



HAL
open science

Croissance et caractérisation de nanofils de Si et Ge

Mahmoud Israel

► **To cite this version:**

Mahmoud Israel. Croissance et caractérisation de nanofils de Si et Ge. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Rennes1, 2015. Français. NNT: . tel-02441315

HAL Id: tel-02441315

<https://hal.science/tel-02441315>

Submitted on 20 Jan 2020

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.

ANNÉE 2015



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale « Sciences de la Matière »

présentée par

Mahmoud ISRAEL

Préparée à Institut de Physique de Rennes - UMR 6251 et à l'Institut
d'Electronique et des Télécommunications de Rennes – UMR 6164

**Croissance et
caractérisation de
nanofils de Si et Ge**

**Thèse soutenue à Rennes
le 22 juillet 2015**

devant le jury composé de :

Juan JIMENEZ

Professeur, Université de Valladolid – Espagne /
rapporteur

Thierry BARON

Directeur de recherche CNRS, Grenoble / *rapporteur*

Antoine GOULLET

Professeur, IMN Nantes / *président du jury*

Régis ROGEL

Maître de conférence, IETR Rennes / *co-encadrant*

Jean-Pierre LANDESMAN

Professeur, IPR Rennes / *directeur de thèse*

Laurent PICHON

Professeur, IETR Rennes / *co-directeur de thèse*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Université de Rennes 1 au sein du département Matériaux-Nanosciences à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) en collaboration avec le département Micro-électronique et Microcapteurs à l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR).

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Jean-Pierre Landesman, directeur de l'Institut de Physique de Rennes et directeur de ma thèse et M. Eric Pottier, directeur de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers les membres du jury. Je remercie M. Antoine Goulet, Professeur à l'IMN – Université de Nantes qui a présidé ce jury, M. Thierry Baron, Directeur de recherche CNRS au LTM de Grenoble et M. Juan Jimenez, Professeur au GdS OptronLab de l'Université de Valladolid – Espagne, qui ont rapporté ce travail. Je remercie également M. Adnan Naja, Professeur à l'Université Libanaise, pour avoir accepté de participer au jury comme membre invité.

Je tiens à remercier tout particulièrement, M. Jean-Pierre Landesman, directeur de thèse et M. Laurent Pichon co-directeur de thèse. Je les remercie pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur patience formidable et leur esprit critique. Qu'ils soient également remerciés pour les discussions fructueuses qui ont permis à ce travail d'aboutir.

Je remercie très sincèrement mes encadrants M. Régis Rogel (pour la partie croissance des nanofils) et M. Alain Moréac (pour la partie caractérisation des nanofils par spectroscopie micro-Raman), pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Je les remercie pour les discussions enrichissantes et les conseils qu'ils m'ont apportés sur l'ensemble de ce travail.

Je remercie également M. Denis Morineau, responsable du département Matériaux-Nanosciences et M. Philippe Schieffer, responsable de l'Equipe de Physique des Surfaces et Interfaces, ainsi que M. Tayeb Mohammed-Brahim, responsable du département Micro-électronique et Microcapteurs, pour m'avoir intégré dans leurs équipes.

Je tiens à remercier tous les personnels des départements Matériaux-Nanosciences (IPR) et Micro-électronique et Microcapteurs (IETR) pour l'ambiance agréable et la bonne humeur qu'ils y ont fait régner chaque jour de ma thèse.

J'adresse plus particulièrement mes remerciements à Mme Soraya Ababou-Girard et Mme Cristelle Mériadec, pour les caractérisations XPS. Je remercie Mme Soraya Ababou-Girard aussi en tant qu'encadrante de mon stage de Master, pour les discussions et les conseils qu'elle m'a apportés depuis mon stage jusqu'à la fin de ma thèse.

Un grand merci pour tous les personnels de l'Equipe de Physique des Surfaces et Interfaces (Gabriel Delhaye, Christian Godet, Sophie Guézo, Bruno Lépine, Jean-Christophe Le-Breton, Arnaud Le Pottier, Guy Pécheul, Francine Solal, Sylvain Tricot et Pascal Turban).

Je remercie l'équipe de M. Juan-Jimenez de l'Université de Valladolid – Espagne (Oscar, Manuel, Miguel, Angel, ...), pour m'avoir accueilli deux semaines à Valladolid, pour faire des caractérisations des nanofils par microscopie électronique à balayage en transmission et par spectroscopie micro-Raman. Je remercie également M. Bernard Humbert et M. Jean-Yves Mevellec de l'IMN pour les mesures Raman effectuées à l'Université de Nantes. Je remercie M. Mohammed Guendouz et M. Mohamed-Lazhar Haji du laboratoire Foton – Lannion, pour les mesures Raman effectuées à Lannion.

Je remercie Mme Valérie Demange de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes pour la caractérisation des nanofils par microscopie électronique en transmission. Je remercie également les personnels du CMEBA (Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse de l'Université de Rennes 1), pour la caractérisation des nanofils par microscopie électronique à balayage.

Je remercie aussi M. Thomas Delhaye (plateforme ONIS, Université de Rennes 1) pour les caractérisations des nanofils par imagerie nano-SIMS. Je remercie également M. Martinus H.V.Werts de l'Ecole Normale Supérieure de Rennes, qui a préparé les solutions colloïdales de nanoparticules d'or. Je remercie aussi M. Guillaume Raffy pour les traitements d'images.

Un grand merci aux personnes du service administratif soit de l'IPR, soit de l'IETR et aux personnels pédagogiques qui m'ont aidé à réaliser l'enseignement au sein de l'Université de Rennes 1.

Je tiens également à remercier tous les non-permanents de l'IPR et de l'IETR et en particulier Ramona, Alexandra, Youcef, Suliman, Martin, Alexandre, Nour, Victor, Andrea, Sujet, Hugo, Sarah, Mélanie et tous les autres. Un grand merci pour mes amis (Othman, Mahmoud, Mohamad, Anas, Abdel Razak, Yoann et les autres). Je les remercie pour les discussions et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Je n'oublie pas tous les professeurs que j'ai rencontrés durant mes études, je les remercie pour l'enseignement pédagogique et captivant qui a fait naître ma curiosité scientifique.

Enfin, je voudrais remercier du fond du cœur mon père Ahmad, ma mère Doumouh, mes sœurs, mes cousins, ma femme Khanssaa et mon fils Ahmad pour les encouragements ... Ceux qui m'ont soutenu durant mes années d'études et qui m'accompagnent sur le chemin de la vie.

« Je dédie ce travail de thèse à toute ma famille et surtout mon père Ahmad (ABOU MAHMOUD) »

Mahmoud ISRAEL

Table des matières

Liste des abréviations	5
Introduction générale.....	8
Chapitre 1	12
1. Méthodes d'obtention des nanofils de silicium et germanium	13
1.1. Approche "Top-Down"	13
1.1.1. Nanofils par la méthode des espaceurs	13
1.1.2. Nanofils suspendus en Silicium	14
1.2. Approche "Bottom-Up"	15
1.2.1. Mécanismes de croissance.....	15
1.2.2. Croissance sans catalyseur	21
1.3. Techniques de dépôt	22
1.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	22
1.3.2. Dépôt physique.....	24
1.4. Croissance d'hétéro-structures à base de nanofils semi-conducteurs.....	26
1.5. Conclusion	28
Chapitre 2	29
2. Applications potentielles des nanofils semi-conducteurs	30
2.1. Les transistors à base de nanofils :	30
2.1.1. Transistors verticaux et horizontaux	30
2.1.2. Transistors à base de nanofils obtenus par la méthode des espaceurs.....	32
2.2. Capteurs chimiques et biologiques à base de nanofils	34
2.2.1. Mesure de pH	34
2.2.2. Détection de protéines :	35
2.2.3. Détection de l'hybridation de brins d'acide désoxyribonucléique (ADN) :	35
2.2.4. Détection de Virus.....	36
2.2.5. Capteurs de gaz à base de nanofils.....	36

2.3.	Cellules solaires	38
2.4.	Thermoélectricité	41
2.5.	Conclusion	44
Chapitre 3		45
3.	Nano-structuration de la couche de catalyseur d'or	46
3.1.	Etat de l'art	46
3.1.1.	Les nanoparticules d'or comme catalyseur	46
3.1.2.	Méthodes d'obtention des nanoparticules d'or	47
3.1.3.	Conclusion	52
3.2.	Conditions expérimentales	52
3.2.1.	Préparation des échantillons	53
3.3.	Résultats expérimentaux sur le démoillage de la couche d'or	54
3.3.1.	Analyse par microscopie électronique à balayage	54
3.3.2.	Etude du démoillage par AFM	61
3.3.3.	Etude du démoillage par XPS	62
3.4.	Conclusion	72
Chapitre 4		73
4.	Croissance et caractérisations des nanofils de silicium et de germanium synthétisés par le mécanisme VLS	74
4.1.	Réacteur de dépôt LPCVD	74
4.1.1.	Système de pompage :	75
4.1.2.	Système de distribution des gaz :	75
4.1.3.	Température de dépôt :	76
4.1.4.	Pression de dépôt :	76
4.1.5.	Configuration géométrique :	76
4.2.	Etude de la croissance des nanofils de Si	76
4.2.1.	Conditions de synthèse	76
4.2.2.	Caractérisation morphologique par MEB	77

4.2.3.	Caractérisation chimique par nano-SIMS	77
4.2.4.	Caractérisation structurale par MET	79
4.3.	Etude de la croissance des nanofils de Ge	80
4.3.1.	Nature du substrat.....	80
4.3.2.	Effet de la température de croissance.....	82
4.3.3.	Effet de l'épaisseur de la couche continue d'or	86
4.3.4.	Effet de la pression de dépôt	91
4.3.5.	Effet de la durée de croissance	93
4.3.6.	Effet de la température du démouillage	96
4.3.7.	Effet du durée de démouillage.....	97
4.3.8.	Caractérisation morphologique et structurale par MEB et MET	98
4.4.	Conclusion	103
Chapitre 5		104
5.	Caractérisation des nanofils semi-conducteurs de silicium et de germanium par spectroscopie micro-Raman	105
5.1.	Intérêt de la spectroscopie micro-Raman	105
5.1.1.	Composition atomique locale :.....	105
5.1.2.	Structure cristallographique :	105
5.1.3.	Confinement des modes de phonons	108
5.1.4.	Résonances de mode Raman	109
5.2.	Protocole de mesures mis en place	110
5.2.1.	Effet de la longueur d'onde d'excitation et de la polarisation	110
5.2.2.	Réglage de la densité de puissance optique du laser d'excitation.....	111
5.2.3.	Traitement numérique des spectres Raman et images spectroscopiques	115
5.3.	Caractérisation des nanofils sur leur substrat de croissance.....	116
5.3.1.	Cas des nanofils de Si.....	116
5.3.2.	Cas des nanofils de Ge	117

5.4. Caractérisation des nanofils de Ge isolés transférés sur différents types de substrats	118
5.4.1. Mesures en mode « point » sur un nanofil isolé.....	119
5.4.2. Mesures en mode « mapping » sur un nanofil isolé.....	121
5.4.3. Discussion au regard de résultats publiés.....	130
5.5. Conclusion.....	133
Conclusion générale et perspectives.....	134
Annexes.....	137
Annexe A – Différents types de procédés CVD.....	138
Annexe B – Catalyseur d’or obtenu à partir d’une solution colloïdale.....	139
Annexe C – Croissance des nanofils de Si à partir d’une solution colloïdale d’or	141
Bibliographies	143

Liste des abréviations

AA-CVD	<i>Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
ADN	Acide Désoxyribonucléique
AFM	Microscopie à Force Atomique
APCVD	<i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
Au	Or
Bi	Bismuth
Bi ₂ Te ₃	<i>Tellure de Bismuth</i>
CdTe	Tellure de Cadmium
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> - Dépôt Chimique en phase Vapeur
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FA-CVD	<i>Flame Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
FET	<i>Field Effect Transistor</i>
GaAs	Arséniure de gallium
Ge	Germanium
GeH ₄	Germane
Ge ₂ H ₆	Digermane
GG	<i>Grounded Growth</i>
H	Hydrogène
H ₂ O ₂	Eau oxygénée
H ₂ O	Eau
HAuCl ₄	Acide Chloroaurique
InAs	Arséniure d'Indium
InP	Phosphure d'Indium
InSb	Antimoniure d'Indium
KAuCl ₄	Tetrachloroaurate de potassium

LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MEBT	Microscopie Électronique à balayage par transmission
MET	Microscopie Électronique en Transmission
MO-CVD	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
μm	Micromètre
nm	Nanomètre
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrate de Sodium
NH ₃	Ammoniac
NO ₂	Dioxyde d'azote
OAG	<i>Oxide-Assisted Growth</i>
PbSe	Sulfure de Plomb
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PE-CVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> - Dépôt Physique en phase Vapeur
PNA	<i>Peptide nucleic acid</i>
RCA	<i>Radio Company of America</i>
RE	Facteur de renforcement Raman
RP-CVD	<i>Remote plasma Chemical Vapor Deposition</i>
RPCVD	<i>Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
RT-CVD	<i>Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition</i>
Sb	Antimoine
Sb ₂ Te ₃	Tellurure d'Antimoine
SC	<i>Standard cleaning</i>
scm	Centimètre cube par minute (standard)
SG	<i>Suspended Growth</i>
SGNWFET	<i>Surrounded Gated Nanowires Field Effect Transistor</i>

SiH ₄	Silane
Si	Silicium
Si ₂ H ₆	Disilane
SiCl ₄	Tétrachlorure de silicium
SiH ₂ Cl ₂	Dichlorosilane
SIMS	Spectrométrie de masse des ions secondaires
SLS	Solide-Liquide-Solide
SOI	<i>Silicon-On-Insulator</i>
Substrat Si	Substrat de silicium vierge
Substrat SiO ₂ /Si	Substrat de Si monocristallin recouvert de SiO ₂
Te	Tellure
UHV-CVD	<i>Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition</i>
VLS	Vapeur-Liquide-Solide
VS-FET	<i>Vertical Surround-Gate Field Effect Transistor</i>
VSS	Vapeur-Solide-Solide
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy - Spectroscopie d'énergie de photo- électrons
ZnO	Oxyde de zinc
ZT	Facteur de mérite thermoélectrique

Introduction générale

Introduction Générale

Ce travail a été effectué au sein du département Matériaux-Nanosciences à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) en collaboration avec le département Micro-électronique et Microcapteurs à l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR). L'origine de cette collaboration est une allocation de recherche « Politique doctorale » qui a accompagné l'arrivée de Jean-Pierre Landesman.

Les nanofils semi-conducteurs sont des structures unidimensionnelles de taille nanométrique, présentant des propriétés différentes par rapport aux matériaux massifs. Ces propriétés particulières (structure 1D, rapport surface/volume important, confinement électronique ou optique ...) ouvrent de nouvelles applications et perspectives dans différents domaines d'applications (électronique 3D, capteurs...).

Les différentes applications technologiques des nanofils nécessitent un contrôle efficace au niveau de leur synthèse. C'est pourquoi une étude sur la croissance des nanofils et leurs caractérisations morphologiques, structurale, chimique et spectroscopique sont nécessaires pour contrôler leur croissance. En ce qui concerne l'obtention des nanofils, il existe deux approches : « top-down » et « bottom-up ».

La voie « Top down » consiste à réaliser des nano-objets à partir d'un matériau massif à l'aide d'outils technologiques très sophistiqués et donc couteux. Elle est de loin encore la plus utilisée en technologie microélectronique. La voie « bottom up » consiste à assembler des composants élémentaires (auto-assemblage d'atomes, molécules, agrégats, ...) afin de former des structures plus complexes. Cette dernière présente l'énorme avantage de s'affranchir d'outils technologiques couteux dans la fabrication de nano-objets.

En 1964, le mécanisme de croissance VLS (*Vapor Liquid Solid*) a été découvert par Wagner et Ellis [1]. Depuis plus d'une décennie, beaucoup de travaux se sont concentrés sur la croissance des nanofils par cette méthode. Mais pour l'instant, il reste toujours des aspects qui ne sont pas entièrement clarifiés que nous allons tenter d'apporter dans cette thèse. Notamment, la cinétique de croissance radiale et axiale des nanofils. L'influence des paramètres de croissance sur la morphologie (forme conique ou cylindrique), la structure et l'orientation des nanofils. Mais aussi, de quelle façon les modes optiques se distribuent à l'intérieur des nanofils ?

Dans cette étude nous intéresserons à la croissance des nanofils de silicium et germanium par le mécanisme VLS, et à leurs caractérisations par différentes techniques : microscopie électronique à balayage ou MEB, microscopie électronique en transmission ou MET, spectrométrie de masse à ions secondaires à haute résolution ou nano-SIMS et par spectroscopie micro-Raman.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique détaillée sur les deux approches permettant d'obtenir des nanofils : « top down » et « bottom up ». Nous aborderons aussi les différentes méthodes utilisées pour synthétiser les nanofils semi-conducteurs de silicium, de germanium et les hétéro-structures à base des nanofils de silicium et germanium.

Dans le chapitre suivant (chapitre 2), nous présentons un état de l'art sur les différentes applications potentielles des nanofils semi-conducteurs. Ces derniers peuvent être intégrés dans la réalisation des dispositifs électroniques (résistances, transistors à effet de champ), dans la fabrication des capteurs chimiques et/ou biologiques ultra sensibles pour la détection d'espèces électriquement chargées, de dispositifs photovoltaïques (meilleure absorption des photons) ainsi que dans le domaine de la réalisation de systèmes thermoélectriques.

Dans le chapitre 3, nous abordons la nano-structuration de la couche catalyseur d'or pour la croissance de nanofils semi-conducteurs par le mécanisme VLS. Dans un premier temps, nous présenterons l'état de l'art sur l'obtention des nanoparticules d'or après démouillage d'une couche mince d'or, ou en utilisant des nanoparticules d'or contenues dans une solution colloïdale. Dans un second temps, nous étudierons la formation des nanoparticules après démouillage d'une couche d'or en fonction de différents paramètres (nature du substrat, température, durée de recuit, et épaisseur de la couche). La couche d'or est obtenue par évaporation thermique alors que le recuit a eu lieu dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur. Cette étude est basée sur des observations microscopiques (par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique) et par analyses XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X).

