec la pointe AFM étant entièrement paramétrables, il est possible de contrôler l'intensité de la force appliquée sur le fil ainsi que la durée et la vitesse d'augmentation de cette force. Les mesures réalisées en faisant varier ces différents paramètres ont permis de démontrer la fiabilité des mesures de potentiel piézoélectrique. Sur la figure 4.27, la déflexion de la pointe ainsi que le potentiel piézoélectrique mesuré sont tracés en parallèle en fonction du temps. Le graphique I) de la figure 4.27 représente les résultats des mesures réalisées en diminuant progressivement la force maximum appliquée sur le NF. Comme prévu par l'équation 4.29, la valeur du potentiel maximum décroît lorsque la valeur de la force maximum exercée, donc de la déflexion maximum du NF décroît. Le graphique II) de la figure

4.27 représente les résultats des mesures réalisées en diminuant progressivement la vitesse de déplacement des piézos, c'est à dire la vitesse d'augmentation et de diminution de la force, et donc la vitesse de déflexion du NF. Ici encore, la durée du potentiel mesurée varie de façon cohérente avec la déflexion du NF en fonction du temps.

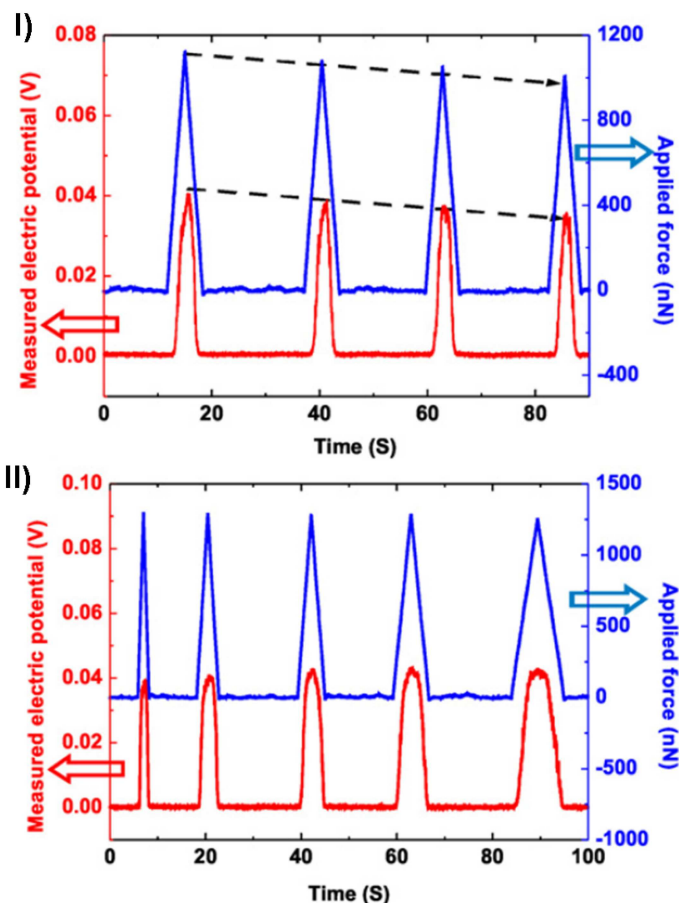


FIGURE 4.27 – I) mesure du potentiel électrique d'un NF de GaN de 70 nm de diamètre pour différentes forces appliquées, et II) pour différentes vitesses de déformation du NF.

Nous avons reporté sur la figure 4.28 le potentiel électrique mesuré en fonction de la déflexion du NF déduite de la déflexion de la pointe AFM (cf. section 4.2.3.1). La courbe potentiel-déflexion peut être divisée en trois régions distinctes : *blocage*, *quasi-linéaire*, et *saturation*. Dans la région de *blocage*, aucun potentiel ne peut être mesuré bien que le NF commence à être déformé. Nous pensons que la présence d'une barrière de potentiel due à la jonction métal/semi-conducteur pourrait être responsable de ce blocage et que la déflexion est trop faible pour induire une modification de la structure de bande du GaN. De plus, la qualité du contact électrique pointe/NF n'est probablement pas parfait dans pour de faibles forces appliquées. Comme nous pouvons le voir, cette région s'étend jusqu'à une déflexion de 40 nm dans ces conditions de mesure. Lorsque la déflexion du NF augmente, la contrainte dans le NF devient suffisante pour induire un potentiel suffisant pour permettre le passage d'un courant à travers la barrière de potentiel, ou bien devient suffisante pour induire un abaissement de cette dernière grâce à la modification de la structure de bande du GaN. Le potentiel piézoélectrique peut alors être mesuré et on constate qu'il varie linéairement avec la déflexion donc avec la déformation du NF comme

prévu par l'équation 4.29. Cette région dite *quasi-linéaire* s'étend, dans l'exemple étudié, d'une déflexion de 40 nm à 55 nm. Enfin, lorsque la déflexion du NF devient trop importante, le potentiel électrique mesuré sature. Cette observation peut s'expliquer par une saturation du champ électrique induit par la déformation à l'intérieur du NF due à une saturation de la rotation des dipôles responsable de la polarisation [228]. Cette région de *saturation* s'étend au delà d'une déflexion égale à 55 nm dans l'exemple commenté.

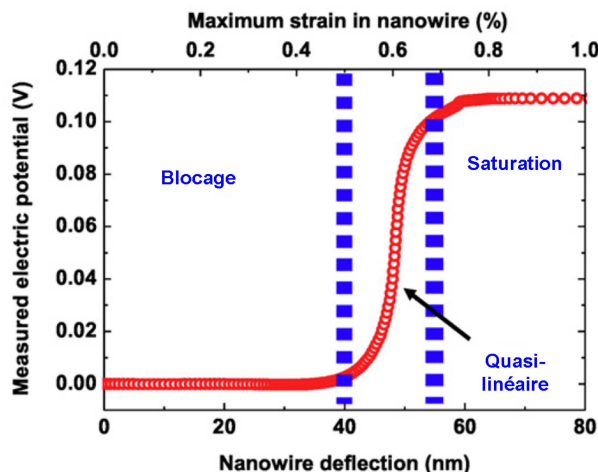


FIGURE 4.28 – Potentiel électrique mesuré en fonction de la déformation d'un NF de GaN de 70 nm de diamètre à une distance de 590 nm du pied du NF.

Les valeurs de potentiel mesurées ont été comparées avec les valeurs théoriques calculées grâce à l'équation 4.29 en utilisant les valeurs théoriques des constantes piézoélectriques et diélectriques du GaN. Pour une déflexion de 55 nm à une distance pied/point de mesure  $l = 598\text{nm}$ , la valeur théorique du potentiel piézoélectrique induit est de  $\phi_t = 5.8 \times 10^{-3} \text{ V}$ . Cette valeur est environ 20 fois inférieure à la valeur calculée sur le NF de GaN pour la même déflexion au même point de mesure ( $\phi_p = 1.1 \times 10^{-2} \text{ V}$ , cf. figure 4.28).

Bien qu'une étude plus poussée soit nécessaire à l'analyse complète de ce comportement, ces résultats expérimentaux préliminaires permettent d'avancer, en considérant l'équation 4.29, que l'augmentation de la fonction  $\Lambda$  à l'échelle nanométrique pourrait être une cause de la différence entre la valeur théorique et pratique du potentiel induit.

La fonction  $\Lambda$  est proportionnelle aux constantes piézoélectriques  $e_{ij}$  ainsi qu'au coefficient de Poisson,  $\nu$ , et est inversement proportionnelle à la constante diélectrique du GaN  $\kappa_{\perp}$ . L'augmentation significative de la fonction  $\Lambda$  pourrait être due à une importante variation des constantes physiques du matériau GaN à l'échelle nanométrique. Par exemple, l'augmentation des constantes piézoélectriques de NF de ZnO et d'AlN par rapport aux valeurs théoriques a déjà été observé [1, 229, 230] et est expliquée par l'augmentation du rapport surface/volume qui induit une influence grandissante des effets de surface par rapport au comportement massif du matériau.

La compréhension de ces effets de surface nécessite une étude plus fondamentale des matériaux caractérisés qui dépasse les objectifs de nos travaux. Il serait également enrichissant de poursuivre plus avant l'étude du comportement piézoélectrique de ces matériaux ainsi que d'autres afin de dégager une tendance plus générale de l'évolution des propriétés piézoélectrique en fonction de la taille des structures. L'étude de la conductivité de nanofils de Si ou des propriétés

piézorésistives de nanofils dopés sous contraintes est alors envisageable.

## Conclusion

Nous avons, dans cette dernière partie, présenté une nouvelle méthode permettant la caractérisation de NF piézoélectriques *as-grown*. Cette dernière présente de nombreux avantages en comparaison des autres méthodes existantes :

- cette méthode permet des mesures reproductibles et fiables du potentiel piézoélectrique des NF grâce au contrôle de la force appliquée et de la position de mesure ;
- il est possible de localiser, d’observer et de sélectionner le NF qu’il sera pertinent d’analyser et de vérifier son intégrité après mesure grâce aux scans en *mode tapping* réalisés avant et après les mesures ;
- la force appliquée et la déformation induite sont contrôlées précisément ce qui rend possible l’analyse du potentiel piézoélectrique en fonction de la contrainte ;
- cette méthode permet de surmonter la barrière de potentiel due au contact Schottky et de mesurer de potentiel piézoélectrique positif sur la face en tension du NF.

Nous avons ainsi pu constater que la mesure du potentiel induit par la déformation d’un NF piézoélectrique nécessite une déformation minimum et que ce dernier variait linéairement avec la déflexion du NF jusqu’à saturer pour de fortes déflexion. Les potentiels mesurés sont supérieurs aux prévisions théorique ce qui pourrait être expliquée par une augmentation des constantes piézoélectriques du matériau à l’échelle nanométrique.

La méthode développée pourra permettre l’étude des propriétés piézoélectriques des nanomatériaux en vue de leur utilisation en tant que nanogénérateurs dans des dispositifs type NEMS autoalimentés.

## 4.4 Vers les dispositifs à nanofils

Outre leur intérêt fondamental pour l’étude des matériaux à l’échelle nanométrique, les NF constituent des éléments prometteurs en tant que briques de base pour de nouvelles applications. Parmi celles-ci, les dispositifs électromécaniques nanométriques (NEMS) pourraient bénéficier du large rapport longueur/largeur ( $l/L$ ) ou surface/volume ( $S/V$ ) de ces structures en les utilisant comme éléments transducteur. En effet, des rapports  $l/L$  ou  $S/V$  élevés peuvent permettre une augmentation de la sensibilité de détection comme nous l’avons vu un peu plus tôt dans ce chapitre dans le cas de la déformation des NF.

Les membranes ultra-minces suspendues et les applications qui leurs sont associées ont fait l’objet de plusieurs études. Le comportement mécanique des ces membranes a en effet été modélisé et étudié en pratique, et différents architectures faisant intervenir ces structures ont été proposées pour la réalisation des capteurs à partir d’éléments transducteurs divers [3, 231, 232]. Dans un premier temps, la méthode de réalisation de ces membranes développée au laboratoire IMEP -LAHC sera présentée. L’intérêt des NF en tant que transducteur pour des capteurs NEMS basés sur ces membranes sera ensuite discuté et les premières étapes de réalisation de commentées.

### 4.4.1 Membranes ultra-minces suspendues

Les membranes dont il est question sont des carrés de plusieurs centaines de micromètres de côté et d’une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . La nature de ces membranes dépend du substrat sur lequel elles sont réalisées. En face arrière du substrat, des ouvertures, dont la taille correspond

à celle des membranes désirées, sont réalisées dans un masque dur. La membrane est ensuite obtenue par gravure ionique réactive profonde (*Deep Reactive Ion Etching*), gravure physique fortement isotrope qui consiste à bombarder le substrat par les ions d'un plasma. Cette méthode nécessite la présence d'une couche d'arrêt constitué d'oxyde de silicium, dont la vitesse de gravure est bien inférieure à celle du Si, ce qui permet une forte sélectivité et un bon contrôle de l'épaisseur de la membrane. Cette dernière peut être composée de plusieurs couches si un substrat de SOI est utilisé (figure 4.29)

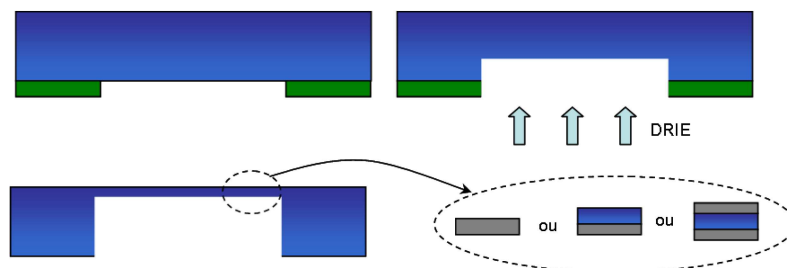


FIGURE 4.29 – Réalisation d'une membrane ultra-mince suspendue par gravure ionique réactive profonde (bleu = substrat de Si, gris = oxyde de silicium, vert = masque).

Pour leur étude, les membranes peuvent être déformées en statique, grâce à une pompe à vide placée sous la membrane, ou en dynamique, grâce à des céramiques piézoélectriques utilisées comme oscillateurs.

#### 4.4.2 Dispositifs

Plusieurs études ont été menées sur les dispositifs basés sur l'utilisation des membranes souples tels que des capteurs de pression [3] ou des dispositifs de caractérisation de matériaux sous contraintes [232]. La déformation de ces membranes permet en effet d'appliquer une contrainte proportionnelle à sa déformation, à une structure placée sur celle-ci.

Pour ces dispositifs, le but est de transmettre à la structure présente sur la membrane la contrainte maximale pour une déformation donnée de la membrane. Xu et coll. [3] et Bercu et coll. [232] ont étudié la déformation de la membrane et la position optimale de la structure sur cette membrane afin qu'une contrainte maximale lui soit communiqué lors de la déformation. Ainsi dans le cas de NF piézorésistifs, Bercu et coll. ont montré que la variation de résistivité dans une nanostructure placée à 20 nm des bords d'une membrane de 150  $\mu\text{m}$  de côté et de 1.1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pouvait atteindre 20% [232]. Xu et coll. ont présenté un capteur de pression basé sur l'utilisation d'un NF hétérostructuré sur membrane ultra-mince [3]. Le NF est constitué de deux sections de Si fortement dopé N séparées par une barrière d'oxyde de 2 nm d'épaisseur. La déformation de la membrane induit une modification de la largeur de la jonction et du courant tunnel au travers de celle-ci. Ainsi Xu a montré que la densité de courant varie avec l'exponentielle de la variation de pression appliquée à la membrane.

#### 4.4.3 Nanofil de SiGe connecté sur membrane

Les résultats obtenus par X. Xu sont très prometteurs mais la réalisation d'une jonction d'oxyde de 2 nm dans un NF de Si représente un enjeu technologique considérable. En se basant sur les travaux existants et sur l'expertise développée à l'IMEP, nous avons envisagé la

réalisation d'un dispositif à NF connecté sur membrane souple. Cette architecture devra permettre d'étudier la modification de la densité de courant à travers le NF en fonction de la contrainte qui lui est appliquée et de développer un capteur de pression grâce à la relation pression/déformation de la membrane déjà étudiée. Dans un deuxième temps, avec la maîtrise de la synthèse de NF hétérostructurés Si/SiGe, il sera possible de réaliser des jonctions Si/SiGe/Si ou SiGe/Si/SiGe qui pourront à leur tour être utilisées en tant que transducteur pour des capteurs de pression basés sur membranes ultra-minces.

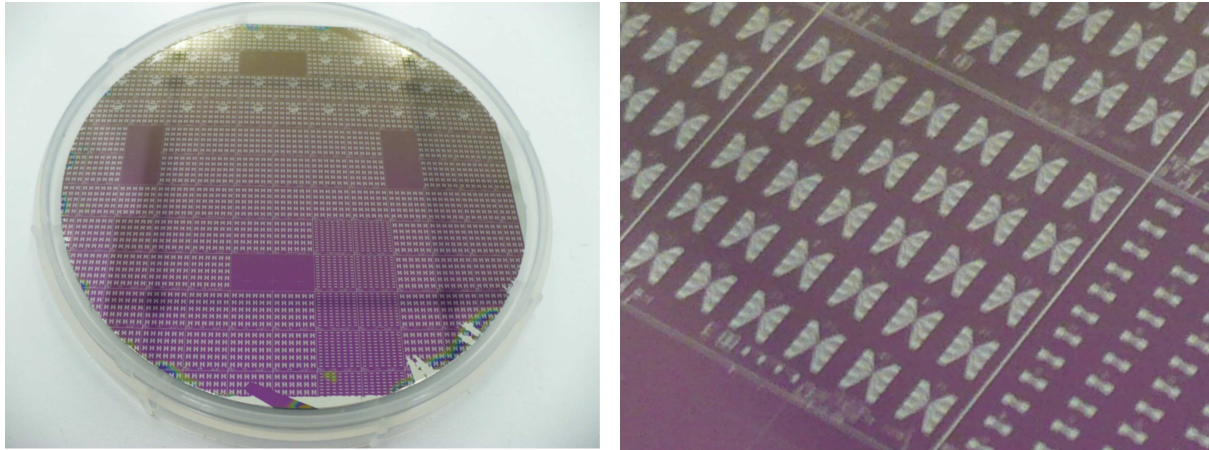


FIGURE 4.30 – Photos d'un substrat de Si +  $SiO_2$  après dispersion des NF et réalisation des contacts métalliques.

Pour réaliser ces dispositifs, il faut commencer par contacter puis caractériser électriquement les NF sur le substrat. Dans un premier temps, des NF de SiGe à 20% Ge ont été mis en solution dans de l'isoporanol par sonication, et dispersés aléatoirement sur une plaque de Si de 4" recouverte d'un oxyde de silicium de 200 nm réalisé thermiquement. Après le dépôt d'un film de résine photosensible par *spin coating*, le substrat et le masque permettant de définir les contacts sont insolés par rayonnement UV et les motifs du masque transférés à la résine. Après révélation des motifs insolés, un dépôt de 100 nm de Ni suivi de 100 nm d'Al permet de réaliser les contacts (figure 4.30). La dispersion des fils et le positionnement du masque par rapport aux fils étant aléatoires, une observation au microscope optique est nécessaire pour déterminer la position des NF contactés (figure 4.31).

La caractérisation des NF connectés se fait grâce à une station sous pointe. Nous avons pu constater que la majorité des NF qui apparaissent contactés au microscope optique sont effectivement connectés électriquement. Sur la figure 4.32 sont tracés les caractéristiques  $I_{DS}$  de  $V_{DS}$  à différentes tensions de grille  $V_G$ , ainsi que  $I_{DS}$  en fonction de  $V_G$  à  $V_{DS} = 500$  mV d'un NF de SiGe. Les contacts sont séparés de 2  $\mu$ m et la tension de grille est appliquée via la face arrière de substrat de Si dopé n.

Les valeurs maximales de courants mesurés varient considérablement d'un NF à l'autre mais pour tous les NF caractérisés, le courant diminue pour des polarisations positives de la grille, et augmente lorsque la grille est polarisée négativement. Bien que les NF soient non intentionnellement dopés, il s'avère que cette dépendance de la conductance avec l'effet de champ est le comportement typique d'un semiconducteur dopé p. Ce dopage non intentionnel peut s'expliquer par une probable contamination du réacteur de croissance.

Une fois que les NF connectés ont été identifiés et caractérisés, la réalisation des membranes sous les contacts peut avoir lieu grâce à un alignement du masque de la face arrière sur des croix



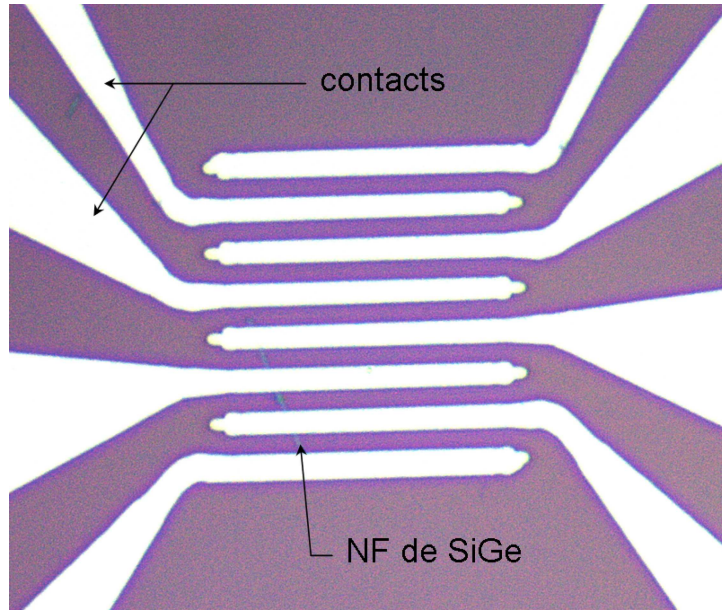


FIGURE 4.31 – Vue au microscope optique d'un NF contacté (x50).

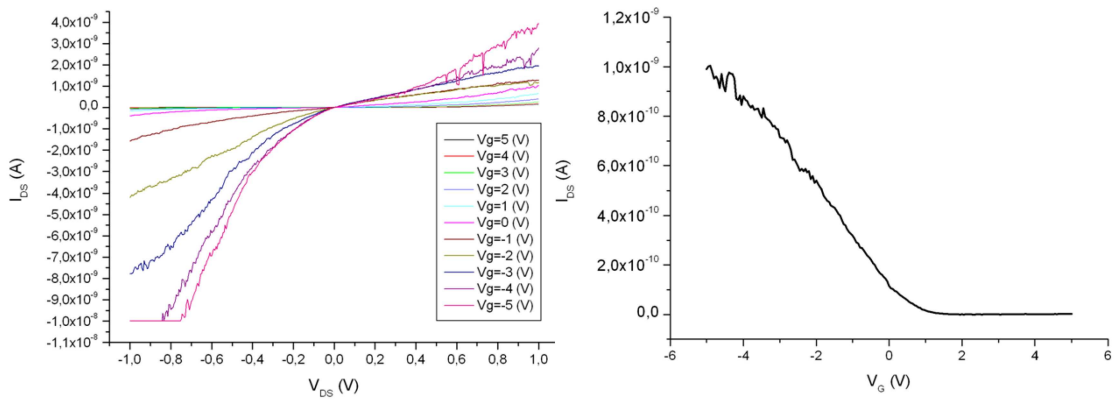


FIGURE 4.32 – Caractéristiques  $I_{DS}$  de  $V_{DS}$  pour différentes tensions  $V_G$  et  $I_{DS}$  en fonction de  $V_G$  à  $V_{DS} = 500$  mV pour un NF de SiGe à 20% de Ge.

présentes sur le layout en face avant. Les essais que nous avons effectués pour la réalisation de membranes après dépôt et contact des NF n'ont pas été fructueux. Les dispositifs réalisés en face avant n'ont pas résisté au processus de réalisation des membranes. Une autre méthodologie doit alors être envisagée pour la réalisation de ces dispositifs ; la dispersion et le contact des NF devront probablement être envisagés après réalisation des membranes.

Pour conclure, nous avons dans cette dernière partie présenté une architecture possible de dispositif faisant intervenir les NF de SiGe. Ce dispositif devra permettre de mesurer une pression grâce à la variation de la conductance d'un NF contacté sur une membrane ultra-mince suspendue. En se basant sur des technologies développées au LTM ainsi qu'à l'IMEP-LAHC, nous avons mené à bien les premières étapes de réalisation de ce dispositif. Les NF ont été dispersés, contactés et caractérisés électriquement. Ces premières réalisations nous ont permis de prendre conscience des défis technologiques à relever pour la réalisation de dispositifs fiables et l'obtention de résultats reproductibles. Il faudra en effet optimiser la phase de contact des NF afin d'uniformiser leurs caractéristiques électroniques et envisager de nouvelles approches pour la réalisation des membranes suspendues.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté différentes méthodes de caractérisation des NF. Contrairement aux chapitres précédents, où le propos se limitait à la compréhension des mécanismes de croissance, l'enjeu des caractérisations présentées dans ce chapitre est de progresser plus concrètement vers l'intégration de ces nanostructures dans divers dispositifs. Pour cela, les propriétés pertinentes des matériaux qui seront mises en jeu doivent être caractérisées à l'échelle du NF. Dans cette optique, l'AFM est un outil parfaitement adapté à la manipulation des matériaux à cette échelle.

Nous avons pu voir dans un premier temps que le module de Young est un paramètre pertinent pour la caractérisation des propriétés mécaniques des NF. Deux méthodes de caractérisation de NF *as grown* ont été présentées et comparées. A cette occasion, nous avons pu constater que les erreurs inhérentes aux processus de manipulation des NF avaient différentes conséquences en fonction de la méthode appliquée. L'existence d'une distance cachée au niveau du pied du NF nous a permis de conclure que la méthode Gordon semblait plus adaptée à la caractérisation de NF.

Cette méthode a ensuite été mise en œuvre sur des NF de Si, mais aussi GaN et ZnO qui présentent des propriétés différentes et prometteuses pour la réalisation de nouveaux dispositifs. Nous avons dégagé une tendance du module de Young à augmenter lorsque le diamètre des NF caractérisés diminue qui peut s'expliquer par une augmentation des «effets de surfaces» lorsque le rapport surface/volume augmente, ainsi que par une diminution de la quantité de défauts et une meilleure régularité de la section des NF lorsque leurs diamètres diminuent. Le comportement mécanique de certains NF nous a également amené à envisager des déplacements et tilts au niveau des pieds de ces NF. Le modèle développé nous a permis de mieux décrire le comportement de ces NF mais n'a pas conduit à des résultats satisfaisants sur le comportement mécanique réel du pied des NF.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés piézoélectriques de NF de GaN. Une nouvelle méthode AFM de caractérisation basée sur la déformation d'un NF *as grown* et la mesure du potentiel piézoélectrique induit a été développée. Cette méthode permet de réaliser des mesures reproductibles et fiables et de mieux contrôler la déformation des NF. Nous avons alors pu constater que le potentiel mesuré sur les NF

de GaN est supérieur aux valeurs théoriques pour une même déformation. Cette observation pourrait s'expliquer par une augmentation des constantes piézoélectriques du GaN à l'échelle nanométrique.

Enfin, la technologie des membranes ultra-mince suspendues a été présentée. Ces dernières, combinées aux différentes propriétés des NF, s'avèrent très prometteuses pour la réalisation de dispositifs tels que des capteurs de pression. Les premières étapes de réalisation d'un capteur à NF de SiGe sur membrane ont été présentées. La réalisation de contacts sur des NF de SiGe a permis une première caractérisation électrique qui a montré un comportement de type p de ces NF. Les méthodes de réalisation de la membrane suspendues devront être adaptées à la présence de NF connectés en face avant pour réaliser un capteur basé sur la variation de conductance des NF en fonction de la contrainte.

# Conclusion générale

Les objectifs de ce travail étaient l'étude de la croissance et la caractérisation de nanofils par microscopie à force atomique. Nous nous sommes focalisés sur l'alliage SiGe qui est, de loin, le matériau le moins étudié dans la zoologie des nanofils IV-IV. La croissance de nanofils de Ge pur à température réduite et d'hétérostructures ont également été démontrées. Enfin, une technique de caractérisation par sonde locale des contraintes dans les nanofils a été décrite.

Les moyens de fabrication et les applications génériques des nanofils sont tout d'abord présentées, avant d'aborder plus particulièrement l'alliage SiGe.

La croissance assistée par or de nanofils de SiGe a été étudiée. Les paramètres importants qui gouvernent la morphologie et la composition des nanofils ont été déterminés. Il s'agit essentiellement de la température, la composition de la phase gazeuse, ainsi que la pression dans le réacteur. L'étude en température a montré une fenêtre de procédés étroite entre 350 et 400°C conduisant à l'obtention de nanofils de bonne qualité structurale. La variation du ratio de flux  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  nous a permis de faire varier la fraction de Ge des nanofils entre 20 et 50%. Nous avons pu constater que les vitesses de croissance axiale des nanofils augmentent avec le flux de silane. Nous avons montré pour la première fois que l'introduction de HCl gazeux lors de la croissance de nanofils SiGe a plusieurs influences majeures : i) amélioration de la morphologie des nanofils, ii) diminution de la croissance non catalysée, et iii) augmentation de la fraction de Ge dans les nanofils. Les mécanismes d'actions du HCl ont alors été étudiés et ont permis la description d'un modèle phénoménologique d'action du HCl. Ce modèle est principalement basé sur la passivation des surfaces par atomes de chlore qui permet de réduire le dépôt non catalysé et la création de nouvelles espèces en phase gazeuse (chlorosilanes et chlorogermanes). Cette passivation accrue par rapport à la passivation hydrogène permet également de favoriser l'incorporation du Ge dans le catalyseur. En effet, la réduction des sites libres à la surface du catalyseur induit une augmentation de l'adsorption/décomposition des précurseurs les plus réactif par rapport aux précurseurs les moins réactif. Les précurseurs du germanium étant plus réactifs que ceux du silicium, l'incorporation de Ge est favorisée.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la croissance de nanofils compatibles avec les procédés de la microélectronique, c'est-à-dire en utilisant dans un premier temps des catalyseurs compatibles avec les procédés *frontend* CMOS, puis des températures réduites compatibles avec les procédés *back-end*. Nous avons ainsi étudié la croissance de nanofils de SiGe catalysés par des siliciures de Pt, Ni et Pd. Nous avons pu constater que l'obtention de nanofils n'était possible qu'en présence de HCl sans lequel aucune croissance catalysée n'est observable. De plus, la conicité des nanofils diminue avec le flux de HCl. Typiquement, la croissance catalysée par PdSi, PtSi, et NiSi, est observable pour des températures comprises entre 650 et 700°C. La variation du ratio  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  nous a également permis de faire varier la fraction de Ge entre 10 et 60%.