Dans le chapitre 4, nous présentons la croissance des nanofils de silicium et germanium par le mécanisme VLS dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression (LPCVD). Nous avons utilisé l'or comme catalyseur et le silane (SiH_4) ou le germane (GeH_4) comme gaz précurseurs. Ensuite, nous détaillerons les résultats obtenus sur la caractérisation morphologique des nanofils par MEB, chimique par nano-SIMS et

structurale par MET. Dans le cas des nanofils de germanium, nous présenterons une étude complète sur leur croissance, en fonction de plusieurs paramètres (nature du substrat, température de croissance, épaisseur de la couche d'or, pression du dépôt, temps de dépôt, température et temps de démouillage). Une étude de la cinétique de croissance des nanofils synthétisés sera discutée à partir de modèles existants.

Dans le chapitre 5 nous présentons la caractérisation des nanofils de silicium et germanium (en groupe ou individuels) par spectroscopie micro-Raman. Dans un premier temps, nous définirons les conditions nécessaires pour cette caractérisation (effet de la polarisation du laser, effet de la longueur d'onde d'excitation et effet de la puissance laser) pour avoir le maximum d'intensité et pour limiter les effets d'échauffement des nanofils sur les spectres Raman. Ensuite, nous montrerons l'absence de confinement de modes de phonons dans les nanofils de Si et Ge en utilisant une faible puissance laser. Enfin, nous présenterons les résultats des profils d'intensité et de la fréquence le long des nanofils coniques individuels en fonction du substrat utilisé et de la longueur d'onde d'excitation. Les résultats seront discutés au regard de résultats publiés.

Nous finirons ce mémoire par une conclusion générale en donnant les perspectives sur notre travail.

Chapitre 1

Méthodes d'obtention des nanofils de silicium et germanium

1. Méthodes d'obtention des nanofils de silicium et germanium

Nous présenterons ici les deux approches générales existantes pour obtenir des nanofils semi-conducteurs : l'approche « Top-down » et l'approche « Bottom-up ».

1.1. Approche “Top-Down”

C'est la technique la plus utilisée en microélectronique. Elle se base sur la réduction des dimensions d'un objet macroscopique pour atteindre l'échelle nanométrique. La première étape de cette méthode consiste à déposer sur un échantillon une résine. Les motifs à l'échelle nanométrique sont préalablement définis sur un masque. Ensuite, ceux-ci sont transférés sur le substrat par des procédés de lithographie (lithographie UV, électronique, en champ proche ou par nano-impression) pour y former des nanostructures.

Cette approche comporte certaines limitations comme la taille des nanostructures qui est limitée par la résolution des outils lithographiques, la rugosité due aux gravures qui peut induire une mauvaise qualité morphologique. Par ailleurs, la réalisation d'hétéro-structures radiales est impossible et celle d'hétéro-structures axiales est difficile, c'est pourquoi cette technique devient moins souhaitable [2].

Parmi les technologies de fabrication de nanofils par la technique « Top-Down », deux exemples sont présentés : les nanofils obtenus par la méthode des espaceurs et les nanofils suspendus en silicium (Si) réalisés sur un substrat SOI (*Silicon-On-Insulator*).

1.1.1. Nanofils par la méthode des espaceurs

Dans le cadre de la thèse de F. Demami [3] effectuée au sein du Département Microélectronique et Micro-capteurs de l'IETR (Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes), des nanofils de Si ont été synthétisés par la méthode des espaceurs (figure 1.1). Dans ce cas, une couche de SiO₂ est déposée par APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) sur un substrat de Si monocristallin. Une première étape de photolithographie, suivie d'une gravure par plasma réactif de la couche SiO₂ permet la formation des marches d'oxyde. Ensuite, une couche mince de Si polycristallin est déposée par LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Une gravure plasma anisotrope de la couche de Si permet ensuite la formation des nanofils-espaceurs grâce aux surplus d'épaisseur sur les flancs de la marche. Des nanofils en Si polycristallin ont ainsi été réalisés avec un rayon de courbure variant entre 50 et 100 nm [4].

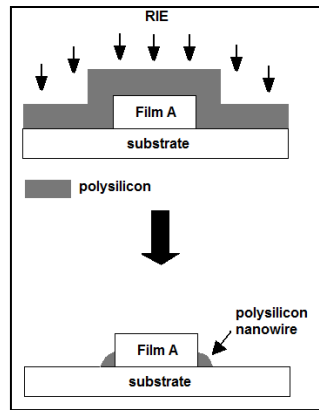


Figure 1. 1 Schéma du principe de la formation des nanofils de Si par la méthode des espaces

1.1.2. Nanofils suspendus en Silicium

Y.T. Cheng et al. [5] ont rapporté la synthèse des nanofils suspendus en Si monocristallin sur un substrat SOI. Dans ce cas, une couche de nitrure de Si (épaisseur 100 nm) a été déposée sur le substrat. Ensuite, une étape de photolithographie a été réalisée pour définir les motifs de micro-fils. Une première gravure des zones ouvertes a été réalisée en utilisant une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). Une oxydation thermique du Si puis une seconde photolithographie ont été réalisées et une seconde gravure KOH de l'oxyde thermique est effectuée. Enfin, une gravure complète des couches de nitrure de Si et d'oxyde de Si a été réalisée pour avoir des nanofils suspendus [5]. La figure 1.2 montre les différentes étapes pour la synthèse des nanofils suspendus en Si monocristallin.

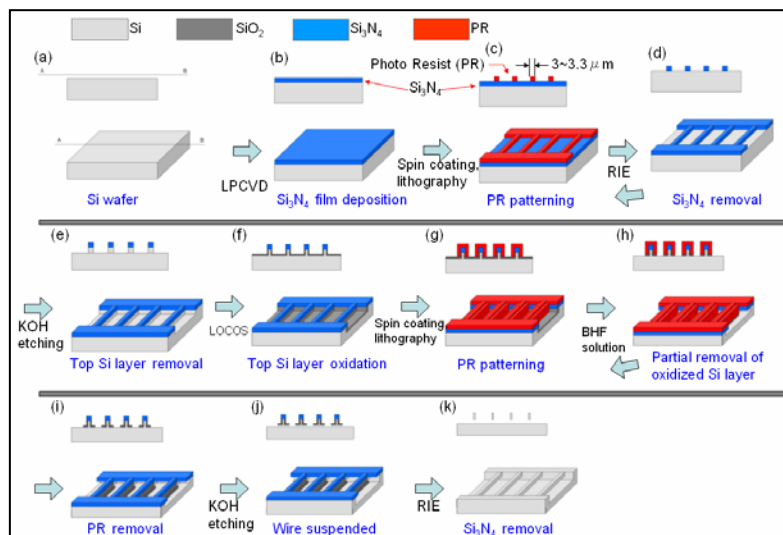


Figure 1. 2 : Différentes étapes pour la synthèse des nanofils suspendus en Si monocristallin. [5]

1.2. Approche “Bottom-Up”

L’approche « Bottom-up » consiste à faire croître directement sur le substrat les structures voulues à l’échelle nanométrique et avec une haute qualité cristalline, en faisant intervenir des propriétés d’auto-assemblage et d’auto-organisation de la matière sous forme vapeur [6] liquide [7] ou solide [8].

Cette approche est une alternative puissante à l’approche « Top-Down » car elle permet de former un grand nombre de nanostructures de bonne qualité cristalline sur toute la surface d’un échantillon. Elle permet aussi de créer de nouveaux concepts pour le développement de dispositifs et de systèmes fonctionnels en s’affranchissant des techniques de lithographie coûteuses [9], ce qui ouvre des voies prometteuses vers des applications très diverses [10] (chapitre 2).

Il existe différentes techniques pour synthétiser les nanofils, ces méthodes sont discutées en détail dans la section suivante.

1.2.1. Mécanismes de croissance

Dans la suite, nous présenterons les principaux mécanismes de croissance de nanofils, à savoir le mode Vapeur-Liquide-Solide (VLS), le mode Solide-Liquide-Solide (SLS) et le mode Vapeur-Solide-Solide (VSS).

1.2.1.1. Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Ce mode de croissance a été étudié il y a 50 ans par Wagner et Ellis [1]. Il met en jeu des nanoparticules catalytiques pour synthétiser des micro-whiskers de Si dont les tailles sont définies par les dimensions minimales des gouttelettes stables du catalyseur.

La figure 1.3 présente un schéma de principe du mécanisme VLS. Dans ce mécanisme, le catalyseur métallique forme des gouttelettes liquides à une température élevée en adsorbant des composantes vapeurs du gaz précurseur. Sous certaines conditions expérimentales (température, concentration des éléments du gaz précurseur, pression ...), les gouttelettes peuvent se sursaturer, c'est-à-dire que la concentration des éléments du précurseur (Ge ou Si par exemple) est plus élevée que la concentration d’équilibre [11]. Cela conduit à la précipitation des éléments à la base de la gouttelette. En conséquence, la croissance des nanofils commence et continue tant que les espèces gazeuses alimentent les gouttelettes.

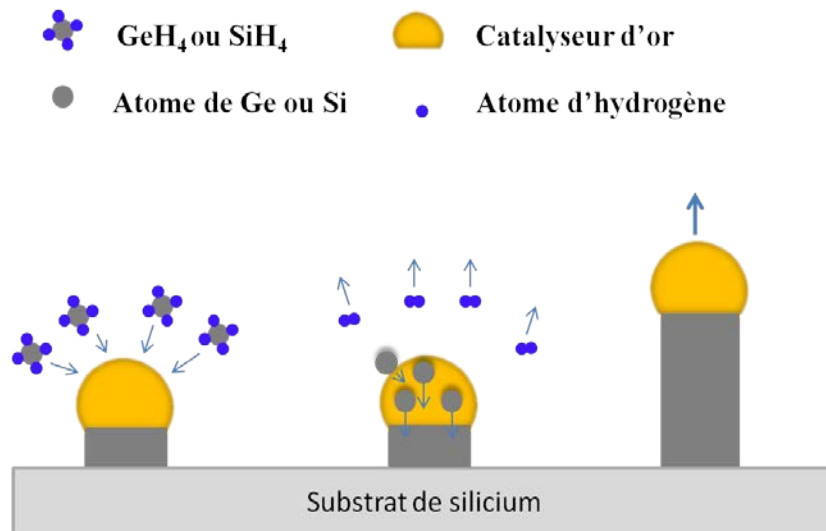


Figure 1. 3: Illustration schématique du mécanisme de croissance des nanofils par le mécanisme VLS.

Dans le procédé VLS, la taille et la position des particules catalyseurs sont des aspects fondamentaux. Cui et al [12] ont rapporté la synthèse des nanofils avec un diamètre moyen de 6, 12, 20 et 31 nm, à partir de nanoparticules d'or catalytiques de diamètre de 5, 10, 20 et 30 nm respectivement. Ceci montre que le diamètre du nanofil dépend de la taille de la goutte de catalyseur [12].

Depuis les années 1970, le mécanisme VLS a été utilisé pour développer différents types de whiskers micrométriques et nanométriques, par exemple les whiskers SiC [13]. Ensuite il a été utilisé pour la croissance des nanofils (1990), par plusieurs groupes de recherches. [14-16]

Y. Wu et P. Yang [17] ont observé directement la croissance des nanofils de germanium (Ge) en utilisant un MET (Microscope Electronique en Transmission) *in situ* à haute température (800 – 900 °C). La figure 1.4 montre les trois étapes principales dans le mécanisme VLS :

1. Diffusion des atomes dans la phase liquide (la goutte de catalyseur devient plus en plus grande tant que la composante Ge se dissout pour faire un alliage Au-Ge) (figure 1.4 – a, b et c).
2. Cristallisation à l'interface liquide-solide entre la goutte et le substrat (zone claire dans la figure 1.4 – c et d).
3. Croissance axiale des nanofils (structures étendues en figure 1.4 – e et f).

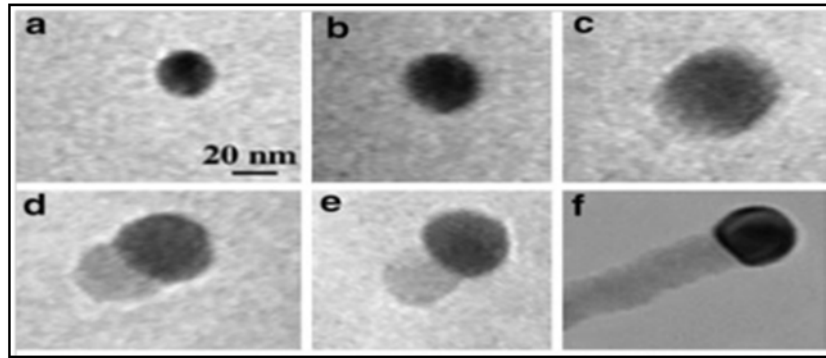


Figure 1. 4: Observation directe du mécanisme VLS durant la croissance des nanofils de Ge.[17]

Dans le mécanisme VLS, le silane (SiH_4) [12, 18], le disilane (Si_2H_6) [19, 20], le tétrachlorosilane (SiCl_4) [21, 22] ou le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) [23] sont utilisés comme gaz précurseurs pour la croissance des nanofils de Si, alors que le germane (GeH_4) [14, 24, 25] ou le digermane (Ge_2H_6) [26, 27] sont ceux utilisés pour la croissance des nanofils de Ge.

Le SiH_4 est le gaz précurseur le plus utilisé dans la croissance des nanofils de Si car il permet des croissances à basse température ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$). Ce gaz précurseur est utilisé directement à l'état pur [28] ou dilué dans le dihydrogène [29], dans l'hélium [15] ou dans l'argon [18].

Dans le cas des nanofils de Ge, la croissance peut se réaliser à plus basse température que pour les nanofils de Si car la température de décomposition des gaz précurseurs de Ge est plus basse que celle des gaz précurseurs de Si. De plus, le passage en Ge_2H_6 à la place de GeH_4 donne une cinétique plus importante.[26]

Les gaz précurseurs peuvent être remplacés par une solution précurseur, on parle alors d'un mécanisme Solution-LS. Dans ce cas, les précurseurs utilisés sont des métallo-organiques. Des nanofils semi-conducteurs cristallins et de faibles diamètres ont été synthétisés en utilisant ce mécanisme [30].

Dans le cas du mécanisme VLS, les gaz précurseurs sont injectés dans un réacteur qui est maintenu à une température proche de la température d'eutectique de l'alliage semi-conducteur/catalyseur métallique. Différents métaux présentent des eutectiques avec le Si ou le Ge à des températures différentes; le catalyseur métallique le plus utilisé est l'or. Les gouttes d'or catalytiques peuvent être formées par démouillage d'une couche continue d'or, ou déposées à partir d'une solution colloïdale sur le substrat. Ces gouttes catalytiques jouent deux rôles essentiels dans le mécanisme de croissance VLS : elles favorisent la décomposition des gaz précurseurs, et elles facilitent la croissance des nanofils par diffusion de matières.

Pour expliquer le mécanisme de croissance VLS des nanofils Si et Ge, il faut passer tout d'abord par les diagrammes de phases binaires des systèmes Au-Si et Au-Ge (figure 1.5 – a et b). Dans un diagramme de phase, il existe deux liquidus au-dessus desquels le système d'alliage est dans un état liquide et un solidus en-dessous duquel le système est dans un état solide. Il peut être divisé en quatre domaines comme le montrent les figures 1.5 – a et b.

- (1) : Domaine monophasé liquide Au + Si
- (2) : Domaine biphasé solide (Au + Si)
- (3) : Domaine biphasé liquide – solide (liquide + Si solide)
- (4) : Domaine biphasé liquide – solide (liquide + Au solide)

La température de croissance minimale de nanofils Si et Ge doit être supérieure à la température d'eutectique des alliages Au-Si (363°C) et Au-Ge (361°C). Dans ce cas, la composition atomique en Si et Ge est de 18 % et 28 % respectivement. Pour une température supérieure ou égale à celle de l'eutectique Au-Si ou Au-Ge, le Si et le Ge diffusent dans les gouttelettes liquides d'alliage. A partir d'une certaine concentration en éléments précurseurs, une sursaturation des gouttelettes peut avoir lieu. Dans ce cas, le système Au-Si ou Au-Ge devient liquide-solide (la solidification se produit à l'interface gouttelette-substrat) et la croissance des nanofils s'opère.

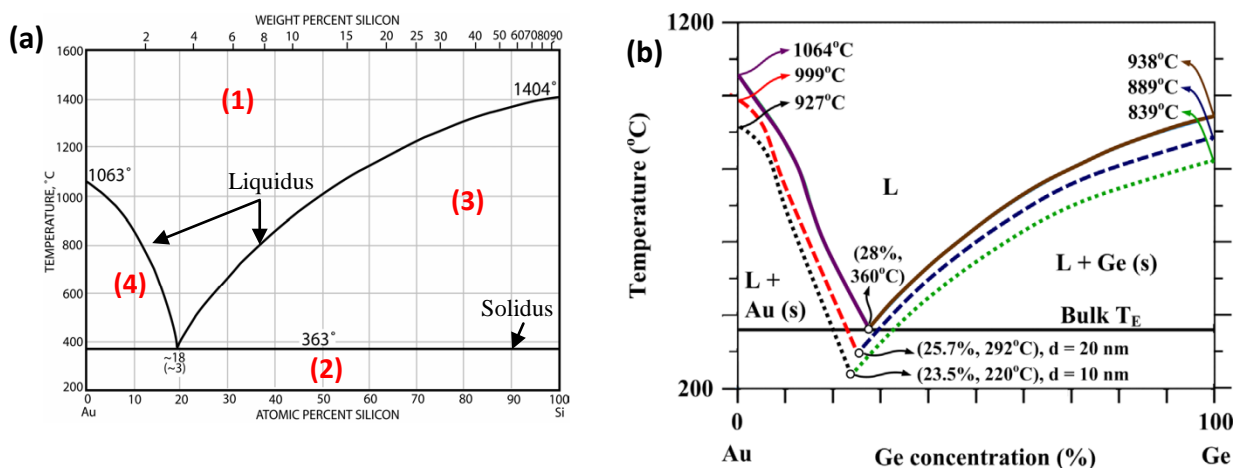


Figure 1. 5: Diagramme de phase du système : (a) Au-Si ;(b) Au-Ge [31].