La croissance de nanofils de Ge à température réduite a été étudiée selon trois approches différentes : (i) à pression réduite, (ii) après dépôt d'une couche de Ge sur le substrat, (iii) et

à pression élevée en présence de HCl. Cette dernière approche a permis d'obtenir des vitesses de croissance axiales importantes tout en minimisant le dépôt non catalysé responsable de la conicité des nanofils. Pour toutes ces croissances, les résultats ont pu être interprétés grâce au modèle phénoménologique d'action du HCl.

Les études menées sur la croissance de nanofils SiGe nous ont ensuite permis de démarrer un travail sur l'élaboration d'hétérojonctions Si/SiGe et de structures coeur/coquille en utilisant différents catalyseurs.

Enfin, nous avons étudié les propriétés mécaniques par sonde locale de nanofils IV-IV, mais aussi, de nanofils à base de semiconducteurs III-V. Nous avons pu voir que le module de Young est un paramètre pertinent pour l'étude des propriétés mécaniques des nanofils pour progresser vers leur intégration dans des dispositifs types NEMS. Les modules de Young de différents types de nanofils ont été mesurés grâce à la déformation de nanofils unique par AFM. Nous avons ainsi pu observer que le module de Young des nanofils augmente lorsque le diamètre des nanofils diminue. La technique de déformation de nanofils a ensuite été adaptée à la mesure de potentiel piézoélectrique de nanofils de GaN. Ainsi les potentiels mesurés s'avèrent être supérieurs aux potentiels théoriques calculés pour des déformations identiques. L'augmentation des coefficients piézoélectrique du matériau à l'échelle nanométrique pourrait expliquer ces observations. Les premières étapes d'intégration de nanofils de SiGe sur membrane souple ont été présentées. La caractérisation électrique a montré un comportement de type p de ces nanofils.

Nous pouvons envisager plusieurs perspectives à ces travaux. D'une part, l'étude de la croissance des nanofils SiGe pourra être poursuivie dans différentes directions. Tout d'abord, il sera intéressant d'étudier le dopage  $p$  et  $n$  des nanofils en utilisant les différents catalyseurs et conditions de croissance qui leurs sont associées. Les dopants classiques du silicium tels que le phosphore ou le bore sont naturellement des candidats logiques pour débiter cette étude. L'élaboration d'hétérostructures associant hétérojonctions et homojonctions pourra ensuite être envisagée pour la réalisation de fonctions électroniques basées sur des nanofils de SiGe.

D'autre part, la réalisation de capteurs basés sur des nanofils connectés sur membranes souples semble également être une piste à poursuivre. En effet, il pourrait être pertinent d'utiliser les contraintes appliquées par la déformation des membranes au nanofils pour faire varier des largeurs de jonctions dans des diodes tunnels à nanofils. La modulation de courant par la contrainte pourrait alors permettre la réalisation de nanocapteurs haute sensibilité. Ces technologies pourront ensuite adaptées aux nanofils piézoélectrique afin de réaliser des capteurs par génération de potentiels piézoélectrique grâce à la contrainte.

## Annexe A

# Détermination de la fraction de Ge par spectroscopie Raman

### Aspect théorique

La spectroscopie Raman est une technique basée sur la diffusion, par une molécule ou un réseau, d'un rayonnement monochromatique classiquement généré par une source laser. Lorsqu'un milieu matériel est soumis à un rayonnement monochromatique, une certaine fraction des photons de ce rayonnement est absorbée et diffuse dans l'échantillon. Une infime partie de ces photons diffusés subit une diffusion inélastique qui induit une variation de la fréquence de ces photons par rapport à celle du rayonnement incident. Il s'agit de l'effet Raman. Les photons diffusés sont ré-émis et collectés, et leur décalage en fréquence analysé afin de récolter des informations sur les modes vibratoires, et donc la nature de l'échantillon.

L'exposition d'un réseau cristallin à un rayonnement laser induit une excitation de ce réseau, et dans le cas de la diffusion inélastique des photons, un échange d'énergie par création ou annihilation d'un phonon. La longueur d'onde du rayonnement émis par l'échantillon peut alors être supérieure (décalage Stokes) ou inférieure (anti-Stokes) à la longueur d'onde incidente. Généralement, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

Le décalage de longueur d'onde est directement lié à la nature chimique de l'échantillon. L'étude du spectre Raman d'un échantillon peut ainsi permettre d'en déterminer la composition. La spectroscopie Raman offre l'avantage d'être non destructive et de pouvoir être utilisée sur des échantillons de très petites dimensions.

### Aspect pratique

Un équipement Raman est constitué de quatre parties principales

- une source excitatrice (laser),
- des optiques pour l'éclairage et la collecte du rayonnement émis,
- un système de filtres permettant de sélectionner la longueur d'onde désirée,
- un détecteur (photodiode, CCD, etc.)

Dans notre cas, les spectres sont réalisés sur échantillons de nanofils directement après croissance. Les nanofils sont donc *as-grown*, sur leur substrat de croissance. L'échantillon est éclairé par un laser rouge (633 nm) dont le spot représente une surface d'environ  $1\mu\text{m}^2$ . Des filtres

peuvent être appliqués afin de réduire la puissance incidente qui pourrait conduire à un échauffement de l'échantillon et à un décalage des raies. Des tests réalisés sur plusieurs échantillons de nanofils ont montré que l'utilisation d'un filtre 1/10 n'induisait pas de décalage notable. Dans ces conditions, la durée typique d'acquisition est de 30 secondes.

## Exploitation du spectre Raman d'un échantillon de SiGe

Le spectre Raman d'un échantillon de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  comporte trois raies principales correspondant à la diffusion des phonons optiques faisant intervenir les vibrations de type Ge-Ge ( $\sim 300\text{cm}^{-1}$ ), Si-Ge ( $\sim 400\text{cm}^{-1}$ ), et Si-Si ( $\sim 500\text{cm}^{-1}$ ).

Alonso et coll. [112] remarquent que, dans le cas d'un alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  relaxé, le pic Si-Si varie linéairement avec la fraction de Ge,  $x$ , selon la relation suivante :

$$\omega_{\text{Si-Si}}^x = \omega_{\text{Si-Si}}^0 - 70x \quad (\text{A.1})$$

où  $\omega_{\text{Si-Si}}^x$  est la fréquence du pic Si-Si mesuré sur l'échantillon de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\omega_{\text{Si-Si}}^0$ , la fréquence du pic de Si-Si mesuré sur un échantillon de Si pur, et  $x$  représente la fraction de Ge.

De la même façon, Chen et coll. [233] propose une relation pour le décalage du pic de Ge :

$$\omega_{\text{Ge-Ge}}^x = \omega_{\text{Ge-Ge}}^0 + 16x \quad (\text{A.2})$$

où  $\omega_{\text{Ge-Ge}}^x$  est la fréquence du pic Ge-Ge mesuré sur l'échantillon de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\omega_{\text{Ge-Ge}}^0$ , la fréquence du pic de Ge-Ge mesuré sur un échantillon de Ge pur, et  $x$  représente la fraction de Ge.

La figure A.1 représente le spectre typique d'un échantillon de SiGe. Les deux pics Si-Si visible correspondent aux nanofils de SiGe ( $\omega_{\text{Si-Si}}^x$ ), et au substrat de silicium ( $\omega_{\text{Si-Si}}^0$ ).

La présence du pic Si-Si correspondant au silicium pur, et imputable au substrat de Si(111), facilite la détermination de la fraction de Ge grâce au décalage du pic Si-Si. Ces deux pics étant généralement bien mieux définis que les pics Ge-Ge. Sauf indication contraire, la fraction  $x$  de Ge de nos nanofils  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est déterminé à partir des valeurs  $\omega_{\text{Ge-Ge}}^x$  et  $\omega_{\text{Ge-Ge}}^0$  et de l'équation A.1.

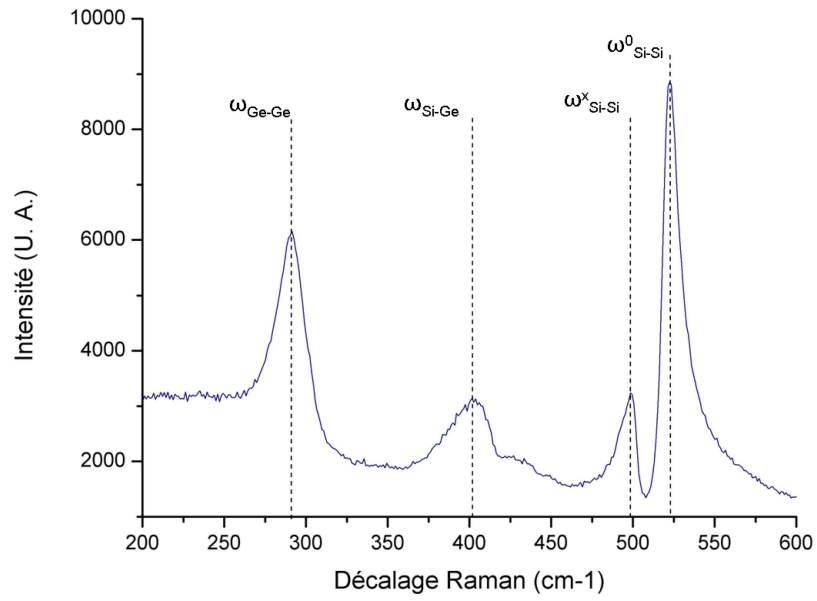


FIGURE A.1 – Spectre Raman d'un échantillon de nanofils SiGe. On aperçoit clairement les pics Ge-Ge, Si-Ge, et les pics Si-Si correspondant aux nanofils SiGe et au substrat Si(111). (conditions de croissance :  $R = 0.09$ ,  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4/5$  Torr,  $t = 40$  minutes, et  $x=0.5$ )





## Annexe B

# Détermination de la fraction de Ge par diffraction des rayons X

### Aspect théorique

La diffraction des rayons X est une technique de non destructive de caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer les phases cristallines, les contraintes, ou encore les structures cristallines, et d'en déduire la composition dans certains cas.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est proche des distances interatomiques. Ainsi, un faisceau de rayons X envoyé sur un réseau cristallin diffracte dans des directions particulières, dépendantes de la structure du réseau.

Dans un cristal, l'arrangement périodique tridimensionnel des éléments constituant le réseau cristallin implique l'existence de directions particulières et de plans associés à ces directions. La distance entre ces plans est appelée distance interréticulaire. Elle dépend de la structure cristalline et de la nature des atomes constituant le cristal. La *loi de Bragg* décrit les conditions de diffraction d'une famille de plans en fonction de la distance interréticulaire,  $d$ , la longueur d'onde du rayon incident,  $\lambda$ , et l'angle d'incidence du rayon par rapport à la famille de plans,  $\theta$  :

$$2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{B.1})$$

( $n$  est l'ordre de diffraction)

Ainsi, pour un angle de diffraction donné, il est possible de déduire la distance interréticulaire de la famille de plan diffractant.

Enfin, d'après l'approximation de la *loi de Vegard*, le paramètre de maille d'un alliage solide de deux éléments A et B varie linéairement entre le paramètre de maille de l'élément A et celui de l'élément B en fonction de la composition. Pour l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , l'approximation linéaire de la *loi de Vegard* est exprimée comme suit :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}}(1 - x) + a_{\text{Ge}}x \quad (\text{B.2})$$

où  $a_i$  est la paramètre de maille du matériau  $i$ .

Il est important de noter que des corrections ont été apportées à cette approximation linéaire de l'évolution du paramètre de maille avec la fraction de Ge dans l'alliage SiGe. Dismukes [234], a notamment démontré que la variation du paramètre de maille n'était pas parfaitement linéaire mais présentait une légère courbure. Ainsi, l'utilisation de l'approximation linéaire de Vegard conduit à une surestimation de la fraction de Ge pouvant atteindre 7% à  $x=0.5$ .

Nous avons utilisé cette approximation, jugeant que cette erreur n'était pas majoritaire dans la chaîne d'analyse de la composition. Néanmoins, l'utilisation de la loi de Dismukes aurait permis d'obtenir des résultats plus roche de la réalité.

Le Si, Ge et SiGe cristallisant dans le système cubique, la relation entre le paramètre de maille et les distances interréticulaires est donnée par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{B.3})$$

## Aspect pratique

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, l'échantillon de nanofils *as-grown* et monté sur un porte-échantillon de sorte qu'il soit parfaitement aligné avec ce dernier. Il est ensuite placé dans le diffractomètre qui comporte un source de rayons X (cuivre,  $k\alpha_1 = 1.54\text{\AA}$ ), et un goniomètre permettant une mesure  $\theta/2\theta$ . La mesure consiste à bombarder l'échantillon d'un faisceau de rayons X et à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle d'incidence du faisceau. Les différents éléments (tube source, échantillon, et détecteur) sont montés sur un goniomètre permettant la variation de l'angle d'incidence et de mesure (figure B.1).

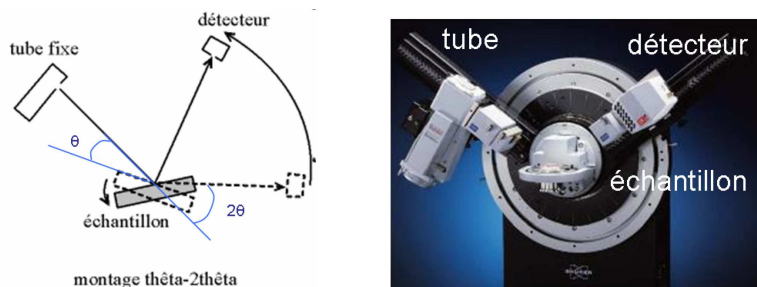


FIGURE B.1 – Montage de mesure  $\theta/2\theta$  et goniomètre de la marque Bruker.

La diffraction du faisceau de rayon X dans des directions particulières génère des pics d'intensités en fonction de l'angle mesuré. Une fois la structure et la nature du matériaux, et la famille de plans diffractant déterminés, L'analyse de la position des pics permet de déduire la fraction de Ge,  $x$ , dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Le diffractogramme typique d'un échantillon de nanofils SiGe crûs dans la direction  $\langle 111 \rangle$  sur un substrat Si(111) montrant l'intensité diffracté en fonction de l'angle  $2\theta$  est présenté sur la figure B.2.

Dans le cas de la diffraction de la famille de plans (111) d'un cristal de SiGe cubique, la relation entre la position du pic SiGe ( $\theta_{\text{SiGe}}$ ) et la fraction de Ge,  $x_{\text{Ge}}$ , est déduite des relations 2.1, 2.2, et 2.3 :

$$x_{\text{Ge}} = \frac{\theta_{\text{Si}} - \theta_{\text{SiGe}}}{\theta_{\text{SiGe}}} \times \frac{\theta_{\text{Ge}}}{\theta_{\text{Si}} - \theta_{\text{Ge}}} \quad (\text{B.4})$$

où  $\theta_{\text{Si}}$  et  $\theta_{\text{Ge}}$  sont les positions  $2\theta$  des pics correspondants aux directions  $\langle 111 \rangle$  du Si et du Ge, calculées théoriquement.

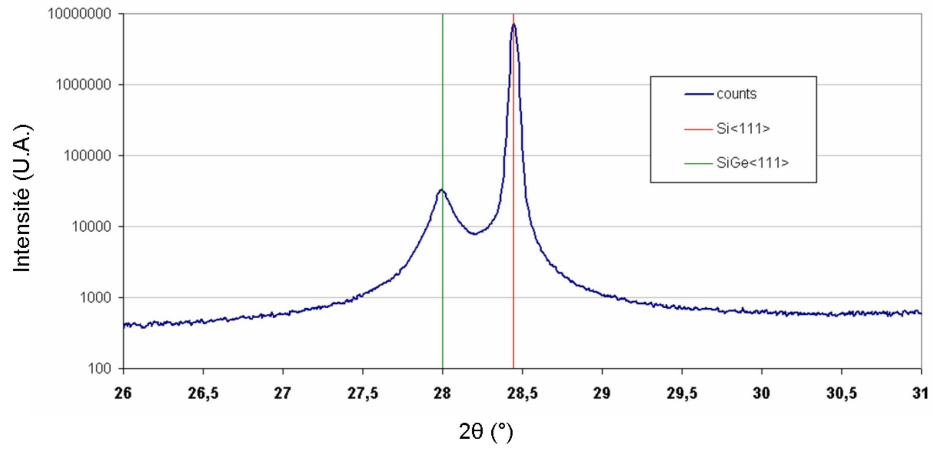


FIGURE B.2 – Diffractogramme d'un échantillon de nanofils de SiGe crûs sur substrat de Si(111). Les deux pics correspondant aux nanofils et au substrat se distinguent parfaitement. La mesure de la position du pic correspondant aux nanofils de SiGe permet le calcul de la fraction de Ge. La mesure du pic correspondant au pic Si du substrat et la comparaison à sa valeur théorique permet de vérifier le bon alignement de l'échantillon avec l'ensemble du dispositif de mesure.



# Bibliographie

- [1] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang, and S. X. Mao. Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope. *Nano Lett.*, 4(4) :587 – 590, 2004.
- [2] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. Zhu, and Z. L. Wang. High-Output Nanogenerator by Rational Unipolar Assembly of Conical Nanowires and Its Application for Driving a Small Liquid Crystal Display. *Nano Lett.*, 10(12) :5025, 2010.
- [3] X. Xu, B. Bercu, F. Lime, and L. Montès. An innovative NEMS pressure sensor approach based on heterostructure nanowire. *Microelectron. Eng.*, 87(3) :406 – 411, 2010.
- [4] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber. Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 104(22) :5213, 2000.
- [5] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, and M. Meyyappan. Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor. *Nano Lett.*, 4(7) :1247 – 1252, 2004.
- [6] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Lett.*, 6(5) :973 – 977, 2006.
- [7] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gçsele. Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor. *small*, 2(1) :85 – 88, 2006.
- [8] Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, and C. M. Lieber. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 5(6) :1143 – 1146, 2005.
- [9] C. Yang, Z. Zhong, and C. M. Lieber. Encoding Electronic Properties by Synthesis of Axial Modulation-Doped Silicon Nanowires. *Science*, 310 :1304, 2005.
- [10] C. Thelander, T. Martensson, M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83(10) :2052, 2003.
- [11] C. Thelander, H. A. Nilsson, L. E. Jensen, and L. Samuelson. Nanowire Single-Electron Memory. *Nano Lett.*, 5(4) :635 – 638, 2005.
- [12] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. LAuhon, K. H. Kim, and C. M. Lieber. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science*, 294 :1313, 2001.
- [13] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C. M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materialstoday*, 9(10) :18, 2006.

- [14] M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Science*, 415 :617, 2002.
- [15] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C. M. Lieber. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.*, 5(11) :2287 – 2291, 2005.
- [16] Z. Zhong, D. Wang, M. W. Bockrath, and C. M. Lieber. Nanowire Crossbar Arrays as Address Decoders for Integrated Nanosystems. *Science*, 302 :1377, 2003.
- [17] T. I. Kamins, S. Sharma, M. S. Islam, and R. S. Williams. Metal-Catalyzed Silicon Nanowires : Control and Connection. *Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology, Nagoya, Japan.*, 2005.
- [18] M. Saif Islam and R. S. Williams S. Sharma, T. I. Kamins. Ultrahigh-density silicon nanobridges formed between two vertical silicon surfaces. *nanotechnology*, 10, 2004.
- [19] N. J. Qutoriano and T. I. Kamins. Integratable Nanowire Transistors. *Nano Lett.*, 16(12) :4410 – 4414, 2008.
- [20] B. Salem, F. Dhalluin, H. Abed ad T. Baron, P. Gentile, N. Pauc, and P. Ferret. Self-connected horizontal silicon nanowire field effect transistor. *Solid State Commun.*, 149 :799–801, 2009.
- [21] A. Husain, J. Hone, H. W. Ch. Postma, X. M. H. Huang, T. Drake, M. Barbic, A. Scherer, and M. L. Roukes. Nanowire-based very-high-frequency electromechanical resonator. *Appl. Phys. Lett.*, 83(6) :1240, 2003.
- [22] X. L. Feng, R. He, P. Yang, and M. L. Roukes. Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators. *Nano Lett.*, 7(7) :1953 – 1959, 2007.
- [23] Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinici, and M. L. Roukes. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett.*, 6(4) :583, 2006.
- [24] K. Jensen, K. Kim, and A. Zettl. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature Nanotech.*, 3(2008) :533, 2008.
- [25] M. Li, R. B. Bhiladvala, T. J. Morrow, J. A. Sioss, K.-K. Lew, J. M. Redwing, C. D. Keating, and T. S. Mayer. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays. *Nature Nanotech.*, 3 :88, 2008.
- [26] X. L. Feng, M. H. Matheny, C. A. Zorman, M. Mehregany, and M. L. Roukes. Low Voltage Nanoelectromechanical Switches Based on Silicon Carbide Nanowires. *Nano Lett.*, 10 :2891 – 2896, 2010.
- [27] K. J. Ziegler, D. M. Lyons, J. D. Holmes, D. Erts, B. Polyakov, H. Olin, K. Svensson, and E. Olsson. Bistable nanoelectromechanical devices. *Appl. Phys. Lett.*, 84(20) :4074, 2004.
- [28] C.-Y. Nam, P. Jaroenapibal, D. Tham, D. E. Luzzi, S. Evoy, and J. E. Fischer. Diameter-Dependent Electromechanical Properties of GaN Nanowires. *Nano Lett.*, 6(2) :153 – 158, 2006.
- [29] R. B. Karabalin, S. C. Masmanidis, and M. L. Roukes. Efficient parametric amplification in high and very high frequency piezoelectric nanoelectromechanical systems. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :183101, 2010.

- [30] R. He, X. L. Feng, M. L. Roukes, and P. Yang. Self-Transducing Silicon Nanowire Electromechanical Systems at Room Temperature. *Nano Lett.*, 8(6) :1756 – 1761, 2008.
- [31] Z. L. Wang and J. Song. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 312 :242, 2006.
- [32] J. Song, J. Zhou, and Z. L. Wang. Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire. A Technology for Harvesting Electricity from the Environment. *Nano Lett.*, 6(8) :1656 – 1662, 2006.
- [33] J. Song, H. Xie, W. Wu, V. R. Joseph, C. F. J. Wu, and Z. L. Wang. Robust Optimization of the Output Voltage of Nanogenerators by Statistical Design of Experiments. *Nano Res.*, 3(9) :613 – 619, 2010.
- [34] M.-P. Lu, J. Song, M.-Y. Lu, M.-T. Chen, Y. Gao, L.-J. Chen, and Z. L. Wang. Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays. *Nano Lett.*, 9(3) :1223 – 1227, 2009.
- [35] S. S. Lin, J. H. Song, Y. F. Lu, and Z. L. Wang. Identifying individual n-and p-type ZnO nanowires by the output voltage sign of piezoelectric nanogenerator. *Nanotechnology*, 20 :365703, 2009.
- [36] J. Song, X. Wang, J. Liu, H. Liu, Y. Li, and Z. L. Wang. Piezoelectric Potential Output from ZnO Nanowire Functionalized with p-Type Oligomer. *Nano Lett.*, 8(1) :203 – 207, 2008.
- [37] C.-T. Huang, J. Song, W.-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen, and Z. L. Wang. GaN Nanowire Arrays for High-Output Nanogenerators. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 :4766 – 4771, 2010.
- [38] M. Alexe, S. Senz, M. A. Schubert, D. Hesse, and s. U. Go. Energy Harvesting Using Nanowires? *Adv. Mater.*, 20 :4021 – 4026, 2008.
- [39] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*, 9(3) :239, 2010.
- [40] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449 :885, 2007.
- [41] O. Gunawan and S. Guha. Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(8) :1388 – 1393, 2009.
- [42] C. Y. Kuo, C. Gau, and B. T. Dai. Photovoltaic characteristics of silicon nanowire arrays synthesized by vapor-liquid-solid process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 :154–157, 2011.
- [43] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *nature materials*, 4(2) :455, 2005.
- [44] J. B. Baxter and E. S. Aydila. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :053114, 2005.



- [45] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 293 :1289, 2001.
- [46] G. S. Aluri, A. Motayed, A. V. Davydov, V. P. Oleshko, K. A. Bertness, N. A. Sanford, and M. V. Rao. Highly selective GaN-nanowire/TiO<sub>2</sub>-nanocluster hybrid sensors for detection of benzene and related environment pollutants. *Nanotechnology*, 22 :295503, 2011.
- [47] J. I. Hahm and C. M. Lieber. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Macromolecules*, 4(1) :51 – 54, 2004.
- [48] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nat. Biotechnol.*, 23(10) :1294, 2005.
- [49] W. Kim, J. K. Ng, M. E. Kunitake, B. R. Conklin, and P. Yang. Interfacing Silicon Nanowires with Mammalian Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(2) :7228 – 7229, 2007.
- [50] T. E. McKnight, A. V. Melechko, D. K. Hensley, D. G. J. Mann, G. D. Griffin, and M. L. Simpson. Tracking Gene Expression after DNA Delivery Using Spatially Indexed Nanofiber Arrays. *Nano Lett.*, 4(7) :1213 – 1219, 2004.
- [51] D. Cai, J. M. Mataraza, Z.-H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, and Z. Ren. Highly efficient molecular delivery into mammalian cells using carbon nanotube spearing. *NATURE METHODS*, 2(6) :449, 2005.
- [52] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal growth. *App. Phys. Lett.*, 4(5) :89 – 90, 1964.
- [53] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 78(15) :1 – 3, 2001.
- [54] S. Takeda, H. Fujii, Y. Kawakita, S. Tahara, S. Nakashima, S. Kohara, and M. Itou. Structure of eutectic alloys of Au with Si and Ge. *J. Alloys Compd.*, 452 :149 – 153, 2008.
- [55] M. Hansen and K. Anderko. Genium Publishin Corporation, 2nd edition, 1988.
- [56] D. Dutartre, P. Warren, I. Sagnes, P. A. BAdoz, A. perio, J. C. Dupuis, and G. Prudon. Epitaxy and doping of Si and SiGe at low temperature by rapid thermal chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(3) :1134, 1993.
- [57] J. M. Hartmann, F. Andrieu, D. Lafond, T. Ernst, Y. Bogumilowicz, V. Delaye, O. Weber, D. Rouchon, A. M. Papon, and N. Cherkashin. Reduced Pressure-Chemical Vapour Deposition of Si/SiGe heterostructures for nanoelectronics. *Mater. Sci. Eng., B*, 155 :76 – 84, 2008.
- [58] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, and C. M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 :1247 – 1260, 2004.
- [59] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature*, 1(2006) :2 – 5, 2006.
- [60] J. Bae, N. N. Kulkarni, J. P. Zhou, J. G. Ekerdt, and C.-K. S. a. VLS growth of Si nanocones using Ga and Al catalysts. *J. Cryst. Growth*, 310 :4407 – 4411, 2008.

- [61] Y. Ke, X. Weng, J. M. Redwing, C. M. Eichfeld, T. R. Swisher, S. E. Mohny, and Y. M. Habib. Fabrication and Electrical Properties of Si Nanowires Synthesized by Al Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Growth. *Nano Lett.*, 14(12) :2009, 2009.
- [62] S.-Y. Choi, W. Y. Fung, and W. Lua. Growth and electrical properties of Al-catalyzed Si nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 98 :033108, 2011.
- [63] A. M. Morales and C. M. Lieber. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*, 279 :208, 1998.
- [64] Y. Yao and S. Fan. Si nanowires synthesized with Cu catalyst. *Mater. Lett.*, 61 :177 – 181, 2007.
- [65] S.-W. Jee, J. Kim, J.-Y. Jung, H.-D. Um, S. A. Moiz, B. Yoo, H. K. Cho, Y. C. Park, and J.-H. Lee. Ni-catalyzed growth of silicon wire arrays for a Schottky diode. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :042103, 2010.
- [66] T. I. Kamins, R. S. Williams, Y. Chen, Y.-L. Chang, and Y. A. Chang. Chemical vapor deposition of Si nanowires nucleated by TiSi<sub>2</sub> islands on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 76(5) :640 – 670, 2000.
- [67] T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, and J. S. Harris. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition : Microscopy and growth mechanisms. *J. Appl. Phys.*, 89(2) :2 – 4, 2001.
- [68] J. L. Lensch-Falk, E. R. Hemesath, D. E. Perea, and L. J. Lauhon. Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires. *J. Mater. Chem.*, 19 :849, 2009.
- [69] P. Buffat and J. P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13(6) :2287, 1976.
- [70] T. U. Schüllli, R. daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond, and A. Pasturel. Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets. *Nature*, 464 :1174, 2010.
- [71] C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, and F. M. Ross. Structure, Growth Kinetics, and Ledge Flow during Vapor-Solid-Solid Growth of Copper-Catalyzed Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 10 :514 – 519, 2010.
- [72] D. E. Perea, E. R. Hemesath, E. J. Schwalbach, J. L. Lensch-Falk, P. W. Voorhees, and L. J. Lauhon. Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 4 :315, 2009.
- [73] T. Ernst, L. Duraffourg, C. Dupré, E. Bernard, P. Andreucci, S. Bécu, E. Ollier, A. Hubert, C. Halté, J. Buckley, O. Thomas, G. Delapierre, S. Deleonibus, B. de Salvo, P. Robert, and O. Faynot. Novel Si-based nanowire devices : Will they serve ultimate MOSFETs scaling or ultimate hybrid integration.
- [74] R. Braunstein, A. R. Moore, and F. Herman. Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys. *Phys. Rev.*, 109(3) :695, 1958.
- [75] C. G. Van de Walle. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B*, 34(8) :5621, 1986.
- [76] R. People and J. C. Bean. Band alignments of coherently strained GeSi/Si heterostructures on (001) GeSi substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 48(8) :538, 1986.