Dans le cas de nanofils de Ge, le diagramme de phase binaire du système Au-Ge (figure 1.5 – b) montre que la température d'eutectique de l'alliage Au-Ge dépend fortement de la taille des nanoparticules catalyseurs d'or. Elle diminue progressivement avec la diminution de diamètre des nanoparticules. Par exemple, elle est de 292 °C pour les particules de diamètre 20 nm et de 220 °C pour les particules de diamètre 10 nm. Ainsi, la croissance de

nanofils de Ge peut se produire par le processus VLS à une température de croissance inférieure à la température d'eutectique du système Au-Ge. [31]

Adhikari et al. [32] ont montré que dans le cas des nanofils de Ge, synthétisés à partir d'une solution colloïdale d'or et de diamètre 10, 20 et 40 nm, les températures de l'eutectique estimées sont respectivement de 318, 338 et 349 °C. Ces températures sont estimées à partir d'un diagramme de phase calculé à l'échelle nanométrique en utilisant les énergies libres de Gibbs des différentes phases. Dans ce cas, ces températures sont là encore inférieures à la température de l'eutectique du système Au-Ge.

1.2.1.2. Solide-Liquide-Solide (SLS)

Dans ce mécanisme de croissance de nanofils de Si, aucun précurseur gazeux de Si n'est utilisé. Le procédé SLS est expliqué par la diffusion de Si à haute température (> 800 °C) à partir du substrat jusqu'à l'alliage catalyseur-Si ; Le Si en surface diffuse dans la goutte, celle-ci se sursature, le Si précipite et cristallise sous forme de nanofils. Au cours de ce mécanisme, la seule source de Si disponible est le substrat (figure 1.6) [33, 34]. La force motrice pour la croissance des nanofils par cette technique est la différence de température entre le substrat et la surface extérieure de l'alliage [35].

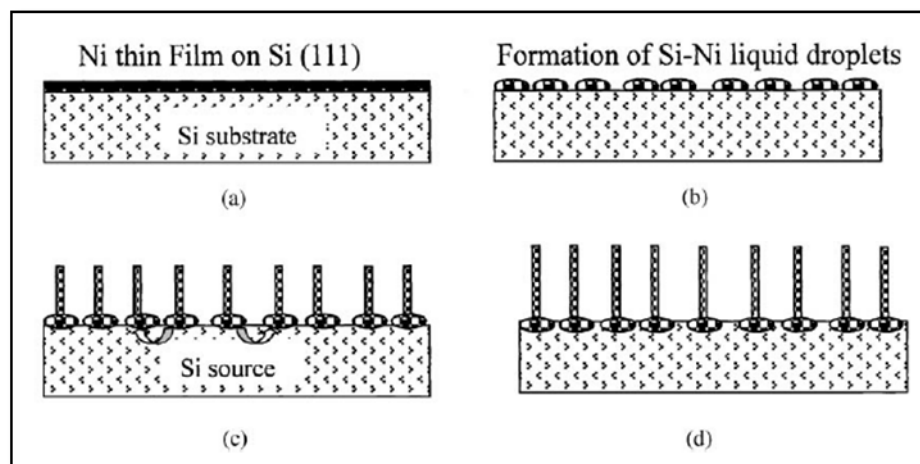


Figure 1. 6: Illustration schématique de la croissance des nanofils de Si via le mécanisme SLS. [33]

Plus récemment, une autre variante de mécanisme de croissance SLS à plus basse température a été mise au point par L.Yu et al [36, 37]. Le principe de ce procédé consiste à faire croître des nanofils de Si à partir de gouttelettes d'un précurseur métallique noyé dans une matrice constituée d'une couche mince de Si amorphe. Le procédé de synthèse a été initialement développé pour des nanofils de Si synthétisés à partir de l'indium utilisé comme

catalyseur. La synthèse d'un nanofil de Si s'effectue par absorption du Si amorphe par la nano-gouttelette d'indium qui se déplace dans la matrice sous l'effet d'un recuit [36, 37] pour former le nanofil (figure 1.7). Ce mode de croissance peut produire deux types de nanofils suivant la vitesse de déplacement de la nano-gouttelette: des nanofils qui sont directement attachés au substrat suivant le mode GG (grounded-growth) ou bien des nanofils suspendus suivant le mode SG (suspended-growth)

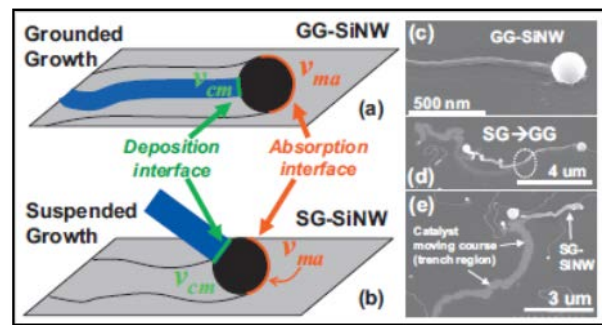


Figure 1. 7: Nanofils de Si obtenus par la méthode SLS : nanofils rattachés au substrat (a), nanofils suspendus (b), clichés MEB de nanofil rattaché au substrat (c), suspendu (e) et cas intermédiaire (d). [37]

1.2.1.3. Vapeur-Solide-Solide (VSS)

Il y a beaucoup de travaux sur l'état du catalyseur durant la croissance des nanofils. Il a été montré que la particule du catalyseur est solide sous certaines conditions de croissance, ce qu'on appelle le mécanisme de croissance VSS. Ces conditions ont été exploitées largement par Kodambaka et al [31], qui ont montré que l'état du catalyseur et ainsi le mode de croissance dépendent de la pression et de son histoire thermique.

Des images TEM montrent la solidification du catalyseur dans le système Au-Ge aux extrémités de deux nanofils de Ge (diamètre : 29 et 34 nm) en fonction de la pression de Ge_2H_4 durant la croissance à une température constante (figure 1.8 – a). La croissance est obtenue à une température de 350 °C et une pression de 4.8×10^{-6} Torr pour un temps de croissance de 204 min (image à gauche), puis la pression est réduite jusqu'au 8.6×10^{-7} Torr. Après 106 secondes le catalyseur sur le nanofil le plus fin est solidifié (image du milieu). Après 283 secondes supplémentaires le catalyseur du second nanofil le plus large est solidifié (image à droite). Ils ont aussi montré que les nanofils de faibles diamètres sont plus susceptibles d'avoir un catalyseur solide (figure 1.8 – b). La croissance de nanofils de Ge par mécanisme VSS est 10 à 100 fois plus lente que la croissance VLS dans les mêmes conditions

de température et de pression de digermane, à cause de la faible réactivité de surface et/ou de la faible diffusion de Ge à travers le catalyseur solide. [31].

De même, la croissance des nanofils de Si, catalysée par Ti ou par des particules Pt-Si à une température inférieure à celle de l'eutectique Ti-Si (1330 °C) ou PtSi-Si (980 °C) montre que les catalyseurs restent à l'état solide pendant la croissance [29, 38].

Enfin, la croissance de nanofils InAs, catalysée par l'or n'est possible que si l'alliage Au-In est solide durant la croissance. Dans ce cas, les particules d'or ne catalysent pas la croissance, mais elles fournissent une interface de basse énergie où la décomposition du matériau précurseur est favorable [39].

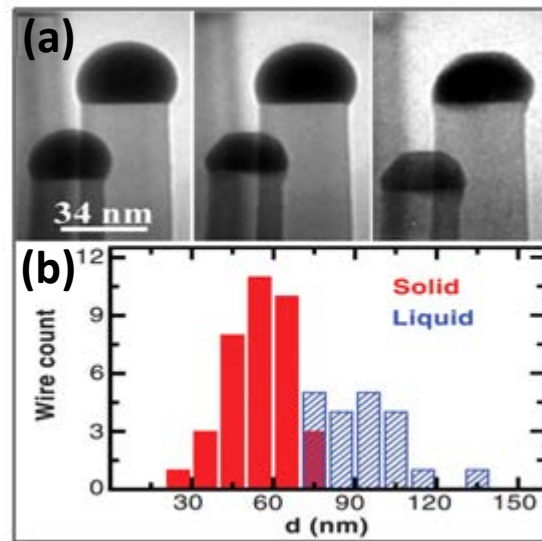


Figure 1. 8 : (a) Images MET montrant la solidification du catalyseur Au-Ge aux extrémités de deux nanofils de Ge (diamètre : 29 et 34 nm) en diminuant la pression de Ge_2H_4 durant la croissance à température constante ; (b) Histogramme montrant l'état du catalyseur en fonction du diamètre des nanofils [31].

1.2.2. Croissance sans catalyseur

La croissance assistée par oxyde ou croissance OAG (*Oxide-Assisted Growth*) sans catalyseur des nanofils est différente de celle des procédés catalytiques (VLS ou SLS). La figure 1.9 montre une comparaison entre la croissance VLS et la croissance assistée par oxyde des nanofils de Si. Cette dernière technique fait intervenir des oxydes à la place des catalyseurs métalliques pour induire la croissance des nanofils. La phase vapeur de SiO et SiO_x ($x > 1$) produite par effet thermique (évaporation thermique ou ablation laser) constitue un élément essentiel dans ce mécanisme. La nucléation des nanoparticules de Si sur le substrat

est liée à la décomposition ou la précipitation de l'oxyde de Si. Toutes les nanoparticules sont recouvertes par des coquilles d'oxyde de Si [40].

Autrement dit, le mécanisme OAG nécessite une couche d'oxyde hautement réactive semi-liquide SiO_x ($x > 1$) à la pointe du nanofil comme le montre la figure 1.9. Cette couche collecte les oxydes de Si en phase vapeur alors qu'une couche de SiO_2 couvre le nanofils pour empêcher toute croissance latérale. Des nanofils de Si et de Ge de structure cœur-coquille (cristalline-amorphe) ont été synthétisés à partir de ce mécanisme [41, 42].

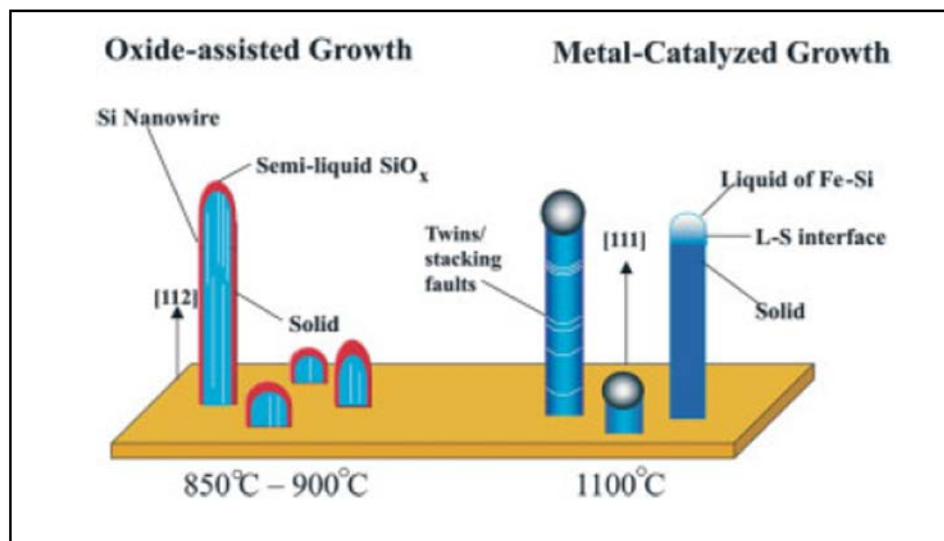


Figure 1. 9: Schéma de la croissance assistée par oxyde (à gauche) par rapport à la croissance VLS des nanofils de Si [41]

1.3. Techniques de dépôt

Les nanofils semi-conducteurs sont généralement synthétisés par le processus catalytique VLS. Des réactifs gazeux sont utilisés comme source de matériau dans ce procédé. Ces derniers peuvent être produits par la décomposition des précurseurs gazeux dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par d'autres méthodes à base de dépôt physique comme l'ablation laser ou l'épitaxie par jets moléculaires.

1.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

1.3.1.1. Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé chimique utilisé pour déposer une couche mince de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur sur un substrat. Dans un procédé CVD, des réactions chimiques ont lieu sur la surface de substrat pour décomposer les gaz précurseurs composés des éléments du dépôt souhaité. Nous présenterons

dans la suite les avantages et les inconvénients des procédés CVD ; puis nous présenterons les nanofils obtenus à partir du procédé CVD.

1.3.1.2. Avantages des procédés CVD :

Bien que le procédé CVD soit un procédé chimique complexe, il présente les avantages suivants :

- ✓ La capacité de production de matériaux très denses et purs et des films uniformes avec une bonne reproductibilité.
- ✓ Un dépôt possible sur une grande surface.
- ✓ La possibilité de contrôler la structure cristalline et la morphologie de la surface en contrôlant les paramètres de procédé (pression, température ...).
- ✓ Le contrôle de la vitesse de dépôt.
- ✓ La flexibilité d'utilisation avec une large gamme de précurseurs chimiques, ce qui permet le dépôt pour une large gamme de matériaux.
- ✓ Une large gamme de températures de dépôt.
- ✓ Le dopage *in-situ*.

1.3.1.3. Inconvénients des procédés CVD

Les inconvénients du procédé CVD sont :

- Les risques chimiques pour la sécurité, causée par l'utilisation des gaz précurseurs toxiques, corrosifs, inflammables et/ou explosifs.
- La difficulté de déposer des matériaux multi-composants avec des stœchiométries bien contrôlées, en utilisant des précurseurs multi-sources, car les différents précurseurs ont des taux de vaporisation différents.
- Production d'effluents gazeux qui doivent être traités.
- Difficulté intrinsèque à créer des hétéro-structures vraiment très abruptes.
- Pas de moyen de contrôle *in-situ* de ce qu'on fait croître.

1.3.1.4. Croissance des nanofils par CVD

Cette technique est la plus couramment utilisée pour la croissance des nanofils de Si et de Ge par le mécanisme VLS. Elle utilise des gaz précurseurs réactifs comme le SiH₄, le Si₂H₆ et la famille des chloro-silanes pour les nanofils de Si, et du GeH₄ ou du Ge₂H₆ pour les nanofils de Ge. Ces gaz précurseurs se décomposent sur la surface de l'échantillon sous certaines conditions de température et de pression. [15, 17, 23-25, 31, 43-47]

La technique CVD permet la croissance des nanofils de Si avec une vitesse qui varie entre 10^2 et 10^3 nm.min⁻¹ en fonction de la température, du type de précurseur utilisé [45, 48] et selon la méthode utilisée. De plus, cette technique offre la possibilité de modifier les propriétés électroniques des nanofils de Si d'une manière contrôlée par adjonction de gaz dopants lors de la croissance.

Les divers types de procédés CVD peuvent être classés selon la pression ou le traitement du précurseur (Annexe A). Le Si peut s'oxyder facilement à l'air, c'est pourquoi il faut réduire la pression de l'oxygène afin de réaliser une croissance uniforme des nanofils de Si. La migration de l'or à la surface de nanofils coniques durant leur croissance par le mécanisme VLS, dépend de la pression du gaz précurseur, de la pression totale, et de l'addition d'oxygène [19, 49, 50].

Dans le cas où des matériaux catalyseurs sensibles à l'oxygène sont utilisés, il est utile de combiner le dépôt du catalyseur et la croissance des nanofils dans le même réacteur, afin de conserver un environnement sous vide [47].

1.3.2. Dépôt physique

Dans les sous-paragraphes suivants, nous présenterons les différentes méthodes physiques de dépôts pour réaliser la synthèse de nanofils. Les méthodes présentées sont l'ablation laser et l'épitaxie par jet moléculaire.

1.3.2.1. Ablation laser

Un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible contenant les deux matériaux Si-catalyseur ou Ge-catalyseur. Dans certaines conditions d'interactions, une quantité de matière est éjectée de la cible sur un substrat placé en vis-à-vis utilisé pour collecter les produits grâce à un flux gazeux contrôlable. La figure 1.10 – a, montre un modèle de croissance des nanofils de Si produits par ablation laser à partir d'une cible de $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$: [51]

- A. L'ablation laser de $\text{Si}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ crée une vapeur chaude et dense en Si et Fe.
- B. La vapeur se condense en petits clusters par refroidissement, la température du four est contrôlée pour maintenir les agrégats de Si-Fe à l'état liquide.
- C. La croissance des nanofils commence après sursaturation du liquide en Si.
- D. La croissance se termine quand les nanofils sortent de la zone chaude de réaction où les agrégats de Si-Fe se solidifient.

La Figure 1.10 – b montre une image MET des nanofils produits.

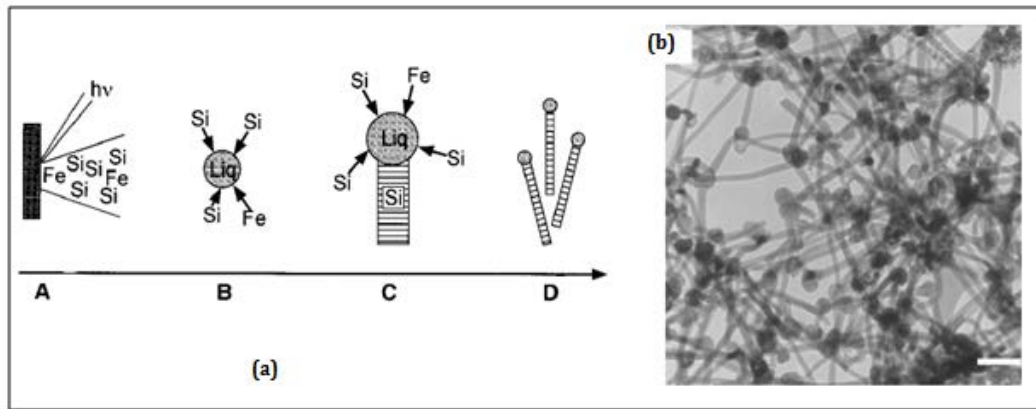


Figure 1. 10: (a) Modèle de croissance pour les nanofils de Si produits par ablation laser à partir d'une cible de $Si_{1-x}Fe_x$, (b) : Image MET des nanofils produits (barre d'échelle 100 nm). [51]

1.3.2.2. Epitaxie par jet moléculaire MBE

L'épitaxie par jets moléculaires MBE est une technique qui consiste à envoyer des jets moléculaires vers un substrat pour réaliser une croissance épitaxiale. Cette technique se caractérise par un flux uniforme des atomes (Si ou Ge) venant frapper la surface du substrat. Dans ce cas, les gouttelettes d'or déposées sous forme de nanoparticules n'agissent pas comme catalyseur pour casser les molécules précurseur, mais elles absorbent les atomes de Si ou de Ge. La figure 1.11 présente un exemple des whiskers de Si produits par MBE [52].