- [77] R. People. Physics and Applications of Ge/Si Strained-Layer Heterostructures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE - 22(9) :1696, 1986.
- [78] M. V. Fischetti and S. E. Laux. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys. *J. Appl. Phys.*, 80(4) :2234, 1996.
- [79] K. Rim, R. Anderson, D. Boyd, F. Cardone, K. Chan, H. Chen, S. Christensen, J. Chu, K. Jenkins, T. Kanarsky, S. Koester, B. H. Lee, K. Lee, V. Mazzeo, A. Mocuta, D. Mocuta, P. M. Mooney, P. Oldiges, J. Ott, P. Ronsheim, R. Roy, A. Steegen, M. Yang, H. Zhu, M. Jeong, and H.-S. P. Wong. Strained Si CMOS (SS CMOS) technology : Opportunities and challenges. *Solid-State Electron.*, 47 :1133 – 1139, 2003.
- [80] S.M. Sze. Wiley-Interscience, 2nd edition, 1981.
- [81] D. J. Paul. Silicon germanium heterostructures in electronics : The present and the future. *Thin Solid Films*, 321 :172 – 180, 1998.
- [82] D. Harame, L. Larson, M. Caset, S. Kovacic, S. Voinigescu, T. Tewksbury, D. Nguyen-Ngoc, K. Stein, J. Cressler, S.-J. Jeng, J. Malinowski, R. Groves, E. Eld, D. Sunderland, D. Rensch, M. Gilbert, K. Schonenberg, D. Ahlgren, S. Rosenbaum, J. Glenn, and B. Meyerson. SiGe HBT Technology : Device and Application Issues. volume 30, page 731, 1995.
- [83] D. L. Harame, J. H. Comfort, J. D. Cressler, E. F. Crabb, J. Y.-C. Su, B. S. Meyerson, and T. Tice. Si/SiGe epitaxial-base transistors. Part II : Process integration and analog applications. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 42(3) :469, 1995.
- [84] S. Verdonckt-Vandebroek, E. F. Crabbé, B. S. Meyerson, D. L. Harame, P. J. Restle, J. M. C. Stork, and J. B. Johnson. SiGe-channel heterojunction p-MOSFET's. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 41(1) :90, 1994.
- [85] I. Adesida, M. Arafa, K. Ismail, J. O. Chu, and B. S. Meyerson. Submicrometer p-Type SiGe Modulation-Doped Field-Effect Transistors for High Speed Applications. *Microelectronic Engineering*, 35 :257 – 260, 1997.
- [86] F. Schaffler. High-mobility Si and Ge structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 12 :1515, 1997.
- [87] C. H. Chern, J. M. G. Tijero, K. L. Wang, and S. J. Wanga. Resonant magnetotunneling of GeS resonant tunneling structures grown at extremely low temperature by molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(2) :937, 1992.
- [88] S. L. Rommel, T. E. Dillon, M. W. Dashiell, H. Feng, J. Kolodzey, P. R. Berger, P. E. Thompson, K. D. Hobart, R. Lake, A. C. Seabaugh, G. Klimeck, and D. K. Blanks. Room temperature operation of epitaxially grown Si/Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>/Si resonant interband tunneling diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 73(15) :2191, 1998.
- [89] Y. S. Tang, W.-X. Ni, C. M. S. Torres, and G. V. Hansson. Fabrication and characterisation of Si-SiGe quantum dot light emitting diodes. *Electron. letters*, 31(16) :1385, 1995.
- [90] R. People, J. C. Bean, C. G. Bethea, S. K. Sputz, and L. J. Peticolas. Broadband (8-14  $\mu\text{m}$ ), normal incidence, pseudomorphic GeSi/Si strained-layer infrared photodetector operating between 20 and 77K. *Appl. Phys. Lett.*, 61(9) :1122, 1992.

- [91] M. Bauer, C. Schollhorn, K. Lyutovich, E. Kasper, M. Jutzi, and M. Berroth. High Ge content photodetectors on thin SiGe buffers. *Mater. Sci. Eng., B*, B89 :77 – 83, 2002.
- [92] D. C. Herbert. Theory of SiGe Waveguide Avalanche Detectors Operating at  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ . *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 45(4) :791, 1998.
- [93] K. Washio. SiGe HBTs and ICs for optical-fiber communication systems. *Solid-State Electron.*, 43 :1619, 1999.
- [94] A. Majumdar. Science is a registered trademark of AAAS. *Science*, 303 :777, 2004.
- [95] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys. *Nano Lett.*, 8(12) :4670 – 4674, 2008.
- [96] C.-J. Kim, J.-E. Yang, H.-S. Lee, H. M. Jang, M.-H. Joa, W.-H. Park, Z. H. Kim, and S. Maeng. Fabrication of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy nanowire field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :033104, 2007.
- [97] S. J. Whang, S. J. Lee, W. F. Yang, B. J. Cho, and D. L. Kwong. Study on the synthesis of high quality single crystalline Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowire and its transport properties. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :072105, 2007.
- [98] C. Qi, G. Goncher, R. solanki, and J. Jordan. SiGe nanowire growth and characterization. *Nanotechnology*, 18 :075302, 2007.
- [99] J. Nah, E.-S. Liu, D. Shahrjerdi, K. M. Varahramyan, S. K. Banerjee, and E. Tutuc. Realization of dual-gated Ge- Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> core-shell nanowire field effect transistors with highly doped source and drain. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :063117, 2009.
- [100] W. W. Fang, N. Singh, L. K. Bera, H. S. Nguyen, S. C. Rustagi, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong. Vertically Stacked SiGe Nanowire Array Channel CMOS Transistors. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 28(3) :211, 2007.
- [101] N. Singh, K. D. Buddharaju, S. K. Manhas, A. Agarwal, S. C. Rustagi, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong. Si, SiGe Nanowire Devices by Top-Down Technology and Their Applications. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 55(11) :3107, 2008.
- [102] D. Jang, J. W. Lee, K. Tachi, L. Montes, T. Ernst, G. T. Kim, and G. Ghibaudo. Low-frequency noise in strained SiGe core-shell nanowire p-channel field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :073505, 2010.
- [103] M. Amato, M. Palummo, and S. Ossicini. Reduced quantum confinement effect and electron-hole separation in SiGe nanowires. *Phys. Rev.*, 79 :201302, 2009.
- [104] M. Palummo, M. Amato, and S. Ossicini. Ab initio optoelectronic properties of SiGe nanowires : Role of many-body effects. *Phys. Rev.*, 82 :073305, 2010.
- [105] R. Pekoz, O. B. Malcioglu, and J.-Y. Raty. First-principles design of efficient solar cells using two-dimensional arrays of core-shell and layered SiGe nanowires. *Phys. Rev.*, 83 :035317, 2011.

- [106] Y.-J. Hyun, A. Lugstein, M. Steinmair, E. Bertagnoli, and P. Pongratz. Orientation specific synthesis of kinked silicon nanowires grown by the vapour–liquid–solid mechanism. *Nanotechnology*, 20 :125606, 2009.
- [107] K. R. Williams and R. S. Muller. Etch Rates for Micromachining Processing. *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, 5(4) :256, 1996.
- [108] H. Angermann, J. Rappich, I. Sieber, K. Hübener, and J. Hauschild. Smoothing and passivation of special Si(111) substrates : Studied by SPV, PL, AFM and SEM measurements. *Anal. Chem.*, 390 :1463 – 1470, 2008.
- [109] Florian Dhalluin. *Nanofils de Silicium : depot chimique en phase vapeur assiste parlyseurs metalliques et premices d’integration*. PhD thesis, Universite Grenoble I - Joseph Fourier, 2009.
- [110] Fabrice Oehler. *Etude et comprehension des mecanismes de croissance catalysee de nanofils de silicium obtenus par depot chimique en phase vapeur*. PhD thesis, Universite de Grenoble, 2010.
- [111] E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Hollander, and H. Kibbel. Test of Vegard’s law in thin epitaxial SiGe layers. *J. Cryst. Growth*, 157 :68 – 72, 1995.
- [112] M. I. Alonso and K. Winter. Raman spectra of c-SiGe alloys. *Phys. Rev. B*, 39(14) :10056, 1989.
- [113] K.-K. Lew, L. Pan, E. C. Dickey, and J. M. Redwing. Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon-Germanium Nanowires. *Adv. Mater.*, 15 :2073, 2003.
- [114] K.-K. Lew, L. Pan, E. C. Dickey, and J. M. Redwing. Effect of growth conditions on the composition and structure of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowires grown by vapor-liquid-solid growth. *J. Mater. Res.*, 21(11) :2876, 2006.
- [115] T. Kawashima, G. Imamura, M. Fujii, S. Hayashi, T. Saitoh, and K. Komori. Raman and electron microscopic studies of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy nanowires grown by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 102 :124307, 2007.
- [116] U. Givan and F. Patolsky. Pressure-Modulated Alloy Composition in Si(1-x)Ge<sub>x</sub> Nanowires. *Nano Lett.*, 9(5) :1775 – 1779, 2009.
- [117] E. Dailey, P. Madras, and J. Drucker. Composition and growth direction control of epitaxial vapor-liquid-solidgrown SiGe nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :143106, 2010.
- [118] F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile, and J.-C. Harmand. Silicon nanowires : Diameter dependence of growth rate and delay in growth. *Appl. Phys. Lett.*, 96 :133109, 2010.
- [119] J. M. Hartmann. Low temperature growth kinetics of high Ge content SiGe in reduced pressure-chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 305 :113 – 121, 2007.
- [120] G. Capellini, M. De Seta, Y. Busby, M. Pea, F. Evangelisti, G. Nicotra, C. Spinella, M. Nardone, and C. Ferrari. Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si. *J. Appl. Phys.*, 107 :063504, 2010.
- [121] S.-M. Jang, K. Liao, and R. Reif. Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon-Germanium from Silane and Germane I. Kinetics. *J. Electrochem. Soc.*, 142(10) :3513, 1995.

- [122] Y. Bogumilowicz, J. M. Hartmann, G. Rolland, and T. Billon. SiGe high-temperature growth kinetics in reduced pressure-chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 274 :28 – 37, 2005.
- [123] S. Gu, Y. Zheng, R. Zhang, R. Wang, and P. Zhong. Ge composition and temperature dependence of the deposition of SiGe layers. *J. Appl. Phys.*, 75(10) :5382, 1994.
- [124] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 96(68) :096105, 2006.
- [125] J. W. Dailey, J. Taraci, T. Clement, D. J. Smith, J. Drucker, and S. T. Picraux. Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon. *J. Appl. Phys.*, 96(12) :7556, 2004.
- [126] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. D. Hertog, P. Ferret, and T. Baron. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees. *NANOTECHNOLOGY*, 19 :125608, 2008.
- [127] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter dependence of the growth velocity of silicon nanowires synthesized via the vapor-liquid-solid mechanism. *Phys. Rev. B*, 75 :045335, 2007.
- [128] F. Dhalluin, P. J. Desré, J.-L. Rouvière, P. Ferret, and P. Gentile. Critical condition for growth of silicon nanowires. *J. Appl. Phys.*, 102 :094906, 2007.
- [129] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 15(3) :554, 1996.
- [130] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, and R. M. Tromp. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*, 440 :1 – 5, 2006.
- [131] X. Zhang, K.-K. Lew, P. Nimmatoori, J. M. Redwing, and E. C. Dickey. Diameter-Dependent Composition of Vapor-Liquid-Solid Grown Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Nanowires. *Nano Lett.*, 7(10) :3241 – 3245, 2007.
- [132] U. Givan, M. Kwiat, and F. Patolsky. The Influence of Doping on the Chemical Composition, Morphology and Electrical Properties of Si(1-x)Ge<sub>x</sub> Nanowires. *J. Phys. Chem. C*, 114 :4331 – 4335, 2010.
- [133] A. Lugstein, M. Steinmair, Y. J. Hyun, G. Hauer, P. Pongratz, and E. Bertagnolli. Pressure-Induced Orientation Control of the Growth of Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 8(8) :2310 – 2314, 2008.
- [134] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 5(5) :931 – 935, 2005.
- [135] T. I. Kamins, X. Li, R. S. Williams, and X. Liu. Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates. *Nano Lett.*, 4(3) :503 – 506, 2004.
- [136] J. H. Woodruff, J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and C. E. D. Chidsey. Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal. *Nano Lett.*, 7(6) :1637 – 1642, 2007.
- [137] H. Adhikari, A. F. Marshall, C. E. D. Chidsey, and P. C. McIntyre. Germanium Nanowire Epitaxy : Shape and Orientation Control. *Nano Lett.*, 6(2) :318 – 323, 2006.

- [138] H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishib, J. Woodruffa, C. Chidsey, and P. C. McIntyre. Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates. *J. Appl. Phys.*, 100 :024318, 2006.
- [139] C.-B. Jin, J.-E. Yang, and M.-H. Joa. Shape-controlled growth of single-crystalline Ge nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :193105, 2006.
- [140] P. Madras, E. Dailey, and J. Drucker. Kinetically Induced Kinking of Vapor-Liquid-Solid Grown Epitaxial Si Nanowires. *Nano Lett.*, 9(11) :3826 – 3830, 2009.
- [141] M. T. Borgström, J. Wallentin, J. Trägårdh, P. Ramvall, M. Ek, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, and K. Deppert. In Situ Etching for Total Control Over Axial and Radial Nanowire Growth. *Nano Res*, 3(264) :264 – 270, 2010.
- [142] J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and C. E. D. Chidsey. Growth of germanium crystals from electrodeposited gold in local crucibles. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :044103, 2009.
- [143] J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, Y. Sun, P. C. McIntyre, P. A. Pianetta, and C. E. D. Chidsey. Gold Removal from Germanium Nanowires. *Langmuir*, 25(16) :9473 – 9479, 2009.
- [144] T. I. Kamins, G. A. D. Briggs, and R. S. Williams. Influence of HCl on the chemical vapor deposition and etching of Ge islands on Si(001). *Appl. Phys. Lett.*, 73(13) :1862, 1998.
- [145] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, and P. Ferret. The effects of HCl on silicon nanowire growth : Surface chlorination and existence of a ‘diffusion-limited minimum diameter’. *Nanotechnology*, 20 :475307, 2009.
- [146] S. Sharma and T. I. Kamins. Synthesis of thin silicon nanowires using gold-catalyzed chemical vapor deposition. *Appl. Phys. A*, 80 :1225 – 1229, 2005.
- [147] J. M. Hartmann, F. Champay, V. Loup, G. Rolland, and M. N. Semeria. Effect of HCl on the SiGe growth kinetics in reduced pressure-chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 241 :93 – 100, 2002.
- [148] T. I. Kamins, D. W. Vook, P. K. Yu, and J. E. Turner. Kinetics of selective epitaxial deposition of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 61(6) :669, 1992.
- [149] P. Tomasini, V. Machkaoutsan, and S. G. Thomas. Analysis of silicon germanium vapor phase epitaxy kinetics. *Thin Solid Films*, 518(6) :S12 – S17, 1 janvier 2010.
- [150] S. Bodnar, E. de Berranger, P. Bouillon, M. Mouis, T. Skotnicki, and J. L. Regolini. Selective Si and SiGe epitaxial heterostructures grown using an industrial low-pressure chemical vapor deposition module. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15(3) :712, 1997.
- [151] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, and K. C. Janda. New mechanism for hydrogen desorption from covalent surfaces : the monohydride phase on Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, 62(5) :567, 1989.
- [152] Y. Ohshita and N. Osoi. In-situ monitoring of surface reaction in si vapour phase epitaxial growth by surface photo absorption method. *J. Cryst. Growth*, 131 :495–500, 1993.
- [153] T. I. Kamins. Pattern sensitivity of selective Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> chemical vapor deposition : Pressure dependence. *J. Appl. Phys.*, 74(9) :5799, 1993.

- [154] Y. Bogumilovicz, J. M. Hartmann, R. Truche, Y. Campedelli, G. Rolland, and T. Billon. Chemical vapour etching of Si, SiGe and Ge with HCl; applications to the formation of thin relaxed SiGe buffers and to the revelation of threading dislocations. *Semicond. Sci. Technol.*, 20 :127–134, 2005.
- [155] Y. Bogumilovicz, J. M. Hartmann, J. M. Fabri, and T. Billon. Selective chemical vapour etching of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> versus Si with gaseous HCl. *Semicond. Sci. Technol.*, 21 :1668, 2006.
- [156] V. Destefanis, J. M. Hartmann, S. Borel, and D. Bensahel. High pressure in situ HCl etching of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> versus Si for advanced devices. *Semicond. Sci. Technol.*, 23(10) :105019, 2008.
- [157] S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams. Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires. *J. Cryst. Growth*, 267 :613 – 618, 2004.
- [158] William M. Haynes, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 91st edition, 2010.
- [159] O. Demichel, V. Calvo, N. Pauc, A. Besson, P. Noe, F. Oehler, P. Gentile, and N. Magnea. Recombination Dynamics of Spatially Confined Electron-Hole System in Luminescent Gold Catalyzed Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 9(7) :2575 – 2578, 2009.
- [160] A. J. Tavendale and S. J. Pearton. Deep level, quenched-in defects in silicon doped with gold, silver, iron, copper or nickel. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 16 :1665, 1983.
- [161] K. Watanabe and C. Munakata. Recombination lifetime in a gold-doped p-type silicon crystal. *Semicond. Sci. Technol.*, 8 :230, 1993.
- [162] H. Weman, A. Henry, T. Begum, B. Monemar, O. O. Awadelkarim, and J. L. Lindstrom. Electrical and optical properties of gold-doped n-type silicon. *J. Appl. Phys.*, 65(1) :137, 1988.
- [163] S. P. Murarka. Silicide thin films and their applications in microelectronics. *Intermetallics*, 3 :173 – 186, 1995.
- [164] H. C. Baxi and T. B. Massalski. The Pd-Si (Palladium-Silicon) System. *Phase Diagram Evaluations : Section II*, 12(3), 1991.
- [165] S. Hofmann, R. Sharma, C. T. Wirth, F. Cervantes-Sodi, C. Ducati, T. Kasama, R. E. Dunin-Borkowski, J. Drucker, P. Bennett, and J. Robertson. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature*, 7 :3 – 6, 2008.
- [166] J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, and V. Schmidt. Citrate-stabilized palladium nanoparticles as catalysts for sub-20 nm epitaxial silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :023105, 2010.
- [167] L.E. Tanner and H. Okamoto. The Pt-Si (Platinum-Silicon) System. *Journal of Phase Equilibria*, 12(5) :571, 1991.
- [168] T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. Ternon, P. Ferret, and P. Gentile. Si nanowire growth and characterization using a microelectronicscompatible catalyst : PtSi. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :233111, 2006.
- [169] H. Okamoto. The Ge-Pd system. *Journal of Phase Equilibria*, 13(4) :410, 1992.



- [170] H. Okamoto. The Ge-Pt System. *Journal of Phase Equilibria*, 13(4) :413, 1992.
- [171] H.-Y. Tuan, D. C. Lee, T. Hanrath, and B. A. Korgel. Germanium Nanowire Synthesis : An Example of Solid-Phase Seeded Growth with Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.*, 17 :5705 – 5711, 2005.
- [172] C. Y. Wen, M. C. Reuter, J. Bruley, J. Tersoff, S. Kodambaka, E. A. Stach, and F. M. Ross. Formation of Compositionally Abrupt Axial Heterojunctions in Silicon-Germanium Nanowires. *Science*, 326 :1247, 2009.
- [173] C. B. Li, K. Usami, T. Muraki, H. Mizuta, and S. Oda. The impacts of surface conditions on the vapor-liquid-solid growth of germanium nanowires on Si (100) substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :041917, 2008.
- [174] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420 :57, 2002.
- [175] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu, and C. M. Lieber. One-dimensional hole gas in germanium silicon nanowire heterostructures. *PNAS*, 102(29) :10046 – 10051, 2005.
- [176] D. Wang and H. Dai. Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal Germanium Nanowires by Chemical Vapor Deposition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(24) :4783, 2002.
- [177] E. Tutuc, S. Guha, and J. O. Chu. Morphology of germanium nanowires grown in presence of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :043113, 2006.
- [178] A. B. Greytak, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, and C. M. Lieber. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 84(21) :4176, 2004.
- [179] S. A. Dayeh and S. T. Picraux. Direct Observation of Nanoscale Size Effects in Ge Semiconductor Nanowire Growth. *Nano Lett.*, 10 :4032 – 4039, 2010.
- [180] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross. Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature. *Science*, 316 :729, 2007.
- [181] A. D. Gamalski, J. Tersoff, R. Sharma, C. Ducati, and S. Hofmann. Formation of Metastable Liquid Catalyst during Subeutectic Growth of Germanium Nanowires. *Nano Lett.*, 10(8) :2972, 2010.
- [182] A. Puzder, A. J. Williamson, F. A. Reboredo, and G. Galli. Structural Stability and Optical Properties of Nanomaterials with Reconstructed Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 91(15) :157405, 2003.
- [183] G. Arlt and D. Hennings. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 58(4) :15, 1984.
- [184] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley, and D. H. Lowndesb. Doi :10.1016/J.Ssi.2005.02.021. *Solid State Ionics*, 176 :1319 – 1326, 2005.
- [185] M. Law, J. Goldberger, and P. Yang. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34 :83 – 122, 2004.
- [186] J. L. Arlett and M. L. Roukesa. Ultimate and practical limits of fluid-based mass detection with suspended microchannel resonators. *J. Appl. Phys.*, 108(21 - 23) :084701, 2010.

- [187] M. Li, E. B. Myers, H. X. Tang, S. J. Aldridge, H. C. McCaig, J. J. Whiting, R. J. Simonson, N. S. Lewis, and M. L. Roukes. Nanoelectromechanical Resonator Arrays for Ultrafast, Gas-Phase Chromatographic Chemical Analysis. *Nano Lett.*, 10 :3899 – 3903, 2010.
- [188] T. Kizuka, Y. Takatani, K. Asaka, and R. Yoshizaki. Measurements of the atomistic mechanics of single crystalline silicon wires of nanometer width. *Phys. Rev. B*, 72 :035333, 2005.
- [189] S. Hoffmann, I. Utke, B. Moser, J. Michler, S. H. Christiansen, V. Schmidt, S. Senz, P. Werner, U. Gsele, and C. Ballif. Measurement of the Bending Strength of Vapor-Liquid-Solid Grown Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 6(4) :622 – 625, 2006.
- [190] Y. Zhu, F. Xu, Q. Qin, W. Y. Fung, and W. Lu. Mechanical Properties of Vapor-Liquid-Solid Synthesized Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 9(11) :3934 – 3939, 2009.
- [191] Q. Xiong, N. Duarte, S. Tadigadapa, and P. C. Eklund. Force-Deflection Spectroscopy : A New Method to Determine the Young’s Modulus of Nanofilaments. *Nano Lett.*, 6(9) :1904 – 1909, 2006.
- [192] H. Ni, X. Lia, G. Cheng, and R. Klie. Elastic modulus of single-crystal GaN nanowires. *J. Mater. Res.*, 21(11) :2882, 2006.
- [193] Y. Chen, I. Stevenson, R. Pouy, L. Wang, D. N. McIlroy, T. Pounds, M. G. Norton, and D. E. Aston. Mechanical elasticity of vapour-liquid-solid grown GaN nanowires. *Nanotechnology*, 18 :135708, 2007.
- [194] M. Tabib-Azar, M. Nassirou, R. Wang, S. Sharma, T. I. Kamins, M. S. Islam, and R. S. Williams. Mechanical properties of self-welded silicon nanobridges. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :113102, 2005.
- [195] J. Song, X. Wang, E. Riedo, and Z. L. Wang. Elastic Property of Vertically Aligned Nanowires. *Nano Lett.*, 5(10) :1954 – 1958, 2005.
- [196] S. Barth, C. Harnagea, S. Mathur, and F. Rosei. Elastic moduli of oriented tin oxide nanowires. *Science*, 20 :115705, 2009.
- [197] A. San Paulo, J. Bokor, R. T. Howe, R. He, P. Yang, D. Gao, C. Carraro, and R. Maboudian. Mechanical elasticity of single and double clamped silicon nanobeams fabricated by the vapor-liquid-solid method. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :053111, 2005.
- [198] M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile, and P. Ferret. Size Effects in Mechanical Deformation and Fracture of Cantilevered Silicon Nanowires. *Nano Lett.*, 9(2) :525, 2009.
- [199] J.-C. Rivoal and C. Frétygny. *Microscopie à force atomique (AFM)*, 2005.
- [200] Z. G. Zeng, G. d. Zhu, Z. Guo, L. Zhang, X. j. Yan, A. Q. g. Du b, and R. Liu. A simple method for AFM tip characterization by polystyrene spheres. *Ultramicroscopy*, 108 :975 – 980, 2008.
- [201] J. L. Hutter and J. Bechhoefer. Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(7) :1868, 1993.
- [202] D. A. Walters, J. P. Cleveland, N. H. Thomson, P. K. Hansma, M. A. Wendman, G. Gurley, and V. Elings. Short cantilevers for atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(10) :3583, 1996.

- [203] R. S. Gates and M. G. Reitsma. Precise atomic force microscope cantilever spring constant calibration using a reference cantilever array. *Rev. Sci. Instrum.*, 78 :086101, 2007.
- [204] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(2) :403, 1993.
- [205] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 70(10) :3967, 1999.
- [206] C.-H. Cho. Characterization of Young’s modulus of silicon versus temperature using a beam deflection method with a four-point bending fixture. *Current Applied Physics*, 9(2) :538 – 545, 2009.
- [207] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny. What is the Young’s Modulus of Silicon? *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, 19(2) :229, 2010.
- [208] S. Timoshenko. *Strength of Materials, Part I*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1940.
- [209] X. Li, T. Ono, Y. Wang, and M. Esashi. Ultrathin single-crystalline-silicon cantilever resonators : Fabrication technology and significant specimen size effect on Young’s modulus. *Appl. Phys. Lett.*, 83(15) :3081, 2003.
- [210] J. Q. Broughton, F. F. Abraham, N. Bernstein, and E. Kaxiras. Concurrent coupling of length scales : Methodology and application. *Phys. Rev.*, 60(4) :2391, 1999.
- [211] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, and J. Eymery. Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal–organic vapour phase epitaxy. *Nanotechnology*, 21 :015602, 2010.
- [212] G. Yu, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo, and M. Umeno. Mechanical properties of the GaN thin films deposited on sapphire substrate. *J. Cryst. Growth*, 190 :701 – 705, 1998.
- [213] R. Nowak, M. Pessa, M. Suganuma, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, and F. Yoshida. Elastic and plastic properties of GaN determined by nano-indentation of bulk crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 75(14) :1 – 4, 1999.
- [214] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, and M. Yano. Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :203105, 2005.
- [215] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan. Size Dependence of Young’s Modulus in ZnO Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 96(62) :075505, 2006.
- [216] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev.*, 56(16) :R10024, 1997.
- [217] H. Tong, B.-L. Wang, and Z.-C. Ou-Yang. Electric potential generated in ZnO nanowire due to piezoelectric effect. *Thin Solid Films*, 516 :2708 – 2710, 2008.
- [218] B. Sen, M. Stroschio, and M. Dutta. Piezoelectricity in wurtzite polar semiconductor nanowires : A theoretical study. *J. Appl. Phys.*, 110 :024506, 2011.

- [219] C. Majidi, Z. Chen, D. J. Srolovitz, and M. Haataja. Spontaneous bending of piezoelectric nanoribbons : Mechanics, polarization, and space charge coupling. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(2) :73 – 85, 2010.
- [220] Y. Gao and Z. L. Wang. Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics. *Nano Lett.*, 7(8) :2499 – 2505, 2007.
- [221] Y. Gao and Z. L. Wang. Equilibrium Potential of Free Charge Carriers in a Bent Piezoelectric Semiconductive Nanowire. *Nano Lett.*, 9(3) :1103 – 1110, 2009.
- [222] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin. From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :251902, 2007.
- [223] R. Quay. *Gallium Nitride Electronics*. Springer Series in Materials Science, Vol. 96, 2008.
- [224] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and A. Zubrilov. *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons inc., 2001.
- [225] J. W. G. Wildoer, C. J. P. M. Harmans, and H. van Kempen. Observation of Landau levels at the InAs (110) surface by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev.*, 55(24) :R16013, 1997.
- [226] S. Galdin, P. Dollfus, V. Aubry-Fortuna, P. Hesto, and H. Jorg Osten. Band offset predictions for strained group IV alloys : Si<sub>1-x-y</sub>GexCy on Si(001) and Si<sub>1-x</sub>Gex on Si<sub>1-z</sub>Gez(001). *Semicond. Sci. Technol.*, 15 :565, 2000.
- [227] T. Manku and A. Nathan. Energy-band sutructure for strained p-type SiGe. *Phys. Rev. B*, 43(15) :12634, 1991.
- [228] Donald J. Leo. *Engineering Analysis of Smart Material Systems*. John Wiley & Sons, 2007.
- [229] H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu. Piezoelectricity in ZnO nanowires : A first-principles study. *Appl. Phys. Lett.*, 89(4) :223111, 2006.
- [230] A. Mitrushchenkov, R. Linguerri, and G. Chambaud. Piezoelectric Properties of AlN, ZnO, and HgxZn1-xO Nanowires by First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C.*, 113 :6883 – 6886, 2009.
- [231] B. Bercu, X. Xu, L. Montès, and P. Morfouli. Characterization of mechanical stress on nanostructures for NEMS applications by ultra-thin membrane and self-suspension techniques. *Microelectron. Eng.*, 86(4 - 6) :1303 – 1306, 6 avril 2009.
- [232] B. Bercu, L. Montès, F. Rochette, M. Mouis, X. Xin, and P. Morfouli. Electron mobility increase in submicronic transistors integrated on ultrathin silicon membranes subjected to high mechanical stress. *Appl. Phys. Lett.*, 96 :092107, 2010.
- [233] C. C. Chen, B. H. Yu, J. Liu, and Q. R. Dai. Structural characteristics of SiGe/Si materials investigated by raman spectroscopy. *Metals and Materials international*, 11(4) :279, 2005.
- [234] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff. Lattice ParamLeter and Density in Germanium-Silicon Alloys. *J. Phys. Chem.*, 68(10) :3021, 1964.