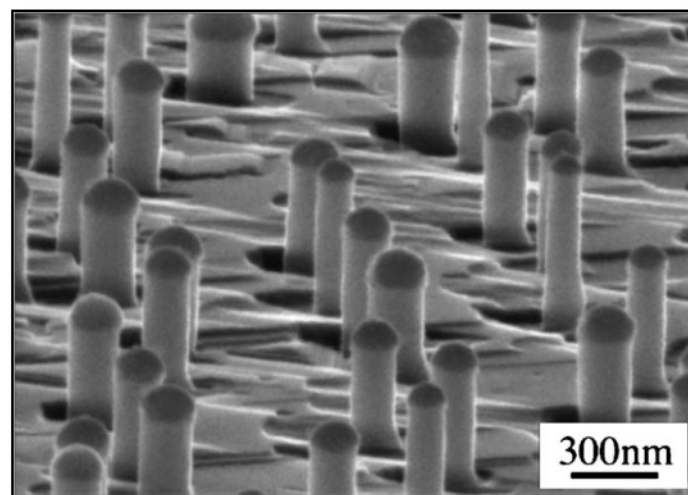


Figure 1. 11: Image MEB de la croissance des whiskers sur un substrat Si (111) à T = 525 °C, les whiskers présentent une forme de piliers, une goutte d'or apparaît au sommet (contraste sombre). La surface du substrat devient rugueuse durant la croissance. [52]

1.4. Croissance d'hétéro-structures à base de nanofils semi-conducteurs

Les propriétés optiques des nanostructures SiGe synthétisées par la technique de dépôt CVD les rendent intéressantes pour les applications solaires [53]. Les hétéro-structures à base de nanofils présentent de nombreuses applications potentielles dans les dispositifs nanoélectroniques et nano-photoniques [54]. La synthèse d'hétéro-structures radiales ou axiales est intéressante à la fois pour des études fondamentales, sur les effets de confinement dans ces matériaux, ainsi que pour le développement des dispositifs nanométriques [55-63]. Certaines de ces hétéro-structures à base de nanofils Ge-Si ou Si-Ge (de type cœur-coquille), ou de nanofils Si-SiGe ont été produites par le mécanisme VLS dans réacteur CVD. [64-66]

La croissance des hétéro-structures à base de nanofils SiGe, utilise l'or comme catalyseur [16, 67]. Celui-ci est particulièrement adapté pour cette croissance car les proportions et les températures d'eutectiques de l'alliage métal-semi-conducteur sont presque les mêmes pour Au-Si et Au-Ge (80 % et 70 % de l'or à 360 °C) [68]. Des hétéro-structures à base de nanofils SiGe (cœur-coquille) ont été synthétisées, en utilisant le SiH₄ et le GeH₄ comme gaz précurseurs pour former des nanofils ayant un cœur de Si ou Ge recouvert par Ge ou Si respectivement. La synthèse de ces types d'hétéro-structures est basée sur le contrôle de la croissance radiale par rapport à la croissance axiale, comme le montre la figure 1.12 [60, 69].

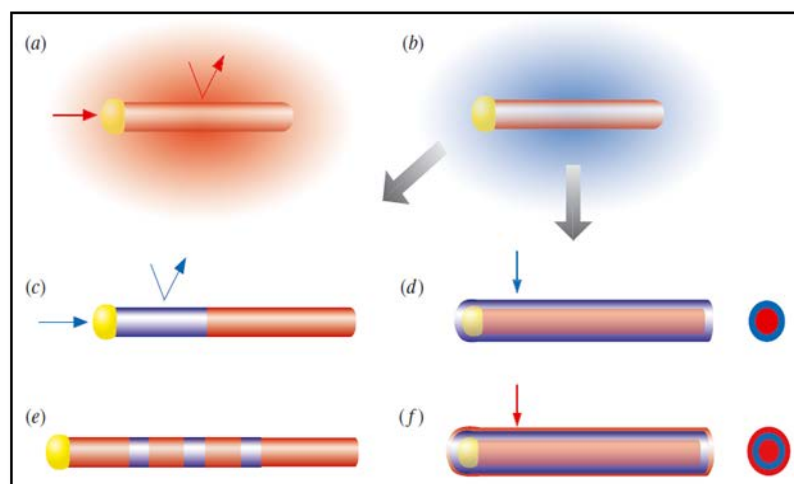


Figure 1. 12: Schéma illustrant la synthèse d'hétéro-structures à base de nanofils (cœur-coquille) par la technique CVD. (a) : les réactifs gazeux (rouge) se décomposent grâce à un catalyseur sur la surface d'une nanoparticule d'or, conduisant à la croissance axiale de nanofils (b) : changement dans le réactif (c) : hétéro-structure axiale (d) : hétéro-structure radiale (e) enchaînement d'hétéro-structures axiales (f) enchaînement d'hétéro-structures (cœur-polycoquille). [69]

Les premiers résultats de la croissance d'hétéro-structures axiales à base des nanofils Si/SiGe ont été rapportés par Wu et al. [70]. Ils ont utilisé une méthode hybride d'ablation laser et de CVD pour synthétiser des nanofils de structure axiale Si/SiGe de type super-réseaux. C. Mouchet et al. [64] ont rapporté la synthèse d'hétéro-structures par le mécanisme VLS dans un réacteur CVD, en utilisant l'or comme catalyseur et le SiH₄ et le GeH₄ comme gaz précurseurs. Le SiH₄ est injecté d'une façon continue alors que le GeH₄ est en alternance afin de créer dans les hétéro-structures des parties en Si pur ou un mélange de SiGe comme le montre la figure 1.13.

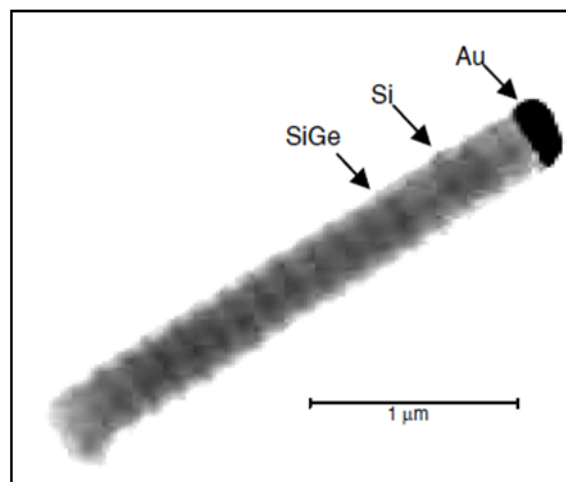


Figure 1. 13: Image MEBT d'un nanofil Si/SiGe. [64]

L. Vincent et al. [65] ont mis au point une méthode pour obtenir des hétérojonctions axiales (Ge – Si) à base des nanofils rectilignes et sans défaut comme le montre la figure 1.14.

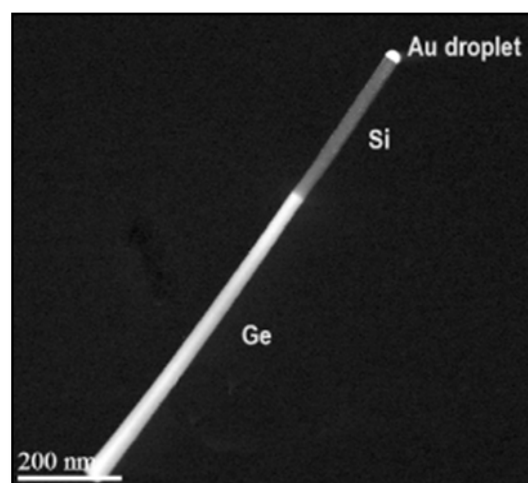


Figure 1. 14: Image MEBT d'une hétéro-structure axiale à base de nanofil Si/Ge. [65]

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux approches permettant d'obtenir des nanofils : « top down » et « bottom up ». Par ailleurs, nous avons présenté différentes méthodes utilisées pour synthétiser des nanofils de Si et Ge. La croissance des hétérostructures à base des nanofils de Si et Ge est aussi discutée.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous focaliserons par la suite sur l'approche « bottom up » pour la croissance de nanofils de Si et Ge par le mécanisme VLS.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les différentes applications potentielles des nanofils semi-conducteurs.

Chapitre 2
Applications potentielles des nanofils
semi-conducteurs

2. Applications potentielles des nanofils semi-conducteurs

Les nanofils semi-conducteurs peuvent être intégrés dans des dispositifs électroniques tirant profit de leurs différentes propriétés particulières (structure 1D, rapport surface/volume important, confinement électronique ou optique ...). Ils peuvent être utilisés dans la réalisation de transistors à effet de champ (FET ; *Field Effect Transistor*), dans le domaine des capteurs chimiques et/ou biologiques, dans le domaine de la conversion photovoltaïque ainsi que dans le domaine de la thermoélectricité.

2.1. Les transistors à base de nanofils :

Le transistor à effet de champ est un composant électronique à trois bornes (Source, Grille et Drain), dont le courant entre la Source et le Drain est contrôlé en tension (effet de champ) au niveau de la Grille. Les nanofils offrent des avantages en termes d'intégration et grâce à leur géométrie, ils peuvent être utilisés comme canal de conduction entre la Source et le Drain.

Dans cette partie nous présenterons les différents types de transistors à effet de champ réalisés avec des nanofils de Si ou Ge comme zone de canal.

2.1.1. Transistors verticaux et horizontaux

De nouvelles architectures de transistors, appelées SGNWFET (*Surrounded Gated Nanowires Field Effect Transistor*) sont développées, permettant un meilleur contrôle électrostatique de la conductivité dans le canal du transistor [71]. La formation du transistor à grille enveloppante est possible selon une géométrie horizontale ou verticale [72] (figure 2.1 – a et b).

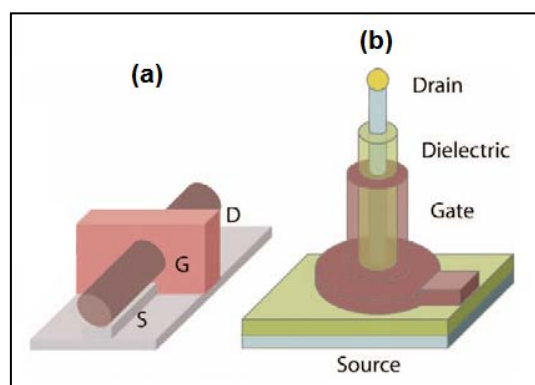


Figure 2. 1 : Structures de FET à base de nanofil. (a) Géométrie horizontale, (b) Géométrie verticale. [73]

Les premiers transistors horizontaux à base de nanofils ont été développés par le groupe de Lieber à l'Université de Harvard, en disposant les nanofils sur un substrat de Si, recouvert d'oxyde, qui joue le rôle d'une grille en face arrière (technologie planaire conventionnelle) [74]. D'autres transistors horizontaux à base de nanofils de Si ont été réalisés avec des nanofils de Si contactés entre deux électrodes de Ti/Au par lithographie électronique [75, 76]. La figure 2.2 – a montre une vue schématique d'un tel transistor sur un substrat de Si recouvert d'oxyde servant d'isolant de grille (grille face arrière) ainsi qu'une image MET d'un nanofil de Si de diamètre 5 nm, utilisé comme canal de conduction. La figure 2.2 – b, montre une image MEB de ce transistor [76].

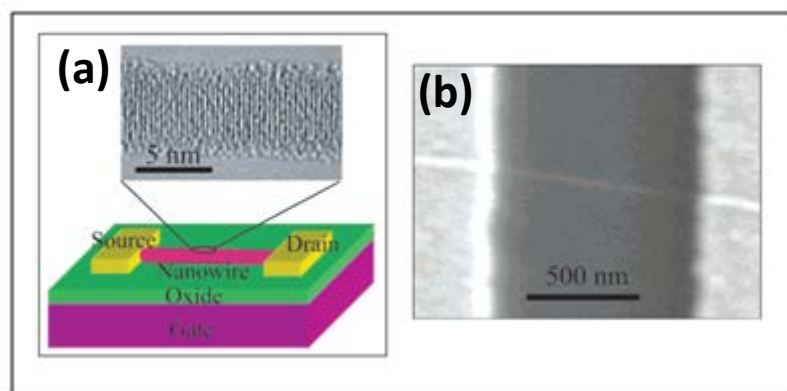


Figure 2. 2 : (a) Schéma de principe de transistor à base d'un nanofil avec une image MET d'un nanofil de Si de diamètre 5 nm. (b) Image MEB d'un transistor à base d'un nanofil de Si. [76]

De la même façon, des transistors à effet de champ à base d'un nanofil de Ge monocristallin de diamètre 20 nm ont été fabriqués. Les nanofils de Ge ont été synthétisés à une température de croissance de 275 °C par la technique CVD. Les nanofils sont dispersés sur un substrat de Si recouvert d'une couche fine de SiO₂ (10 nm) servant d'isolant de grille (grille en face-arrière). La figure 2.3 – a montre un schéma de principe du dispositif fabriqué [77].

D'autres groupes de recherches ont aussi fabriqué des transistors à effet de champ à base de nanofils de Ge dopé p et n, synthétisés par la technique CVD selon le mécanisme VLS. La figure 2.3 – b, montre une image MEB de ce transistor [78].

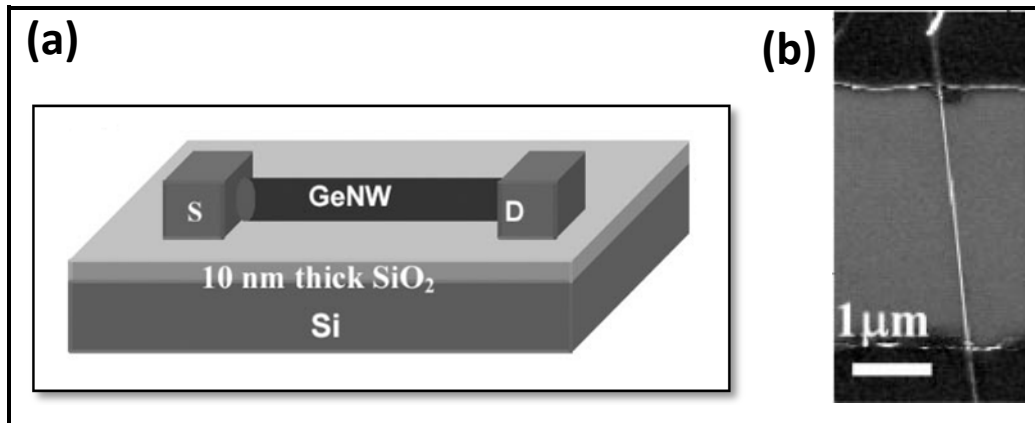


Figure 2. 3 : (a) Schéma de principe d'un FET à base d'un nanofil de Ge ; (b) Image MEB d'un transistor à base d'un nanofil de. [77]

Des transistors ont aussi été réalisés avec des nanofils verticaux, ce qui ouvre la possibilité à l'électronique 3D. Schmidt et al [71] ont montré la fabrication de transistor à effet de champ avec une grille-enveloppante verticale (VS-FET; *Vertical Surround-Gate Field Effect Transistor*) à base de nanofils de Si. Les nanofils de Si ont été synthétisés par la technique CVD. La figure 2.4 – a montre une image 3D d'un tel transistor. Les figures 2.4 – b et c montrent des images obtenues par MET, en coupe transversale du dispositif fabriqué.

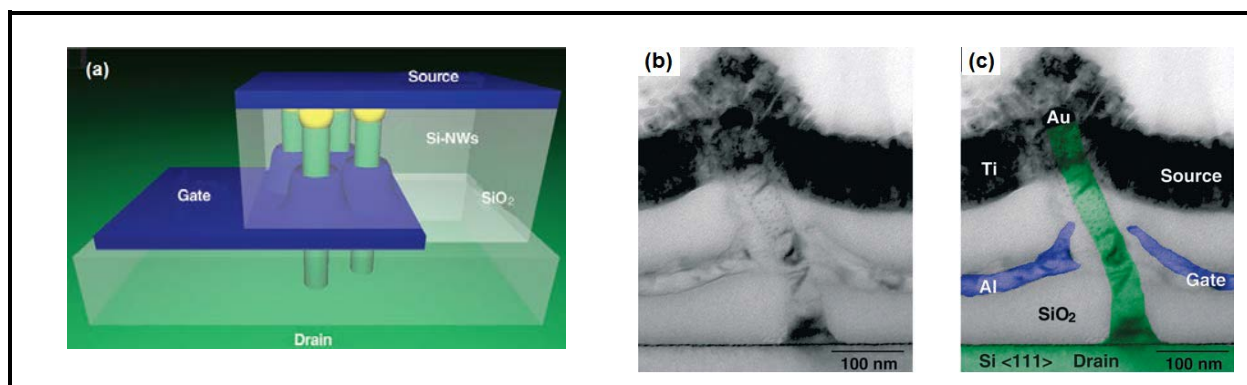


Figure 2. 4 : (a) Schéma 3D d'un VS-FET à base de nanofils de Si; (b) et (c) Images MET du dispositif VS-FET à base d'un nanofil de Si de diamètre de 40 nm (vue en coupe transversale), pour les couleurs : vert pour Si et bleu pour Al. [71]

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet l'intégration verticale des nanofils et que les transistors sont fabriqués directement sur le substrat de croissance (servant d'électrode de drain dans ce cas).

2.1.2. Transistors à base de nanofils obtenus par la méthode des espaceurs

Dans le cadre de la thèse de F. Demami [3], qui s'est déroulée au sein du Département Microélectronique et Micro-capteurs de l'IETR, les premiers transistors à base de nanofils synthétisés par la méthode des espaceurs ont été réalisés (chapitre 1 – paragraphe 1.1.1). Dans

ce cas, le substrat de Si monocristallin fortement dopé (type n) est utilisé comme Grille. La partie inférieure de la couche de Si utilisée pour la fabrication des nanofils est non intentionnellement dopée, la partie supérieure est fortement dopée *in-situ* au phosphore et utilisée pour les caissons Source et Drain. Les électrodes métalliques sont constituées d'aluminium et la température maximale du procédé de fabrication est de 600 °C (figure 2.5 – a). La figure 2.5 – b montre la présence d'un effet de champ (modulation du courant avec la tension de grille du transistor). [4, 79].

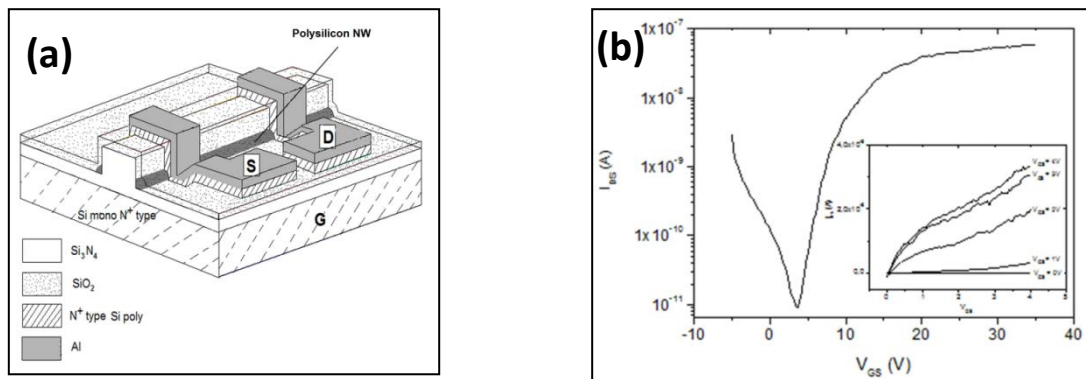


Figure 2. 5 : (a) Transistor à base de nanofils de Si réalisé par la méthode des espaceurs, (b) Caractéristiques de transfert du transistor (insert : caractéristiques de sortie). [3]

D'autres transistors ont été aussi fabriqués avec ce type de nanofils, avec la marche de Si polycristallin fortement dopé (recouverte de SiO₂ comme isolant de grille) utilisée comme électrode de grille (structure « Step gate »), ou encore avec une électrode en aluminium au-dessus (structure « Top gate ») (figure 2.6).

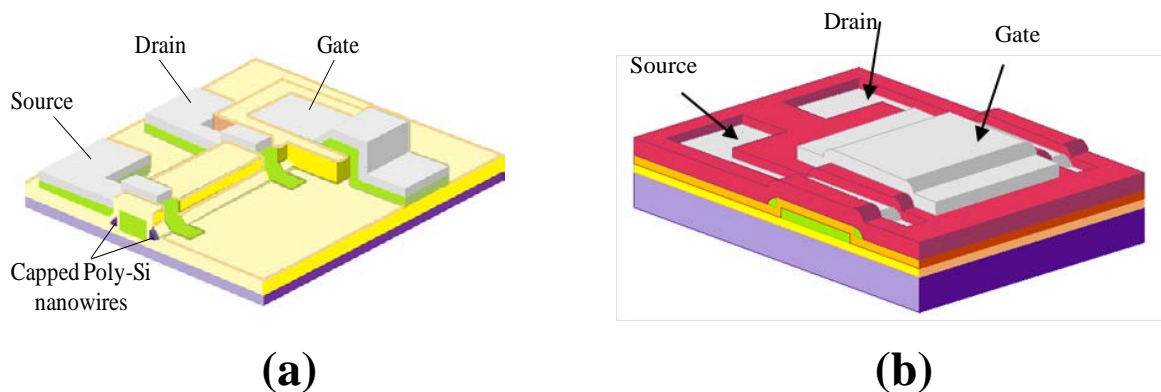


Figure 2. 6 : Transistor à base de nanofils (espaceurs) en configuration : (a) « Step gate », (b) « Top gate ». [80]

2.2. Capteurs chimiques et biologiques à base de nanofils

L'utilisation de nanofils semi-conducteurs comme capteurs de détection de substances chimiques ou biologiques (électriquement chargées) est un domaine très attractif. Du fait de leur rapport surface/volume élevé, ces capteurs à base de nanofils présentent potentiellement un intérêt en termes de sensibilité. Le fonctionnement de tels capteurs est basé principalement sur le changement de la conductance du transistor lors de l'absorption des espèces à détecter sur le nanofil. En général, les nanofils doivent être fonctionnalisés pour avoir une interaction efficace avec les substances à analyser (sélectivité) [81].

Des capteurs chimiques ou biologiques peuvent ainsi être réalisés pour différentes applications.

2.2.1. Mesure de pH

Des nanofils de Si synthétisés par le mécanisme VLS ont été utilisés dans des dispositifs pour la mesure de variation de pH. Dans ce cas, les nanofils sont recouverts d'une couche d'oxyde et fonctionnalisés par un groupement amine (figure 2.7 – a). En fonction du pH de la solution (pH compris entre 2 et 9), une dépendance approximativement linéaire de la conductance est obtenue (figure 2.7 – b) [82].

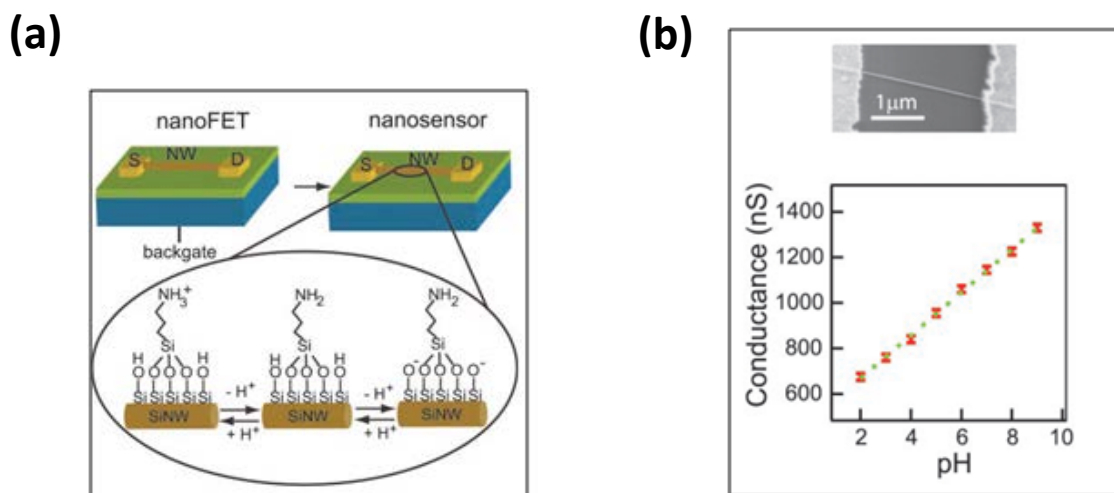


Figure 2.7 : Mesure de pH d'une solution à l'aide d'un capteur à base de nanofils de Si. (a) schéma de principe montrant l'utilisation d'un transistor à base de nanofils en tant que capteur de pH. Les nanofils sont fonctionnalisés en surface par des liaisons covalentes avec des groupements amines. (b) Image MEB du dispositif fabriqué à base d'un nanofil de Si et variation linéaire de la conductance en fonction de pH. [82]

2.2.2. Détection de protéines :

Ce même type d'approche est aussi utilisé pour la détection de protéines électriquement chargées. Un exemple est la détection par interactions de type biotine-streptavidine [82]. Dans ce cas, des molécules de biotine à la surface de nanofils peuvent servir de sites de greffage spécifiques pour les molécules de streptavidine. La variation des charges de surface due aux molécules de streptavidine module la conductance des nanofils. Une gamme de concentration pico-molaire de la streptavidine peut être détectée en utilisant ce type de capteur à base d'un nanofil de Si. [82]

D'autres applications ont été rapportées telles que la détection de bio-marqueurs pour le diagnostic de certaines pathologies (infarctus aigu du myocarde [83] ou l'antigène spécifique de cancer de la prostate [84] et la détection de molécules de dépistage de drogues [85]).

2.2.3. Détection de l'hybridation de brins d'acide désoxyribonucléique (ADN) :

La détection d'acides nucléiques en utilisant des transistors effet de champ à base de nanofils a été rapportée par plusieurs groupes de recherche [86-88]. Les transistors à base de nanofils ont une interface adaptée pour le suivi et la détection de l'hybridation de brins d'ADN complémentaires. Toute hybridation provoque l'apparition d'une charge électrique sur le nanofil, ce qui conduit à un changement de conductance comme le montre la figure suivante (figure 2.8). Ce type de capteur ne nécessite pas de techniques de détection utilisant des marqueurs optiques très coûteuses et permet donc une mesure directe et plus rapide.

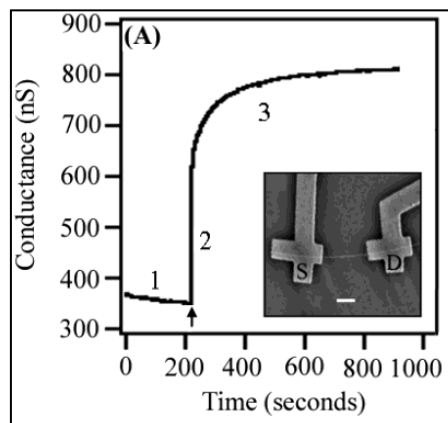


Figure 2. 8 : Evolution temporelle de la conductance d'un dispositif à base d'un nanofil de Si fonctionnalisé avec des récepteurs PNA (*Peptide nucleic acid*) lors de l'injection de l'ADN ; (1) solution sans ADN, (2) avec 60 femto-moles de l'ADN et (3) solution sans ADN. La flèche indique le moment où ont été ajoutés 60 femto-moles d'ADN. L'encart montre une image MEB d'un dispositif typique à base d'un nanofil de Si. La barre d'échelle est 1 µm. [87]

2.2.4. Détection de Virus

La détection d'un virus unique (virus A de la grippe) en utilisant des transistors à effet de champ à base de nanofils de Si a été aussi démontrée par Patolsky et al [89]. Dans ce cas le nanofil est fonctionnalisé par des anticorps spécifiques au virus A. Les virus ont été marqués par un tag fluorescent pour les suivre optiquement (figure 2.9 – a). L'accrochage d'un virus unique sur le nanofil induit un changement de conductance et lors du détachement, la conductance retourne à l'état initial (figure 2.9 – b).

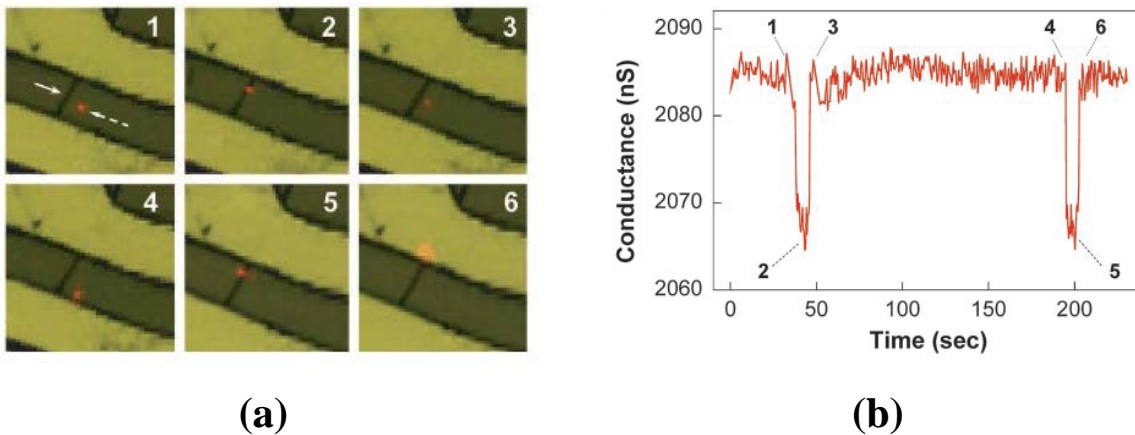


Figure 2. 9 : (a) Position du virus A de la grippe (marqué) suivi optiquement, (b) Changement de conductance du nanofil lors de l'accrochage et le détachement d'un virus unique sur le nanofil. [89]

2.2.5. Capteurs de gaz à base de nanofils

D'autres études ont été rapportées par Favier et al [90] pour fabriquer des nano-capteurs à base de nanofils de Palladium pour la détection de l'hydrogène. Ces capteurs chimiques ont une réponse plus rapide et plus précise, même à température ambiante, que les technologies actuelles de détection de l'hydrogène [90]. D'autres groupes de recherche ont montré la possibilité d'utiliser d'autres capteurs à base de nanofils de Si pour la détection de NH_3 [91, 92] ou le dioxyde d'azote (NO_2) [92, 93].

Par ailleurs, des résistances à base de nanofils de Si utilisées comme capteur de gaz (ammoniac) ont été fabriquées au Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR. Les nanofils de Si ont été synthétisés par le mécanisme VLS, en utilisant l'or comme catalyseur et le SiH_4 comme gaz précurseur. Ces nanofils sont intégrés dans la fabrication de résistances en forme de peignes inter-digités. (figure 2.10) [79, 94].

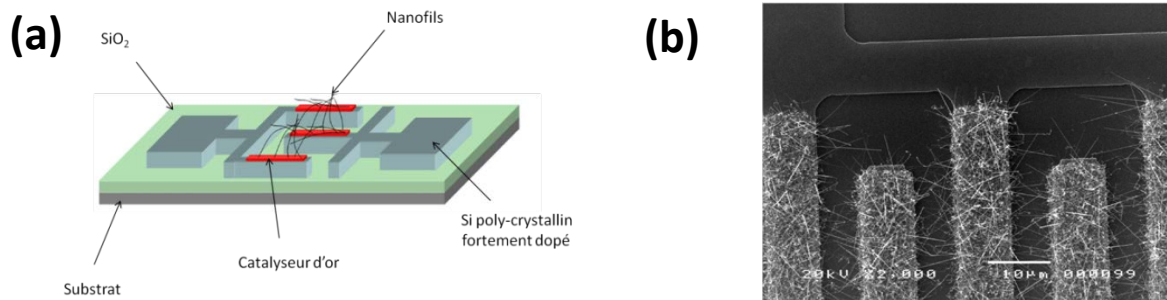


Figure 2. 10 : Représentation schématique des résistances à base des nanofils de Si synthétisés par le mécanisme VLS ; (a) configuration 3D, (b) Image MEB du dispositif fabriqué à base de nanofils de Si. [94]

Dans le cadre de la thèse de G. Wenga [80] préparée au sein de même département à l’IETR, des résistances à base de nanofils obtenus par la méthode des espaceurs, (suspendus ou non suspendus) ont aussi été testées comme capteurs d’ammoniac.

La réponse de ces deux types de capteurs (S_g – variation relative du courant), est donnée en fonction du temps pour différents flux de NH_3 (figure 2.11). Les courbes obtenues montrent une diminution de la réponse avec la diminution du flux de NH_3 injecté, due à l’effet réducteur (donneur d’électrons) des molécules d’ammoniac adsorbées en surface des nanofils. Ces capteurs d’ammoniac présentent une réponse sur une grande gamme de détection (comprise entre 0.5 et 700 ppm) [11, 12]

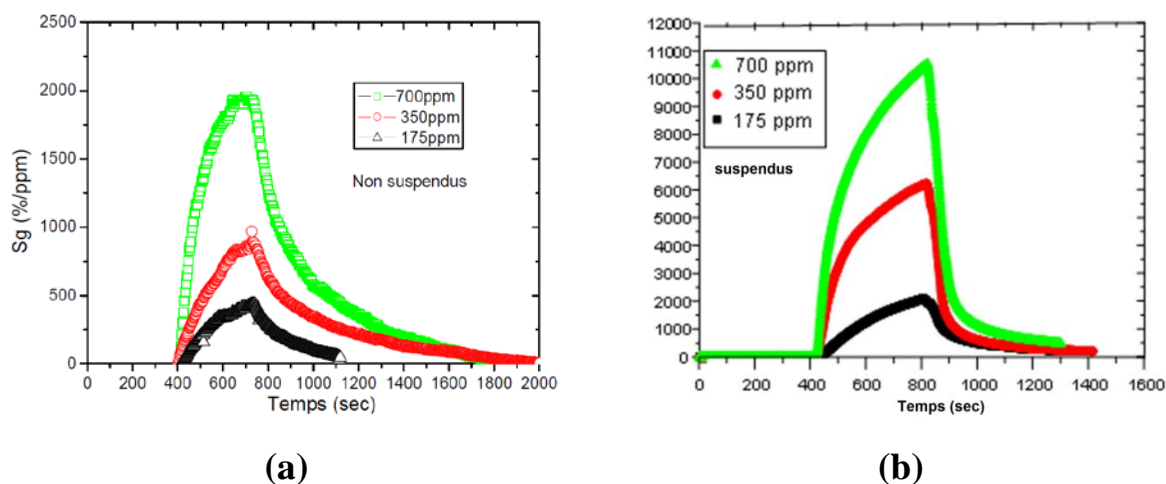


Figure 2. 11 : Variation de la réponse du capteur à base de nanofils de Si (espaceurs), (diamètre 100 nm et longueur 10 μm) : (a) Non suspendus, (b) Suspendus en fonction du temps pour différentes concentrations de NH_3 [80].

2.3. Cellules solaires

Des nombreuses études ont été réalisées pour étudier l'intégration des nanofils semi-conducteurs comme couche absorbante dans le domaine des cellules solaires [95-98]. Le diamètre, la longueur, la grande surface effective d'absorption et la surface lisse de nanofils (couche antireflet) sont les propriétés étudiées pour améliorer le rendement de conversion de cellules solaires à base de nanofils par rapport aux cellules solaires classiques.