# Table des figures

1.1	Schéma d'un FET vertical à NF (gauche), et vue MEB en coupe d'un dispositif, barre d'échelle 500 nm (droite) (d'après [6]). . . . .	7
1.2	a) Vue AFM et schéma d'un NF hétérostructuré InP/InAs, b) et c) vue MEB et schématique du dispositif de mémoire jonction tunnel multiple et du NF détecteur de stockage de charge (d'après [11]). . . . .	7
1.3	Nanofils crûs horizontalement entre deux électrodes de Si dont les faces sont orientées (111) (d'après [17]). . . . .	8
1.4	Description schématique de la réalisation d'une matrice de résonateur à partir de NF de Si élaborés par approche <i>bottom-up</i> , image MEB de la matrice et zoom sur un NF unique (d'après [25]). . . . .	9
1.5	Génération de potentiel piézoélectrique grâce à une matrice de NF de ZnO dopés p. (a) tracé tridimensionnel de la tension mesurée en balayant l'échantillon avec une pointe AFM. (b) Tracé d'un profil AFM typique (noir) et potentiel mesuré correspondant (bleu). (c) Calcul de la distribution du potentiel électrique dans un NF de ZnO dopé p. (d) Schéma de principe pour la déformation du NF et la mesure du potentiel piézoélectrique induit (d'après [34]). . . . .	10
1.6	variation du courant dans un NF de GaN fonctionnalisé TiO <sub>2</sub> induit par la présence de 1000 ppm de Toluène. Chaque cycle d'exposition au gaz est de 100 s. Image MEB du dispositif en médaillon (barre d'échelle = 5µm) (d'après [46]). . . . .	12
1.7	Représentation schématique du mécanisme VLS dans le cas de la croissance de NF de Si à partir de silane (SiH <sub>4</sub> ) en utilisant l'or comme catalyseur. . . . .	14
1.8	Diagramme de phase binaire or/germanium (d'après [55]). . . . .	14
1.9	Illustration de la synthèse d'hétérostructures. (a) l'incorporation préférentielle des réactifs via le catalyseur conduit à une croissance axiale. (b) La modification des réactifs peut conduire à la croissance d'une hétérostructure (c) axiale ou (d) radiale selon si le réactif est incorporé (c) via le catalyseur ou (d) uniformément sur la surface du NF. Le fait d'alterner les réactifs va permettre de synthétiser des réseaux d'hétérojonctions, ou (f) des structures cœur-coquille (d'après [58]). . . . .	15
1.10	Représentation schématique des principales étapes du mécanisme de croissance VSS. (a) Acheminement du précurseur à la surface du catalyseur (i) et décomposition de ce précurseur (ii). (b) Diffusion des adatoms à la surface ou dans le catalyseur (iii). (c) Incorporation des adatoms à l'interface catalyseur-NF et croissance (iv) (d'après [68]). . . . .	16
1.11	Images MEB de nanofils de silicium catalysés par cuivre crûs par le mécanisme VSS (a). La forme facettée du catalyseur après croissance est caractéristique du mécanisme VSS (b) (d'après [71]). . . . .	17

1.12	Illustration du processus de gravure de NF verticaux. (a) dépôt d'une couche de résine photosensible, (b) insolation de la résine pour transfert des motifs du masque, (c) développement de la résine, (d) dépôt du masque dur ( SiO <sub>2</sub> ou métal), (e) retrait de la résine (lift-off), (f) gravure des nanostructures (plasma, DRIE), (g) retrait du masque dur et obtention des nanofils. . . . .	18
1.13	Nanofils de Si suspendus réalisés par approche <i>top-down</i> . Les structures ont été libérées par gravure sélective du SiO <sub>2</sub> (a) ou du SiGe (b) (Réalisation et images par Thomas Ernst, CEA/LETI, 2008). . . . .	19
1.14	Maille élémentaire de la structure diamant où <i>a</i> est le paramètre de maille. . . . .	20
1.15	Diagrammes de bande du Si et du Ge dans l'espace réciproque à 300 K. . . . .	21
1.16	Largeur de bande interdite du SiGe en fonction de la fraction atomique de Si à 296 K (d'après [74]). . . . .	21
1.17	Largeur de bande interdite du SiGe non contraint et du SiGe contraint sur Si (100) en fonction de la fraction atomique de Ge (d'après [77]). . . . .	22
1.18	Types de configurations d'alignement des bandes dans les hétérostructures : I) inclusion (a), II) marche (b), III) continue sur l'une des bandes (c) (d'après [80]).	24
1.19	Description des étapes de réalisation d'un FET double grille Ge/SiGe à S/D dopés : a) NF dispersés sur un substrat Si/HfO <sub>2</sub> , b) dépôt de l'oxyde de grille par ALD, c) dépôt de la top gate, gravure du stack de grille, et implantation S et D, d) dépôt des électrodes S et D, d) vue MEB du dispositif final (d'après [99]).	25
2.1	Équipement CVD FirstNano EasyTube <sup>TM</sup> 3000 . . . . .	29
2.2	Représentation schématique du bâti de croissance et des lignes de gaz. . . . .	29
2.3	Vues MEB à 45° de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes, à R = 0.15 et différentes températures (barres d'échelles = 400 nm). . . . .	32
2.4	Vues MEB en coupe de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes, à R = 0.15 et différentes températures. . . . .	32
2.5	Tracé des vitesses de croissance moyennes des NF en fonction de 1000/T et ajustement exponentiel correspondant. La loi d'Arrhénius permet de déduire l'énergie d'activation de la croissance de nanofils dans ces conditions. . . . .	33
2.6	Variation de la composition des nanofils en fonction de la température de croissance. Les fractions de Ge (exprimées en %) sont déduites des spectres Raman et spectrogrammes DRX. . . . .	34
2.7	Vues MEB à 45° des substrats témoin permettant l'observation d'une éventuelle croissance non catalysée. Ces substrats ne comportent pas de couche d'or et sont placés aux côtés des substrats "nanofils" lors de la croissance (40 minutes, R = 0.15, T comprise entre 350 et 450°C). . . . .	35
2.8	Vues en coupe de ces même substrats témoin (croissance durant 40 minutes, R = 0.15, T comprise entre 350 et 450°C). . . . .	36
2.9	Spectre Raman correspondant (de haut en bas) à : (a) un dépôt de germanium pur réalisé pendant 40 minutes à 350°C, (b) à (f) aux différents substrats témoin (40 minutes, R = 0.15, T comprise entre 350 et 450°C), et (g) un échantillon de nanofils de SiGe (40 minutes, R = 0.15, T = 400°C). . . . .	37
2.10	Images MEB à 45° de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C pour R variant de 0.15 à 0.048. . . . .	38
2.11	Images MEB en coupe de nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C pour R variant de 0.15 à 0.048. . . . .	39
2.12	Variation en fonction de R du pourcentage de Ge et des vitesses de croissances de nanofils SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C, R variant de 0.15 à 0.048. . . . .	40

2.13	Spectres Raman (a) et diffractogrammes DRX (b) d'échantillons de nanofils SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C, R variant de 0.15 à 0.048. Le faible pic à droite du pic principal de Si est imputable à la raie $k\alpha_2$ de la source de rayons X. . . .	41
2.14	Diamètres et fractions de Ge des nanofils de SiGe, et type de catalyseur or rapportés dans la littérature (d'après Qi[98], Givan[132], Kawashima[115], Zhang[131], Lew[113]). . . . .	42
2.15	(a) Vues en coupes d'un échantillon de nanofils crûs (R = 0.09 et T = 400°C) et directions de croissances correspondantes. (b) vues de dessus et en coupe des directions de croissance $\langle 112 \rangle$ sur substrat (111) et angles correspondants. . .	42
2.16	Vues MEB à 45° d'échantillons de nanofils de SiGe crûs à 400°C et R = 0.15 pendant 40 minutes sans ou avec différents flux de HCl. . . . .	44
2.17	Vues MEB en coupe d'échantillons de nanofils de SiGe crûs à 400°C et R = 0.15 pendant 40 minutes sans ou avec différents flux de HCl. . . . .	45
2.18	Image TEM haute résolution d'un nanofil de SiGe crûs à R = 0.15, T = 400°C, et $\Phi_{HCl} = 40$ sccm et cliché de diffraction correspondant. . . . .	45
2.19	Fraction de SiGe des nanofils de SiGe crûs pendant 40 minutes à 400°C et R = 0.15 en fonction du flux de HCl . . . . .	46
2.20	Image TEM d'un nanofil de SiGe crû à R = 0.15, T = 400°C, et $\Phi_{HCl} = 40$ sccm et profile EDX correspondant où apparaissent les pourcentage atomique de Si et Ge en fonction de la position. . . . .	46
2.21	Spectrogrammes de nanofils crûs à 400°C, R = 0.15 et $\Phi_{HCl} = 40$ sccm (ligne pointillée) $\Phi_{HCl} = 60$ sccm (ligne continue). . . . .	47
2.22	Clichés MEB en coupe de nanofils crûs pendant 40 minutes sans ou avec 40 sccm de HCl à 400°C et R = 0.09, 0.065, et 0.048 . . . . .	48
2.23	Vitesses de croissance catalysée des nanofils crûs pendant 40 minutes à 400°C en fonction de R, sans ou avec 40 sccm de HCl. . . . .	49
2.24	fraction de Ge dans les nanofils crûs pendant 40 minutes à 400°C en fonction de R, sans ou avec 40 sccm de HCl. . . . .	49
2.25	Vues MEB en coupe de nanofils crûs pendant 40 minutes à R = 0.15 sans ou avec 40 sccm de HCl. . . . .	51
2.26	Evolution de la fraction de Ge dans les nanofils de SiGe en fonction de la température sans ou avec 40 sccm de HCl. Les fils sont crûs pendant 40 minutes à R = 0.15. Le point représenté en rouge correspond à une croissance réalisée avec un flux de HCl de 90 sccm. . . . .	52
2.27	Quantités finales de divers composés exprimées en fonction de la quantité initiale de SiH <sub>4</sub> pour les composés SiX, et de GeH <sub>4</sub> pour les composés GeX, pour deux flux de silane différents à 350, 375, et 400°C. Le flux de HCl est fixé à 40 sccm (données calculées grâce au logiciel FACTSAGE). . . . .	56
2.28	Représentation schématique de la passivation hydrogène seule (A, B, C, D) et hydrogène + chlore (a, b, c, d, e) et leur influence sur la croissance catalysée ou non. La passivation de surface par le chlore (a,b) est plus efficace que la passivation hydrogène seule (A,B). Il en résulte une diminution du dépôt non catalysé sur le substrat lors des croissance en présence de HCl (a, A). Cette passivation accrue permet de favoriser l'adsorption/décomposition du précurseur le plus réactif (C,c) et ainsi la fraction de Ge dans la goutte (D, e). Le fait que la désorption des atomes de passivation soit facilitée depuis un site Ge et que la présence d'un site libre de Ge favorise l'adsorption d'un espèce contenant du germane (d) conduit également à une augmentation de la fraction de Ge dans la goutte (D,e). . . . .	58



2.29	Clichés MEB à 45° et en coupe des substrats témoin des croissances réalisées pendant 40 minutes à 400°C pour différents flux de silane (c.à.d différents R) : $\Phi_{SiH_4}=0$ (croissance de Ge pur), $\Phi_{SiH_4}=25$ (R = 0.15), $\Phi_{SiH_4}=45$ (R = 0.0.9). On remarque que l'épaisseur du dépôt non catalysé à la surface des substrats témoins diminue lorsque le flux de silane augmente. . . . .	60
3.1	Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées avec catalyseur Pd <sub>2</sub> Si pendant 15 minutes à différents flux de HCl, T = 650°C, P = 4.5 Torr, et R = 0.042. . . . .	69
3.2	Fraction de Ge dans la couche 2D et les nanofils en fonction du flux de HCl. . . . .	69
3.3	Vues MEB à 45° des nanofils SiGe catalysés par Pd <sub>2</sub> Si élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	70
3.4	Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par Pd <sub>2</sub> Si élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	70
3.5	Représentation schématique du dépôt non catalysé responsable de la conicité des nanofils. La vitesse de croissance radiale ( $v_{radiale}$ ) est calculée grâce à la mesure du rayon du nanofil à sa base ( $r_{2d}$ ) et à son sommet ( $r_{fil}$ ). $v_{radiale} = \frac{r_{2d}-r_{fil}}{t}$ où t est la durée de dépôt. . . . .	71
3.6	Vues MEB des catalyseurs après croissance de nanofils SiGe catalysés par Pd <sub>2</sub> Si à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	71
3.7	Vues MEB à 45° des nanofils SiGe catalysés par PtSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	72
3.8	Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par PtSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	72
3.9	Vues MEB en coupe des nanofils SiGe catalysés par NiSi élaborés à différentes températures ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	73
3.10	Fractions de Ge dans les nanofils en fonction de la température pour les différents catalyseurs utilisés ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et R = 0.048). . . . .	74
3.11	Pressions partielles des gazs précurseurs en mTorr en fonction du ratio R, modifié à flux de silane constant (1) et flux de germane constant (2). . . . .	74
3.12	Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par Pd <sub>2</sub> Si pour R=0.01 (A, a), 0.021 (B, b), 0.031 (C, c), 0.042 (D, d), et 0.052 (E, e) et vitesses de croissance axiales des nanofils correspondantes en nm/min ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	75
3.13	Catalyseurs Pd <sub>2</sub> Si après croissance pour deux valeur différentes de R ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). On distingue une forme aplatie à R = 0.01 et une forme facettée à R = 0.052. . . . .	76
3.14	Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par Pd <sub>2</sub> Si pour R=0.048 (A, a), 0.065 (B, b), 0.09 (C, c), 0.15 (D, d) et vitesses de croissance axiale des nanofils correspondantes en nm/min ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	76
3.15	Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par Pd <sub>2</sub> Si (R = 0.031, $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	77
3.16	Images TEM réalisées sur un échantillon de nanofils catalysés par Pd <sub>2</sub> Si (R = 0.01, $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C) : (a) nanofils entier, (b) Zoom sur l'extrémité du NF et cliché de diffraction correspondant, et (c) vue de dessus du catalyseur et cliché de diffraction correspondant (images réalisées par Céline Ternon). . . . .	78

3.17 Distances $hkl$ déduites des figures de diffractions sur le NF et le catalyseur (sample) encadrées par les valeurs tirées de la littérature pour le Si, Ge, Pd2Si et GePd2 (avec la gracieuse permission de Céline Ternon). . . . .	78
3.18 Vues MEB à 45° et en coupe des nanofils catalysés par PtSi pour R = 0.021 (type 1 : a, b), 0.042 (type 2 : c, d), 0.09 (type 3 : e, f) ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	79
3.19 Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par PtSi (R = 0.021, $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	80
3.20 Vues MEB en coupe des nanofils catalysés par NiSi pour différents R variés selon l'approche 1 et vitesses de croissance axiale correspondantes ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	81
3.21 Vues MEB en coupe des nanofils catalysés par NiSi pour différents R variés selon l'approche 2 et vitesses de croissance axiale correspondantes ( $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	81
3.22 Diffractogramme réalisé sur un échantillon de nanofils catalysés par NiSi (R = 0.048, $\Phi_{HCl} = 90$ sccm, P = 4.5 Torr, et T = 650°C). . . . .	82
3.23 Fraction de Ge dans les nanofils en fonction de R et des catalyseurs considérés. Les données des croissances catalysées par or sont également reportées. . . . .	83
3.24 Vues MEB à 45° et en coupe de NF de Ge crûs à 350°C, $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ . pendant 40 minutes. . . . .	89
3.25 Vues MEB en coupe de NF de Ge crûs entre 300 et 400°C à $P_{tot} = 4.5 Torr$ et $P_{GeH_4} = 10.2 mTorr$ pendant 40 minutes. . . . .	89
3.26 Vues MEB en coupe des substrats témoins des croissances réalisées entre 300 et 400°C à $P_{tot} = 4.5 Torr$ et $P_{GeH_4} = 10.2 mTorr$ pendant 40 minutes, pour l'observation de la croissance non catalysée. . . . .	90
3.27 Conditions de croissances de nanofils Ge pur et résultats typiques disponibles dans la littérature (d'après Dailey[125], Li [173], Lauhon [174], Lu [175], Wang [176], Kamins [135], Tutç [177], Greytak [178], Adhikari [137], Jagannathan [138], Dayeh [179], et Kodembaka [180]). . . . .	91
3.28 Vue en coupe schématique du substrat après dépôt d'une couche de Ge d'épaisseur $e_{Ge}$ avant le dépôt de a couche d'or. . . . .	92
3.29 Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées 325°C à $P_{tot} = 4.5 Torr$ , pendant 40 minutes, pour différentes valeurs de $e_{Ge}$ . . . . .	93
3.30 Vues MEB à 45° et en coupe des croissances réalisées 350°C à $P_{tot} = 4.5 Torr$ , pendant 40 minutes, pour différentes valeurs de $e_{Ge}$ . . . . .	93
3.31 Vues MEB en coupe des croissances réalisées entre 275°C et 350°C à $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ , pendant 40 minutes sans HCl. . . . .	94
3.32 Vitesses de croissance axiales et radiales des nanofils en fonction de la température (croissances réalisées entre 275°C et 350°C à $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ , 40 minutes sans HCl). . . . .	95
3.33 Tracé des vitesses de croissance axiales et radiales des nanofils en fonction de $1000/T$ ( $K^{-1}$ ). La loi d'Arrhenius permet, via un ajustement exponentiel, de déduire l'énergie d'activation des dépôts (croissances réalisées entre 275°C et 350°C à $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ , 40 minutes sans HCl). . . . .	96
3.34 Vues MEB en coupe des nanofils crûs à 350°C, $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ , et t=40 minutes avec différents flux de HCl. . . . .	96
3.35 Vitesses de croissance axiales des nanofils en fonction du flux de HCl (croissances à 350°C, $P_{tot} = 6.5 Torr$ , $P_{GeH_4} = 72.2 mTorr$ , et t=40 minutes). . . . .	97

3.36	Vue MEB en coupe de nanofils crûs à 375°C avec 60 sccm de HCl ( $P_{tot} = 6.5$ Torr, $P_{GeH_4} = 72.2$ mTorr, et t=40 minutes). . . . .	98
3.37	Vues MEB à 45° et en coupe de nanofils crûs à 400°C avec $\Phi_{HCl} = 40$ et 60 sccm ( $P_{tot} = 6.5$ Torr, $P_{GeH_4} = 72.2$ mTorr, et t=40 minutes). . . . .	99
3.38	Vues en coupes MEB en électrons secondaire (a, c) et rétrodiffusés (b, d) à différentes échelles d'hétérojonctions Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.2. . . . .	100
3.39	Vues MEB en coupes en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) et vue STEM (c) à différentes échelles d'hétérojonctions Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.2. L'analyse EDX (d) a permis d'évaluer la nature chimique du nanofils le long du profil tracé en (c). . . . .	101
3.40	Représentation schématique et vues MEB en coupe en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) d'hétérostructures Si/SiGe élaborées dans les conditions décrites dans le tableau 3.3. . . . .	102
3.41	Vues MEB en coupe d'hétérostructures coeur/coquille SiGe/Si catalysées par Pd <sub>2</sub> Si (a) et PtSi (b). (1- $\Phi_{SiH_4} = \Phi_{GeH_4} = \Phi_{HCl} = 90sccm$ , 15 minutes, 650 °C. 1- $\Phi_{SiH_4} = 90sccm$ et $\Phi_{GeH_4} = \Phi_{HCl} = 0$ , 15 minutes, 600 °C). . . . .	103
3.42	Représentation schématique des principales étape de la croissance d'hétérostructures coeur/coquille SiGe/Si. Un premier fils de SiGe ets élaborés par croissance VSS. Dans un deuxième temps, la coquille Si est élaborée sans HCl pour favoriser le dépôt non catalysé autour du premier fils de SiGe. Néanmoins, la croissance catalysée intervient conduisant à la croissance d'une section de Si pur au dessus de celle de SiGe. Enfin, nous obtenons une hétérostructure coeur/coquille avec une section fortement conique à l'extrémité qui s'explique par une croissance catalysée intervenant simultanément à la croissance non catalysée lors de la deuxième étape de dépôt. . . . .	104
3.43	Vue MEB de la préparation FIB de la tranche (a), puis observation TEM de l'hétérostructure SiGe/Si catalysée par Pd <sub>2</sub> Si en tranche. Coeur de SiGe et coquille de Si sont mis en évidence (c) (étude réalisée par Laurence Latu-Romain). . . . .	105
4.1	Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique (d'après [199]). . . . .	110
4.2	Vues MEB d'une pointe AFM recouverte de diamant dopé (vue de dessus, de face et de côté). . . . .	112
4.3	Profil réel de l'échantillon et profil AFM résultat de la convolution entre la forme de la pointe et le profile réel . . . . .	112
4.4	Force induite par une pointe AFM de raideur $k_{lev}$ en fonction de la déflexion de la poutre $d$ et comparaison avec la force induite par un ressort de raideur $k_{spg}$ en fonction de son élongation $dL$ . . . . .	113
4.5	Contrainte appliquée sur une portion de cylindre et diagramme contrainte/déformation typique pour un matériau quelconque. Nous rappelons que $\sigma = \frac{F}{S}$ et $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ . . . . .	115
4.6	Déformation en flexion pure d'une section de poutre . . . . .	116
4.7	Paramètres géométriques d'un NF déformé par un force $F$ appliquée en un point distant d'une longueur $a$ du pied et induisant une déflexion $u$ . . . . .	117
4.8	Étapes de réalisation d'une « courbe de force » : (A) Approche de la pointe grâce aux mouvement selon $Z > 0$ des piézos, (B) contact de la pointe avec le substrat indéformable, (C) déflexion linéaire du levier de la pointe en fonction de Z. . . . .	119
4.9	« Courbes de force » réalisées en différents points du NF . . . . .	119

4.10 a) Principales étapes de caractérisation mécanique d'un NF unique. b) images MEB et AFM en <i>tapping mode</i> du rebord de l'échantillon de NF et représentation des points de mesures sur une image AFM d'un NF. . . . .	122
4.11 déflexion de la poutre en fonction de la position Z des piézos en différents points de mesures dont la distance au pied du fil est reportée en $\mu\text{m}$ . Le nanofil caractérisé est un nanofil de Si de 200 nm de rayon. . . . .	123
4.12 Force appliquée (extraite de la déflexion de la poutre) en fonction de la déflexion du NF aux différents points de mesure. Le coefficient directeur de chaque droite correspond à la constante de raideur du NF en chaque point. . . . .	123
4.13 Tracé des $(\frac{1}{k_x})^{1/3}$ en fonction de la distance du point de mesure au pied du NF. La détermination du coefficient directeur de la droite permet le calcul de $E$ . . . . .	124
4.14 Deux types d'erreurs possibles dans la détermination des positions de mesure : une erreur d'estimation relative (i) et une erreur d'estimation globale (ii). . . . .	124
4.15 Illustration de l'origine de la distance cachée lors d'un scan AFM . . . . .	125
4.16 Module de Young de NF de Si en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young théorique du Si $\langle 111 \rangle$ . La barre d'erreur est estimée grâce à la relation suivante : $\Delta E/E = 3 \Delta a/a  + 4 \Delta r/r $ ou $E$ est le module de Young, $a$ , la distance de mesure et $r$ le rayon du NF. . . . .	127
4.17 Vues MEB des NF de GaN caractérisés mécaniquement (R. Köster, J. Eymery, CEA/INAC Grenoble) . . . . .	128
4.18 Module de Young de NF de GaN en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young du GaN massif dans la direction [0001] d'après [212, 213]. . . . .	129
4.19 Vues MEB des NF de ZnO caractérisés mécaniquement (R. Thierry, P. Ferret, CEA/LETI/DOPT Grenoble) . . . . .	129
4.20 Module de Young de NF de ZnO en fonction de leurs diamètres. La ligne pointillée représente le module de Young théorique du ZnO dans la direction [0001] d'après la référence [214] . . . . .	130
4.21 Vue MEB à $45^\circ$ de l'échantillon de NF de GaN. . . . .	133
4.22 Dispositif expérimental et méthode de génération d'un potentiel électrique à partir de la déformation d'un NF développée par Z.L. Wang et J. Song. (D'après [59]). . . . .	134
4.23 Image AFM en <i>tapping mode</i> et vue MEB après scan d'un échantillon de NF par la méthode Wang lorsque la force appliquée est trop importante. . . . .	135
4.24 Dispositif expérimental pour la mesure de potentiel induit par la déformation d'un NF piézoélectrique grâce à une pointe AFM conductrice. . . . .	135
4.25 Image MEB et AFM en <i>mode tapping</i> du rebord de l'échantillon de NF de GaN . . . . .	138
4.26 I) Protocole de déformation et mesure du potentiel électrique induit, II) déflexion de la pointe et potentiel mesuré correspondant. . . . .	138
4.27 I) mesure du potentiel électrique d'un NF de GaN de 70 nm de diamètre pour différentes forces appliquées, et II) pour différentes vitesses de déformation du NF. . . . .	139
4.28 Potentiel électrique mesuré en fonction de la déformation d'un NF de GaN de 70 nm de diamètre à une distance de 590 nm du pied du NF. . . . .	140
4.29 Réalisation d'une membrane ultra-mince suspendue par gravure ionique réactive profonde (bleu = substrat de Si, gris = oxyde de silicium, vert = masque). . . . .	142
4.30 Photos d'un substrat de Si + $\text{SiO}_2$ après dispersion des NF et réalisation des contacts métalliques. . . . .	143
4.31 Vue au microscope optique d'un NF contacté (x50). . . . .	144

4.32	Caractéristiques $I_{DS}$ de $V_{DS}$ pour différentes tensions $V_G$ et $I_{DS}$ en fonction de $V_G$ à $V_{DS} = 500 \text{ mV}$ pour un NF de SiGe à 20% de Ge. . . . .	144
A.1	Spectre Raman d'un échantillon de nanofils SiGe. On aperçoit clairement les pics Ge-Ge, Si-Ge, et les pics Si-Si correspondant aux nanofils SiGe et au substrat Si(111). (conditions de croissance : R = 0.09, T = 400°C, P = 4/5 Torr, t = 40 minutes, et x=0.5) . . . . .	151
B.1	Montage de mesure $\theta/2\theta$ et goniomètre de la marque Bruker. . . . .	154
B.2	Diffractogramme d'un échantillon de nanofils de SiGe crûs sur substrat de Si(111). Les deux pics correspondant aux nanofils et au substrat se distinguent parfaitement. La mesure de la position du pic correspondant aux nanofils de SiGe permet le calcul de la fraction de Ge. La mesure du pic correspondant au pic Si du substrat et la comparaison à sa valeur théorique permet de vérifier le bon alignement de l'échantillon avec l'ensemble du dispositif de mesure. . . . .	155

## Résumé

Étude de la croissance de nanofils de SiGe par dépôt chimique en phase vapeur et caractérisation par microscopie à force atomique.

Les nanofils semi-conducteurs constituent des briques de bases au potentiel prometteur pour l'amélioration des dispositifs du futur. D'autre part, l'alliage SiGe permet de contrôler les propriétés électroniques de la matière telles que les mobilités des porteurs et la largeur de bande. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous étudions les mécanismes de croissance catalysée de nanofils de SiGe et développons des méthodes de caractérisation de nanofils par AFM.

Dans un premier temps, la croissance par CVD de nanofils de SiGe est étudiée en utilisant l'or comme catalyseur. Nous étudions l'influence du HCl en phase gazeuse qui permet un contrôle de la croissance de nanofils de SiGe et modélisons son action.

Dans un deuxième temps, nous étudions la croissance de nanofils SiGe catalysée par siliciures compatibles CMOS, et la croissance de nanofils de Ge pur à basse température. Nous nous intéressons également à l'élaboration d'hétérostructures.

Enfin, nous étudions le module de Young de NF unique de Si, GaN et ZnO par AFM et une nouvelle méthode de génération de potentiel piézoélectrique sur NF de GaN a été développée.

**Mots-clefs** : microélectronique ; nanotechnologies ; nanofils ; silicium ; germanium ; CVD ; catalyseurs alternatifs ; caractérisation ; AFM ; nanomanipulation ; III-V

## Abstract

Study of SiGe nanowires growth by chemical vapour deposition and characterization by atomic force microscopy.

The use of semiconductor nanowires as building block for futur devices is a promising way of improving their performances. Moreover,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy is valuable for today's microelectronics. In the present work, the catalyzed growth mechanisms of SiGe nanowires are studied and new methods for nanowire caracterisation using AFM are developped.

First, gold catalyzed SiGe nanowire growth by CVD is studied. A better control of SiGe nanowires morphology and composition is then achieved by introducing HCl in the gas phase. A qualitative model based on our observations is proposed to explain the role of HCl.

Second, we study the growth of SiGe nanowires using CMOS compatibles silicides, and pure Ge nanowires growth at low temperature. We also present the elaboration of heterostructured nanowire using different catalysts.

Finally, single nanowire Young modulus is measured thanks to different AFM methods and a new approach for piezoelctric nanowire caracterisation using AFM is described.

**Keywords** : microelectronics ; nanotechnology ; nanowire ; silicon ; germanium ; CVD ; alternative catalysts ; characterization ; AFM ; nanomanipulation ; III-V

LTM CNRS CEA / LETI / D2NT 17, av. des Martyrs 38054 Grenoble

IMEP LAHC Grenoble INP - Minatec 3, Parvis Louis néel, BP 257 F38016 Grenoble Cedex 1