D'une part, la forme filaire des nanofils offre des avantages potentiels dans le domaine photovoltaïque par rapport aux cellules planaires. Ces avantages sont liés à des effets optiques, électriques et aux relaxations de contraintes. En effet, la réduction des réflexions et le piégeage extrême de la lumière par les nanofils augmentent l'absorption de la lumière par rapport à des matériaux en couches minces [99]. De plus, des résonances de modes optiques dépendant de diamètre peuvent être excitées seulement par la diffusion de la lumière dans l'ensemble des nanofils ou dans le cas des nanofils individuels [100, 101]. La mesure du courant photoélectrique dans les cellules solaires à base de nanofils a été rapportée par Garnett et Yang [102]. La densité de courant photoélectrique augmente de plus de 50% par rapport aux cellules solaires classiques [103]. La relaxation des contraintes peut se produire normalement par un couplage porteur-phonon comme la perte de l'énergie sous forme de chaleur. Les nanofils offrent une meilleure relaxation des contraintes en ouvrant une gamme plus large des énergies d'absorption que celles obtenues avec des matériaux en couches minces [104]. D'autre part, les nanofils offrent la possibilité de fabriquer des dispositifs semi-conducteurs monocristallins directement sur des supports et des électrodes en aluminium, en acier inoxydable et en verre conducteurs, ce qui réduit le coût de fabrication ces cellules solaires [105].

De plus, les cellules solaires à base de nanofils permettent de découpler l'absorption des photons et la direction de transport des porteurs, augmentant ainsi le rendement de conversion photovoltaïque [106]. Des cellules solaires à base de nanofils ont été fabriquées en utilisant une grande variété de matériaux : Si [96, 102], Ge [100], l'oxyde de zinc (ZnO) [95] et l'arséniure de gallium (GaAs) [107].

Une fois les nanofils synthétisés, une jonction doit être introduite pour assurer la séparation et la collecte des charges. La figure suivante (figure 2.12) montre les différentes géométries proposées pour créer cette jonction [105]:

- a) Jonctions radiales : cette géométrie plusieurs avantages, à savoir réduction de réflexion, piégeage de la lumière, séparation de charges radiales, relaxation de contrainte inter-faciale et la synthèse non épit-axiale des nanofils monocristallins sur des substrats.
- b) Jonctions axiales : cette géométrie offre aussi tous les avantages que nous avons cités dans le cas de jonctions radiales excepté la séparation des charges qui est longitudinale.
- c) Jonctions aux supports à l'interface nanofils-substrat : cette géométrie n'offre pas la possibilité de séparation de charge radiale et ne permet pas de retirer les nanofils des substrats pour tester les cellules solaires à base d'un nanofil unique.

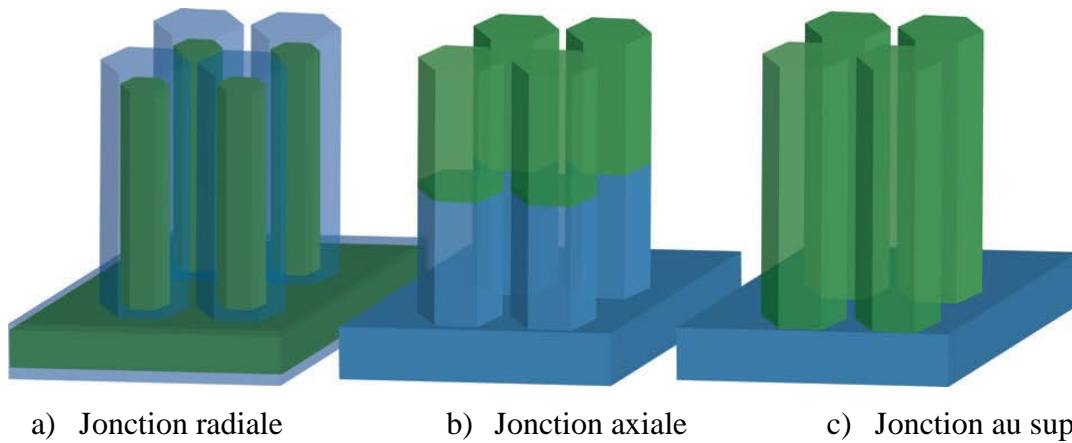


Figure 2. 12: Schéma de différentes géométries proposées pour la fabrication de cellules solaires à base de nanofils [105].

Expérimentalement, la première cellule solaire à base d'un nanofil de Si unique avec une jonction axiale p-i-n a été démontrée par le groupe de Lieber [108]. Les nanofils de Si monocristallins ont été synthétisés par le mécanisme VLS en utilisant l'or comme catalyseur, ils sont dopés le long de leur axe pendant la croissance en utilisant différents gaz dopants. La figure suivante (figure 2.13 – a et b) illustre le dispositif fabriqué en technologie planaire, c'est-à-dire nécessitant une méthode de report des nanofils après synthèse sur le substrat [108].

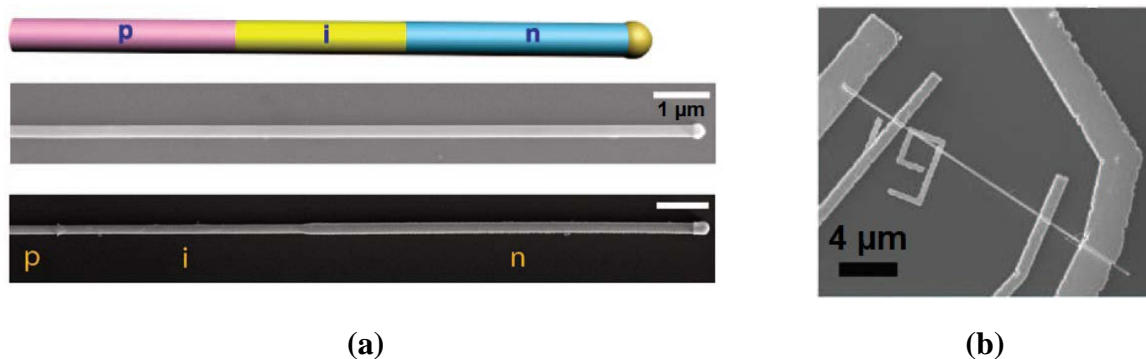


Figure 2. 13 : (a) Schéma de principe et deux images MEB d'une cellule solaire à base d'un nanofil de Si unique avec une jonction axiale p-i-n, (b) Image MEB de dispositif réalisé. [108]

De la même façon, le groupe de C. Lieber [109] a démontré la faisabilité de cellules solaires à base d'un nanofil de Si unique avec une jonction radiale p-i-n comme le montre la figure 2.14 (technologie planaire). Les nanofils sont synthétisés par le mécanisme VLS en utilisant l'or comme catalyseur. Dans ce cas, la jonction est créée par un dépôt de Si polycristallin intrinsèque et polycristallin dopé de type n sur le nanofil. Un rendement de 2.3 % à 3.4 % a été obtenu pour ce dispositif. [109]

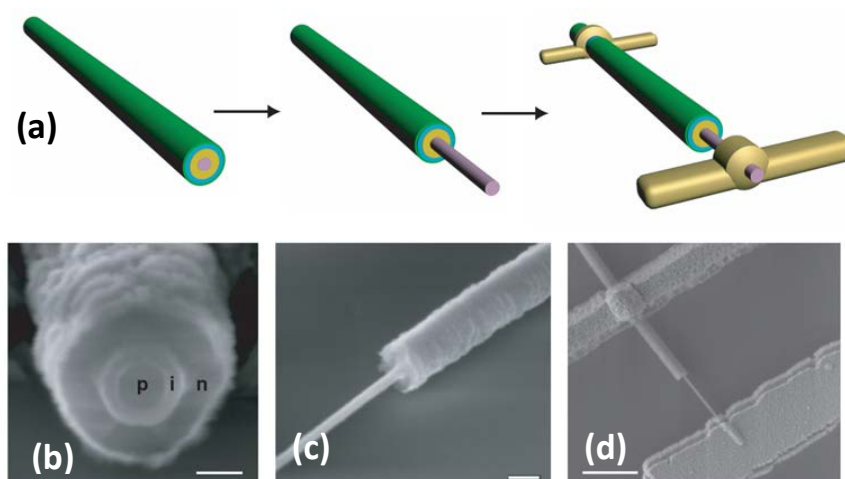


Figure 2. 14 : Cellule solaire à base d'un nanofil de Si unique avec une jonction radiale. (a) schéma expliquant le principe de la fabrication de la structure (hétéro-structure radiale), (b) Image MEB en coupe de l'hétéro-structure à base de nanofil, (c) et (d) Images MEB du dispositif fabriqué. [109]

Des nanofils de Si dopés p ont été synthétisés par le mécanisme VLS en utilisant l'or comme catalyseur, sur un support métallique pour la fabrication d'un autre type de cellules solaires (structure verticale). Une couche mince de Si amorphe dopée de type n, a été déposée sur le réseau de nanofils pour former une jonction radiale p-n verticale (figure 2.15 – a et b). Ce dispositif montre une densité de 1.6 mA.cm^{-2} pour une cellule de 1.8 cm^2 . [96]

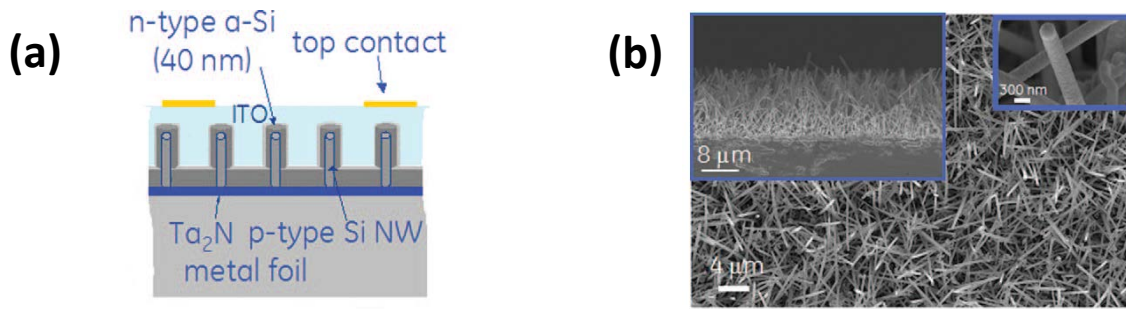


Figure 2. 15 : (a) Schéma de principe d'une cellule solaire à base de nanofils de Si dopés p, avec des jonctions radiales verticales. Une couche de Si amorphe dopée de type n entoure les nanofils, (b) Images MEB de la cellule solaire à base de nanofils de Si, sur un support en acier inoxydable. [96]

2.4. Thermoélectricité

La thermoélectricité permet de convertir directement la chaleur (énergie thermique) en électricité (énergie électrique) et inversement. Les deux applications visées dans ce domaine sont le réfrigérateur thermoélectrique et la génération électrique. Le rendement thermoélectrique d'un dispositif est caractérisé par le facteur de mérite thermoélectrique ZT donné par :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K_e + K_p} T$$

T est la température absolue en K, σ est la conductivité électrique en $\Omega.m$, K_e et K_p sont les conductivités thermiques des électrons et de phonons respectivement en $W.K^{-1}.m^{-1}$ et S est le coefficient de Seebeck du matériau en $V.K^{-1}$.

Une conductivité électrique élevée, un coefficient de Seebeck élevé et une faible conductivité thermique sont nécessaires pour avoir une performance thermoélectrique efficace (facteur de mérite élevé).

L'utilisation de nanofils dans le domaine de la thermoélectricité présente plusieurs avantages par rapport à leurs homologues du matériau massif. Les nanofils n'affectent pas significativement la conductivité électrique, en revanche ils réduisent la conductivité thermique et ils augmentent la diffusion de phonons en surface, ce qui conduit à un bon rendement thermoélectrique [110]. Par exemple, le Si massif présente un facteur de mérite de l'ordre de 0.01 à la température ambiante, alors que dans le cas des nanofils de Si, ce facteur sera de 0.6 à une température de 300 °K et de 1 à 200 °K [111, 112]. De plus, il augmente quand le diamètre de nanofils diminue [113].

Z. Li et al. [114] et J. Kim et al. [115] ont rapporté les propriétés thermoélectriques de différents types de nanofils semi-conducteurs. Les nanofils discutés sont synthétisés à partir des éléments de groupe IV (Si et Ge), ou des alliages de groupe IV-VI (PbSe), V et V – VI (Bi, Bi₂Te₃, Te, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ – Te, Bi₂Te₃ – Sb, Te/Bi₂Te₃, Bi/Te), II-VI (CdTe et ZnO) et de groupe III-V (InSb, GaAs, InAs et InP). D'autres nanostructures à base de matériaux thermoélectriques sont également brièvement discutées [114, 115].

Le facteur de mérite dépend également de la qualité de surface des nanofils. Il augmente dans le cas de nanofils rugueux par rapport à des nanofils de surface lisse. La figure suivante (figure 2.16 – a) montre une image MET d'un nanofil de Si, fabriqué par gravure chimique, avec une surface rugueuse de quelques nanomètres d'épaisseur. L'encart représente le diagramme de diffraction d'électrons dans la zone sélectionnée de nanofil. Ce diagramme montre la structure monocristalline des nanofils synthétisés. La figure 2.16 – b montre une image MET d'un nanofil de Si monocristallin de surface lisse et synthétisé par le mécanisme VLS. Les nanofils de Si avec une surface rugueuse présentent une faible conductivité thermique à température ambiante par rapport à des nanofils de Si synthétisés par le mécanisme VLS et ayant approximativement le même diamètre mais avec une surface lisse (figure 2.16 – c). En raison de cette conductivité thermique très faible, le facteur de mérite pour des nanofils de Si rugueux et de diamètre de 50 nm est de l'ordre de 0.6 à température ambiante [111].

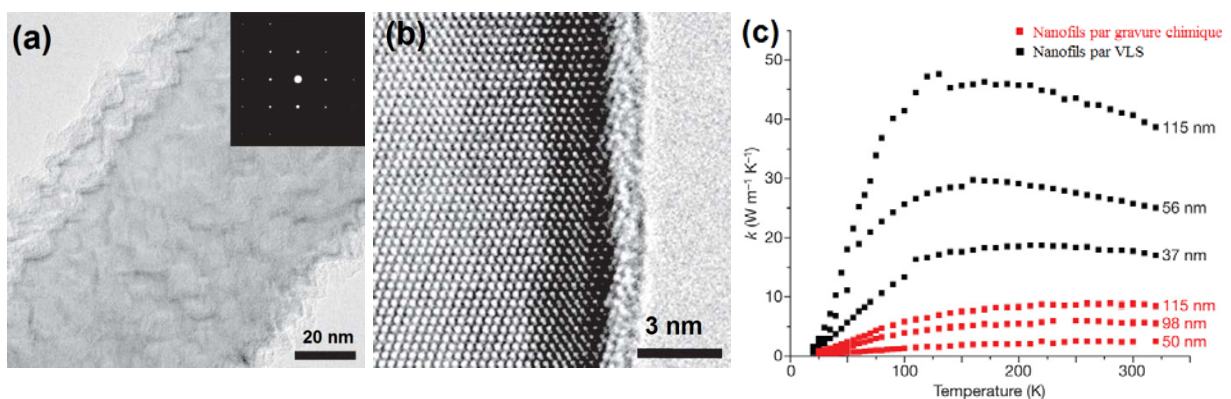


Figure 2. 16 : (a) Image MET en champ clair d'un nanofil de Si monocristallin rugueux fabriqué par gravure chimique; (b) Image MET à haute résolution d'un nanofil de Si monocristallin, de surface lisse synthétisé par le mécanisme VLS ; (c) Mesures de la conductivité thermique pour de nanofils de Si de différents diamètres, avec une surface rugueuse (en rouge) ou avec une surface lisse (en noir) en fonction de la température. [111]

Par rapport au Si massif, le Ge massif possède un coefficient de Seebeck similaire mais une conductivité thermique apparente inférieure à celle du Si massif. C'est la raison pour laquelle les nanofils de Ge pourraient avoir un rendement efficace plus élevé que pour les nanofils de Si [116]. Les calculs théoriques montrent que les nanofils de Ge de diamètre 56 nm, avec une surface rugueuse d'épaisseur 3 nm, ont une conductivité thermique ($0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) inférieure à celle obtenue avec les nanofils de Si rugueux de la même épaisseur ($2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et de même diamètre (56 nm) à la température ambiante (figure 2.17) [117]. Pour l'instant, très peu de mesures expérimentales sur les propriétés thermiques de nanofils de Ge individuels ont été réalisées.

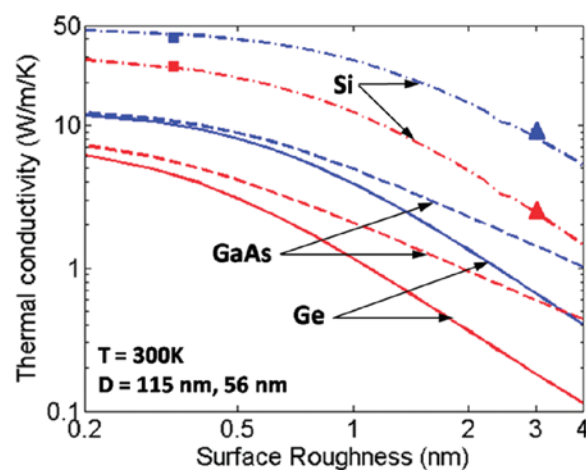


Figure 2. 17: Effet de la rugosité de la surface sur la conductivité thermique de nanofils Si, Ge et GaAs avec des diamètres de 115 nm (courbe supérieure) et 56 nm (courbe inférieure) à la température ambiante. [117]

Par ailleurs, les hétéro-structures Si/SiGe à base de nanofils peuvent être intégrées dans les dispositifs thermoélectriques grâce à leur faible conductivité thermique [118]. La figure suivante (figure 2.18 – a) montre une image MET d'un nanofil hétéro-structuré (super-réseau) Si/SiGe. La figure 2.8 – b, montre une image MEB d'un dispositif thermoélectrique à base d'un tel nanofil de diamètre 83 nm. La figure 2.18 – c, montre que la conductivité thermique des super-réseaux Si/SiGe en couche mince est plus élevée que pour des super-réseaux à base des nanofils Si/SiGe de diamètre 83 nm. La conductivité thermique à la température ambiante est de $7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; soit deux fois petite que celle obtenue avec les super-réseaux Si/SiGe en couche mince ($14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [118]. Donc, la structuration des nanofils à partir d'hétéro-structures Si/SiGe diminue la conductivité thermique par rapport aux super-réseaux Si/SiGe, et par suite elle augmente le facteur de mérite. Ces hétéro-structures semblent avoir un fort potentiel en tant que matériaux thermoélectriques.

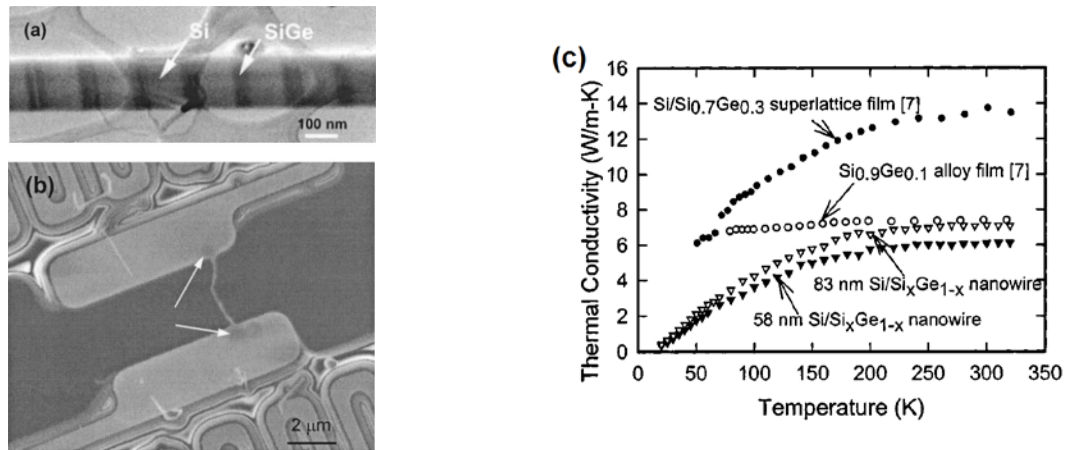


Figure 2.18 : (a) Image MET des hétéro-structures Si/SiGe à base de nanofils ; (b) Image MEB de dispositif thermoélectrique à base d'un nanofil hétéro-structuré Si/SiGe de diamètre 83 nm ; (c) Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour des super-réseaux Si/SiGe et pour deux hétéro-structures à base de nanofils Si/SiGe. [118]

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dressé un état de l'art sur les différentes applications à base des nanofils semi-conducteurs. Les nanofils peuvent être intégrés dans la fabrication de divers dispositifs électroniques (résistances, transistors à effet de champ). De plus, ils présentent un fort potentiel comme unités sensibles pour la détection d'espèces chimiques et biologiques électriquement chargées. Les applications visées sont nombreuses : mesure de pH, détection de protéines, l'hybridation de brins d'ADN, détection de virus et de gaz. Nous avons aussi présenté l'intérêt des nanofils dans le domaine de cellules solaires, leur forme nanofilaire permet une meilleure absorption des photons. Enfin, les nanofils de Si, de Ge et SiGe offrent de meilleures propriétés thermoélectriques intéressantes avec un fort potentiel pour le développement de systèmes électroniques autonomes.

Chapitre 3

Nano-structuration de la couche de catalyseur d'or

3. Nano-structuration de la couche de catalyseur d'or

Le catalyseur métallique est un élément nécessaire pour une croissance de nanofils par le mécanisme VLS. Il accélère la décomposition des précurseurs gazeux et facilite la croissance axiale des nanofils.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord l'état de l'art sur les nanoparticules d'or, utilisées comme catalyseurs pour la croissance de nanofils semi-conducteurs par le mécanisme VLS. Ces nanoparticules sont obtenues soit par démouillage d'une couche mince et continue d'or, soit à partir d'une solution colloïdale d'or. Cette dernière approche permet de contrôler très précisément le diamètre des nanoparticules et ainsi le diamètre des nanofils. Nous présenterons ensuite les conditions expérimentales que nous avons utilisées afin d'obtenir des nanoparticules d'or et les résultats des différentes analyses menées pour étudier le démouillage d'une couche continue d'or en fonction de différents paramètres (substrat de silicium vierge ou recouvert d'un oxyde, température et durée de recuit, et épaisseur de la couche métallique). Le démouillage de la couche continue d'or sur un substrat de Si monocristallin recouvert de SiO_2 noté (substrat SiO_2/Si) a été étudié par des techniques d'imagerie en MEB (microscopie électronique à balayage) pour avoir une information directe sur l'état de la surface, notamment la formation et la taille des nanoparticules, et par AFM (Microscopie à Force Atomique) pour la mesure de la rugosité de surface avant et après recuit. Afin de mieux comprendre les différences relevées sur les deux types de substrats, des analyses physico-chimiques basées sur la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) ont été menées sur les surfaces Au/Si et Au/ SiO_2 . Ces mesures montrent que le dépôt d'une fine couche d'or sur silicium favorise la diffusion de silicium au-dessus de l'or, et par la suite la formation de SiO_2 en surface.

3.1. Etat de l'art

3.1.1. Les nanoparticules d'or comme catalyseur

Dans la littérature, il existe plusieurs types de catalyseurs qui sont utilisés pour la croissance des nanofils comme le cuivre [119], l'aluminium [47], l'étain [120], le bismuth [121], le gallium [122], l'indium [123-125]. Historiquement, l'or a été utilisé pour la croissance des premiers nanofils, et il est actuellement le plus utilisé dans la croissance des nanofils de Si et Ge en raison de son comportement eutectique bien établi avec le Si à 363 °C et avec le Ge à ~ 360 °C. Les autres avantages à utiliser l'or comme catalyseur sont :

1. La disponibilité : l'or est largement utilisé pour les contacts électriques.
2. Non toxique.
3. Inoxydable : grande stabilité chimique.
4. Faible pression de vapeur à haute température; cette caractéristique peut éviter l'évaporation non souhaitée de l'or.

Cependant, même si l'or est un matériau catalytique très efficace, il n'est pas compatible avec la microélectronique, car donnant des pièges profonds dans le Si [126]. L'or peut aussi diffuser sur les bords des nanofils, ce qui modifie leurs propriétés électroniques et aussi la direction de croissance (facettes en dent de scie) [127]. Même si l'or ne diffuse pas sur les bords des nanofils, des atomes d'or peuvent être présents dans les nanofils [128].

3.1.2. Méthodes d'obtention des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or peuvent être obtenues par démouillage d'une couche continue d'or ou en utilisant une solution colloïdale d'or.

3.1.2.1. Démouillage d'une couche continue d'or

3.1.2.1.1. Principe

La croissance de nanofils de Si et de Ge par le mécanisme VLS nécessite des particules nanométriques d'or sur la surface du substrat. La transformation d'une couche continue d'or en nanoparticules nécessite de l'énergie fournie sous forme thermique. Ces particules peuvent être un alliage formé à partir du métal déposé et d'un élément provenant du substrat.

Dans notre cas, nous nous intéressons aux gouttelettes d'or formées après démouillage d'une couche continue d'or sur le substrat de Si. Ces particules nanométriques peuvent être obtenues simplement en déposant une couche continue d'or sur un substrat par un système d'évaporation thermique. L'épaisseur de la couche continue d'or peut varier de 1 nm jusqu'à quelques dizaines de nm selon les auteurs. L'ensemble (substrat + couche mince d'or) est transféré dans la chambre du réacteur CVD, où la couche d'or démouille (en fonction de la température et du temps de recuit) pour former les gouttelettes d'or. La taille des nanoparticules dépend principalement de l'épaisseur de la couche continue déposée [129].

Démouiller la couche continue d'or consiste à lui faire subir un traitement thermique pendant un temps déterminé afin d'obtenir des nanoparticules. La figure 3.1 montre un schéma simplifié de l'obtention des nanoparticules par démouillage de la couche sur un substrat de SiO₂/Si. Avant recuit, le film mince d'or présente une morphologie lisse et

continue alors qu'après recuit la morphologie est totalement différente, des particules d'or isolées de taille nanométrique doivent être obtenues. Les différents paramètres qui influent sur la morphologie des nanoparticules obtenues par démouillage sont : la température de recuit, le temps de recuit et l'épaisseur initiale de la couche d'or déposée sur les substrats.

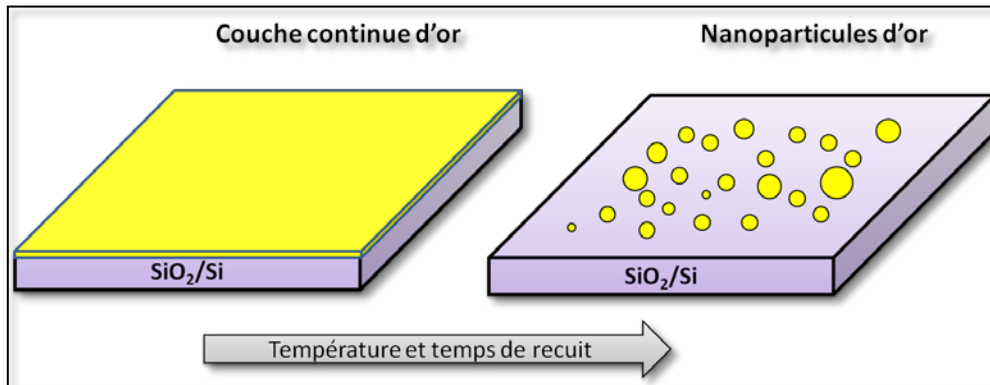


Figure 3.1: schéma simplifié représentant l'obtention des nanoparticules d'or suite au démouillage d'une couche continue d'or

Le mécanisme du démouillage a été étudié dans le cadre de la thèse de T. Goislard de Monsabert [130] et C. Mouchet [131] et dans les travaux de Srolovitz [132]. Ils ont pris un modèle qui prend en compte les tensions de surface de la couche mince d'or, du substrat et de l'interface, ainsi que les effets thermodynamiques pour la formation des gouttelettes catalyseurs.

3.1.2.1.2. Etude en fonction de la température

Dans le cadre de la thèse de K. Naji [133], le mécanisme de démouillage d'une couche continue d'or d'épaisseur de 1 nm est étudié en fonction de la température de recuit (600, 700, 750 et 850°C) pendant 15 min sur un substrat de Si. Les nanoparticules formées ont un diamètre moyen voisin de 12 nm pour un démouillage dans la gamme de température 600 – 750°C [133]. Pour une température de 850°C, le diamètre moyen augmente à 80nm et la densité des particules diminue fortement, ce qui est attribué à une coalescence des gouttes au-delà de 750 °C. Ces variations des diamètres moyens de nanoparticules d'or en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure 3.2 ci-après.

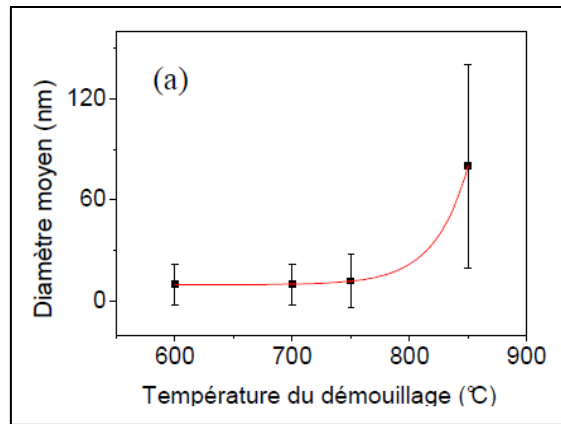


Figure 3. 2 : Variation du diamètre moyen de nanoparticules d'or en fonction de la température de démouillage [133]

3.1.2.1.3. Intérêt d'une couche d'oxyde entre la couche d'or et le substrat Si

Des nanofils de Si de forme conique ont été obtenus à basse température ($T < 400\text{ °C}$) en utilisant la technique PECVD. Une couche mince d'or ($< 3\text{ nm}$) a été évaporée et recuite sur un substrat de Si oxydé thermiquement, afin de former des siliciures d'or. En se basant sur l'analyse de densité surfacique, YG. Jung et al. [134] ont constaté que l'épaisseur de SiO_2 et la silicidation affectent d'une façon critique la croissance des nanofils. Les caractérisations par XPS et par ellipsométrie montrent que pour obtenir une densité maximale de nanofils il y a nécessité d'avoir une couche d'oxyde d'épaisseur 10 nm , prise en sandwich entre la couche mince d'or et le substrat pour éviter la diffusion du Si à partir du substrat. D'autre part, dans le cas d'un dépôt direct d'une couche mince d'or sur un substrat non oxydé de Si monocristallin, ces auteurs n'ont pas observé la croissance de nanofils. La raison qui en est donnée est la formation d'une couche de SiO_2 non désirée au-dessus du métal et qui bloquerait l'accès au film d'or [134]. Cet effet a déjà été observé par A. Cross et al. [135, 136] qui ont montré que la cinétique d'oxydation du Si augmente lorsque celui-ci se retrouve en surface de minces couches d'or évaporées sur des substrats de Si monocristallin.

Une autre étude menée par Li et al. [137] montre que la croissance des nanofils de Ge est sensible à la nature de la surface et va dans le même sens que les travaux effectués par Jung et al [134]. Des couches continues d'or, d'épaisseurs de 0.1 nm et 1 nm , ont été évaporées par faisceau d'électrons, à température ambiante, sur un oxyde thermique de silicium ($170\text{ nm-SiO}_2/\text{Si}$) et sur du silicium monocristallin orienté (100). Après un recuit à 650 °C sous vide, la couche d'or montre des topographies différentes selon la surface de départ. Sur les surfaces de SiO_2/Si , les atomes d'or s'agglomèrent plus fortement les uns aux autres (figure 3.3 – a et b) que dans le cas du Si monocristallin (100) (figure 3.3 – c et d) sur lequel les particules d'or

apparaissent plus petites et donnant un faible contraste en MEB. La figure 3.3 – e, montre l'image MEB de nanoparticules d'or sur le substrat de Si monocristallin révélées par un traitement HF (Acide Fluorhydrique) pendant deux minutes. Ces nanoparticules sont moins denses et de plus petites tailles que celles observées sur SiO₂ si l'on compare les images b et e dans la figure 3.3. La couche d'oxyde de silicium qui s'est formée au-dessus de l'or serait donc un frein à la formation des nanoparticules. Dans cette même étude, des résultats ont montré que des nanofils de Ge avec une grande densité peuvent être facilement obtenus avec le dépôt d'or sur SiO₂/Si mais pas sur des substrats de Si monocristallin (100), sauf si une attaque chimique dans une solution HF est effectuée avant la croissance des nanofils. Dans ce cas, Li et al. [137] ont réussi à obtenir des nanofils de Ge, bien ordonnés et de haute densité.

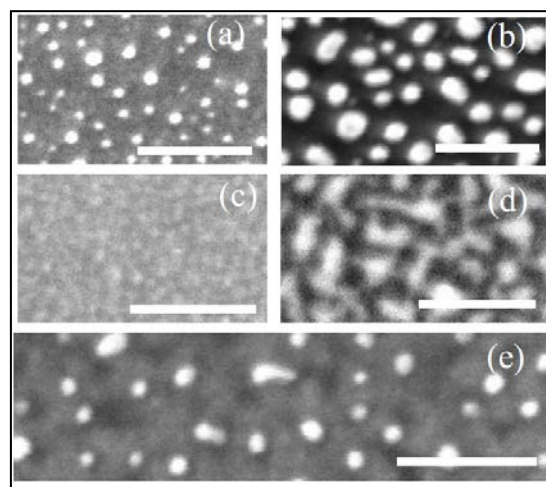


Figure 3. 3: Images MEB après un recuit à 650°C d'une surface d'or déposée sur substrat de SiO₂/Si avec une épaisseur de 0,1 nm (a) et 1 nm (b); et sur un substrat de Si(100) avec une épaisseur de 0,1 nm (c) et 1 nm (d), et dans ce dernier cas, image obtenue après un traitement HF à la fin du recuit pendant 2 minutes (e) (la barre d'échelle est 30 nm). [137]

3.1.2.2. Solutions colloïdales

3.1.2.2.1. Principe

Des nanoparticules d'or, de diamètre bien défini (entre une dizaine et une centaine de nanomètres) peuvent être obtenues sous forme d'une solution colloïdale. Ces nanoparticules peuvent être obtenues commercialement ou synthétisées grâce à la méthode rapportée par Turkevich et al [138], modifiée par Frens [139] et revisitée par Kimling [140]. Actuellement, c'est une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse des nanoparticules d'or.

3.1.2.2.2. Méthode Turkevich

Les solutions colloïdales sont préparées par une réaction entre l'acide chloraurique (HAuCl₄) ou le tetrachloroaurate de potassium (KAuCl₄) dans lesquelles l'or est à l'état

d'oxydation III (Au^{III}) et le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) dans une solution aqueuse. Durant cette réaction, le citrate de sodium jouera le rôle d'un agent de réduction et un agent stabilisateur pour les nanoparticules, ce qui évitera l'agrégation.

En général, le spin-coating est utilisé pour disperser les nanoparticules d'or sur le substrat, ce qui permet d'étaler une goutte de la solution colloïdale d'or en une couche ultra-mince. Ensuite, le solvant est évaporé, en maintenant l'échantillon sur une plaque chauffante pendant quelques minutes. Cui et al. [141] ont réussi à avoir des nanoparticules d'or de 5, 10, 20 et 30 nm de diamètre et des nanofils de Si de diamètres moyens 6, 12, 20 et 31 nm respectivement, ce qui montre que la taille des nanofils synthétisés par le mécanisme VLS a été quasi définie par les dimensions des nanoparticules d'or. (Figure 3.4 – a et b).

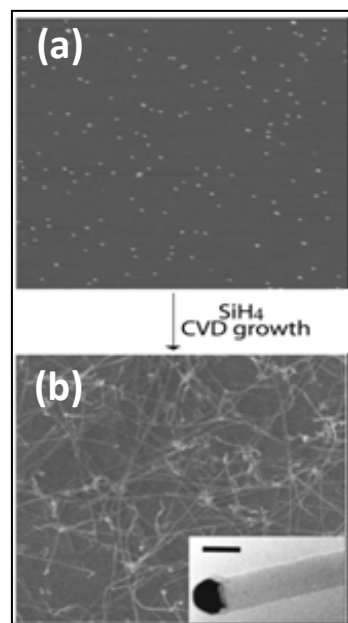


Figure 3. 4: (a) image MEB de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre dispersées sur un substrat de SiO_2 ; (b) image MEB de nanofils de Si (diamètre 10 nm) issus de nanoparticules de 10 nm de diamètre. [141]

3.1.2.2.3. Conditions de surface

Dans la majorité des cas, la croissance des nanofils de Si et de Ge par le processus VLS, avec pour catalyseur des nanoparticules d'or contenues dans une solution colloïdale, est réalisée sur des surfaces de SiO_2/Si . Sur les surfaces de silicium monocristallin non oxydé, pour favoriser l'adhésion des nanoparticules, du HF est dilué dans la solution colloïdale. Sans l'usage d'une solution colloïdale acidifiée, les nanoparticules ne semblent pas se fixer sur la surface comme le montrent les images MEB sur la figure 3.5 [142]

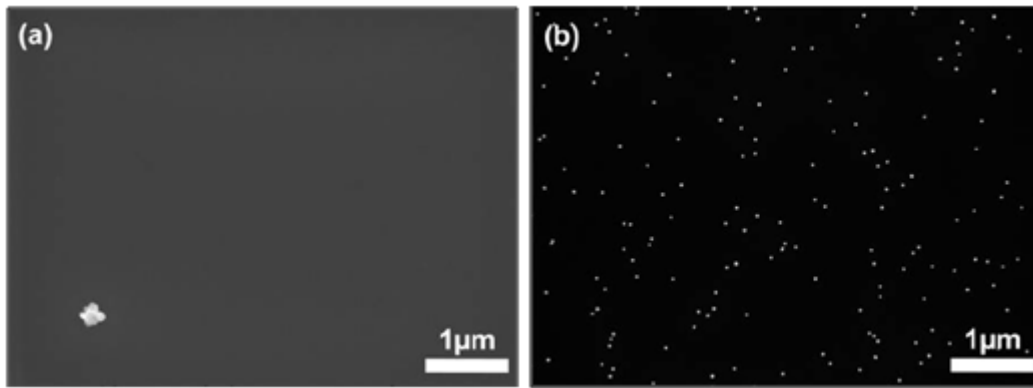


Figure 3. 5: images MEB, du : (a) dépôt d'une solution colloïdale d'or (diamètre : 40 nm) sur un substrat de Si monocristallin (111). (b) idem que (a) mais la solution colloïdale contient 0.1 M de HF. [142]

3.1.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté l'état de l'art sur les méthodes d'obtention des nanoparticules d'or. Elles peuvent être obtenues soit par démouillage d'une couche continue d'or soit directement à partir d'une solution colloïdale d'or.

Dans la suite, nous présenterons nos résultats expérimentaux à partir de l'étude et la caractérisation du démouillage d'une couche continue d'or obtenue par évaporation thermique. Les résultats obtenus à partir de nanoparticules d'or contenues dans une solution colloïdale seront présentés en annexe B.

3.2. Conditions expérimentales

Dans le cadre de notre travail, pour la croissance des nanofils de Si et Ge sur des surfaces à base de silicium par le mécanisme VLS, nous avons utilisé un dépôt d'or en couche mince en tant que catalyseur suivi d'un recuit pour former les nanoparticules. Une couche continue d'or est déposée par évaporation thermique sur des surfaces de Si oxydé (Au/SiO₂/Si) ou Si monocristallin non oxydé (Au/Si(001)). Les échantillons sont ensuite transférés dans le réacteur LPCVD (discuté dans le chapitre suivant) pour un traitement thermique afin d'obtenir le démouillage de la couche d'or et la formation des nanoparticules. Nous avons étudié ces surfaces par MEB, AFM et XPS, avant et après traitement thermique en fonction de la température, de la durée du recuit, et de l'épaisseur de la couche d'or déposée. Tous ces résultats seront présentés et discutés après avoir détaillés les conditions expérimentales incluant la préparation des échantillons.

3.2.1. Préparation des échantillons

3.2.1.1. Nettoyage RCA

Nous avons utilisé des plaquettes de silicium monocristallin orienté (001), de type N, dont la résistivité est de de 1 à 10 Ohm.cm pour étudier le démouillage de la couche d'or puis pour la croissance des nanofils. Dans un premier temps, ces plaquettes sont nettoyées par le procédé RCA (*Radio Company of America*). Cette technique est la plus couramment utilisée, elle a été mise au point en 1960 par Kern et Puotinen et publiée en 1970 [143]. Elle consiste à éliminer les contaminants organiques et métalliques avant les étapes d'oxydations ou de dépôts sur le substrat. Les trois étapes nécessaires pour ce procédé sont :

- Immersion des substrats dans un milieu basique (solution SC1 – *Standard cleaning 1*) comprenant de l'eau déionisée (H₂O), de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) et de l'eau oxygénée (H₂O₂)
- Immersion des substrats dans un milieu acide (solution SC2 – *Standard cleaning 2*) comprenant de l'eau déionisée (H₂O), de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'eau oxygénée (H₂O₂)
- Désoxydation avec de l'acide fluorhydrique (HF) à 2%. Le rôle de cette étape sera d'éliminer l'oxyde formé avec les solutions SC1 et SC2.

Chaque étape est suivie par un rinçage à l'eau déionisée pendant 10 min. Le procédé se termine avec un séchage des substrats à l'azote sec.

3.2.1.2. Dépôt d'oxyde

Après nettoyage des substrats par le procédé RCA, les échantillons sont transférés dans le réacteur APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) pour déposer une couche isolante d'oxyde de silicium (SiO₂). Le principe de cette technique est basé sur la décomposition chimique en phase vapeur à partir du SiH₄, à pression atmosphérique et à basse température. La croissance de l'oxyde de silicium est obtenue à une température de l'ordre de 420 °C sous flux d'oxygène. Le silane réagit avec l'oxygène selon la réaction suivante (équation 3.1) pour donner le dioxyde de silicium sous une atmosphère d'azote (N₂). L'épaisseur de SiO₂ déposée est ici de l'ordre de 500 nm.



3.2.1.3. Densification :

Les substrats sont placés dans une nacelle en quartz à l'intérieur d'un four pour la densification (par recuit) des couches d'oxyde de silicium à une température de l'ordre 600 °C pendant quelques heures (> 2h) sous un flux d'azote.

Après ces étapes de nettoyage des substrats de silicium (suivi ou pas d'un dépôt d'oxyde), ceux-ci sont transférés dans le bâti d'évaporation d'or. Le traitement thermique des surfaces s'effectue dans le réacteur LPCVD. Nous avons étudié la formation des nanoparticules d'or en fonction du substrat utilisé, de la température et de la durée de recuit, et de l'épaisseur de la couche d'or déposée en utilisant le MEB, l'AFM et l'XPS.

3.3. Résultats expérimentaux sur le démouillage de la couche d'or

3.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

La caractérisation morphologique de la surface des échantillons a été effectuée par MEB, type Jeol JSM 7100F ou JSM 6301F. Les mesures sont faites au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) à l'université de Rennes 1. La taille des nanoparticules obtenues a été estimée à travers les images MEB à l'aide du logiciel « Image J » développé à l'institut national de la santé [144]. Cette caractérisation a été faite en fonction de la nature de la surface, de la température et la durée de recuit et de l'épaisseur de la couche d'or.

3.3.1.1. Influence de la nature de la surface sur le démouillage

Pour étudier l'effet de la nature de la surface sur la formation des nanoparticules, un dépôt d'or d'épaisseur 1 nm a été fait sur Si monocristallin vierge (Au/Si) et sur une couche SiO₂ d'épaisseur 500 nm et déposée par APCVD sur Si monocristallin (Au/SiO₂/Si). Ensuite nous avons transféré les échantillons dans le réacteur LPCVD pour un recuit à une température de 320 °C pendant 40 min sous vide (10^{-5} – 10^{-6} mbar). Les images MEB (figures 3.6 et 3.7) montrent les effets du recuit selon les deux types de substrats.

3.3.1.1.1. Sur les substrats de Si monocristallin :

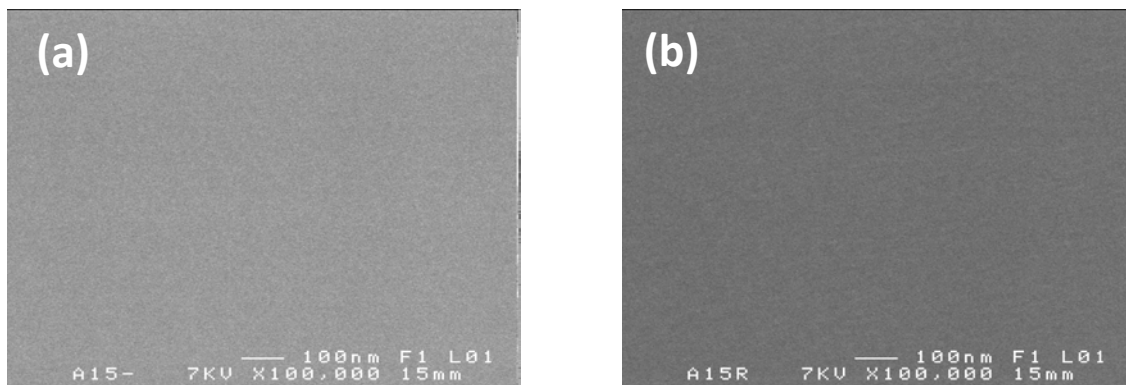


Figure 3. 6: Images MEB d'une couche continue d'or sur un substrat de Si monocristallin, (a) avant recuit, (b) après recuit à une température de 320 °C pendant 40 min. Epaisseur de l'or déposé : 1 nm.

Pour la surface Au/Si, nous avons constaté que la morphologie avant et après recuit reste inchangée (figure 3.6 – a et b). Nous ne pouvons pas mettre en évidence un effet de démouillage de la couche d'or. Ce résultat est en accord avec Li et al.[137] qui attribuent l'absence de nanoparticules à la formation d'une couche SiO₂ au-dessus de l'or. En effet, Cros et al [135, 145] ont constaté que l'inter-diffusion de l'or avec le Si a un effet catalytique qui accélère l'oxydation du Si pour des températures inférieures à 400 °C. Lorsque des couches très fines d'or sont évaporées sur des substrats de Si monocristallin, les cinétiques d'oxydations du Si augmentent et une couche de SiO₂ se forme en surface. Selon ces auteurs [135], il existe différents régimes en fonction de la température du recuit :

- Pour une température $T < 400$ °C, il y a formation d'une couche de silice après diffusion des atomes de Si depuis le silicium massif (bulk) vers la surface, au-dessus de l'or.
- Pour une température $T > 800$ °C, il y a à la fois désorption des atomes d'or et diffusion de quelques atomes d'or dans le silicium massif en même temps.

Dans notre cas, le recuit des couches à une température de 320°C peut favoriser alors la diffusion des atomes de Si du silicium massif vers la surface. Nous supposons que ce comportement permet alors la formation d'une couche de silice, cette dernière masquant les particules d'or pouvant s'être formées sur ce type de substrat. L'étude XPS que nous présenterons plus loin confirmera cette hypothèse.

3.3.1.1.2. Sur les substrats SiO₂/Si :

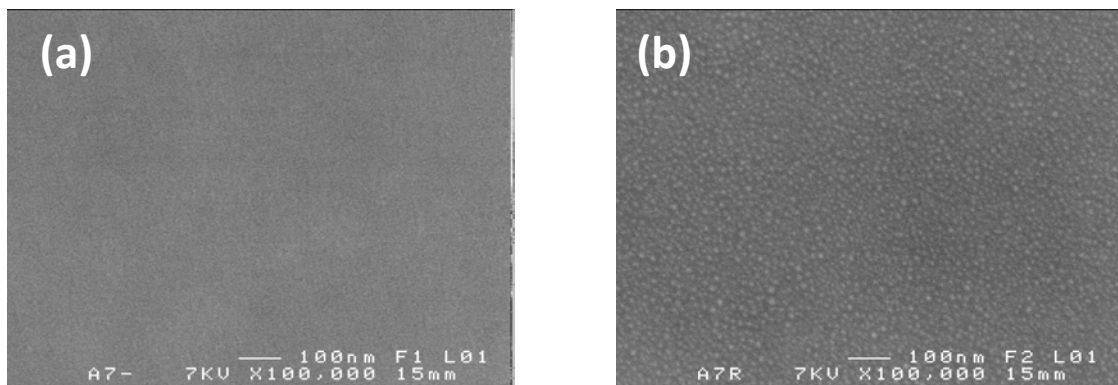


Figure 3. 7: Images MEB montrant le démouillage d'une couche continue d'or sur un substrat SiO₂/Si, (a) avant recuit, (b) après recuit à une température de 320 °C pendant 40 min. Epaisseur de l'or déposé : 1 nm.

Le fait de recuire la couche continue d'or sur un substrat de SiO₂/Si montre une évolution de la morphologie de la surface totalement différente par rapport au cas de Au/Si(001). La figure 3.7 – a, (avant recuit) montre une surface continue et lisse alors qu'après recuit des particules d'or de taille nanométrique sont observées (figure 3.7 – b). Notons qu'avec ces conditions nous obtenons bien le démouillage de l'or, mais il est très difficile de voir des nanoparticules bien isolées. Toutefois, le diamètre moyen estimé des nanoparticules d'or obtenues pour une épaisseur déposée de 1nm, et un recuit 320°C est de l'ordre de 10 ± 2 nm. Dans ce qui suit nous présenterons l'étude par microscopie électronique à balayage du démouillage de la couche d'or déposée sur SiO₂/Si en fonction de son épaisseur, de la température et de la durée du recuit. N'ayant pas réussi à observer le démouillage sur des surfaces de silicium, toutes les mesures n'ont été menées que sur les surfaces de SiO₂/Si.

3.3.1.2. Effet de la température de recuit sur le démouillage

Dans ce paragraphe, nous présenterons l'étude du démouillage en fonction de la température de recuit (260, 360, 450 et 550 °C). Nous avons fixé le temps de recuit à 30 min et l'épaisseur initiale de la couche d'or déposée à 1 nm. La figure 3.8 montre les images MEB des échantillons après recuit à différentes températures. Ces images sont obtenues avec le même grandissement afin de comparer facilement les différentes images.

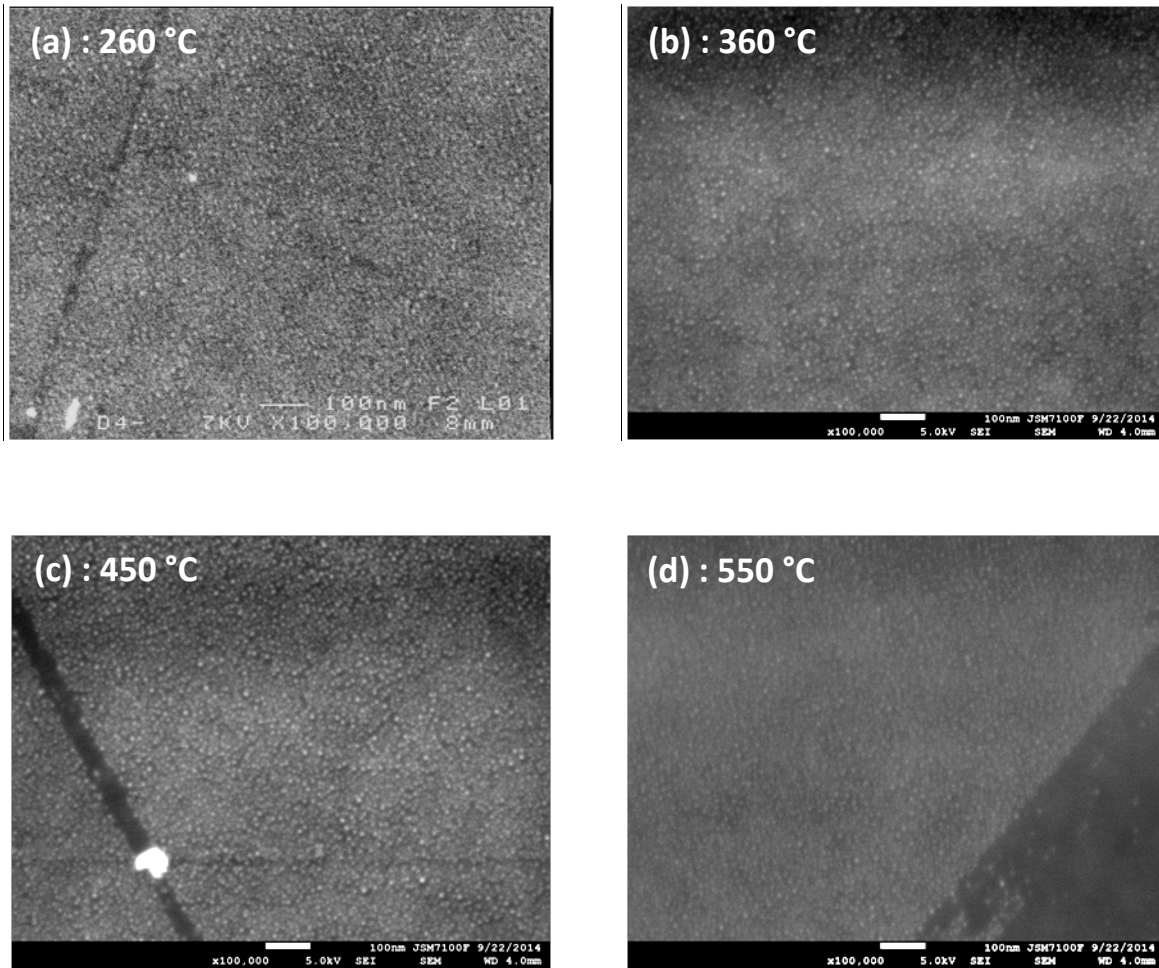


Figure 3. 8: Images MEB montrant l'effet de la température de recuit sur le démouillage d'une couche continue d'or d'épaisseur 1 nm sur une surface SiO₂/Si pendant une durée de recuit de 30 min, (a) 260 °C, (b) 360 °C, (c) 450 °C et (d) 550 °C.

Ces images montrent qu'à toutes ces températures il y a formation de nanoparticules d'or sans variation notable de leur diamètre. Le diamètre estimé est de l'ordre de 9 ± 2 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux de K. Naji [133] qui n'a pas observé d'effet de la température de démouillage sur la taille des nanoparticules (pour des températures comprises entre 600 et 750°C).

3.3.1.3. Effet de la durée du recuit sur le démouillage

Dans ce paragraphe, le démouillage de la couche continue d'or d'épaisseur initiale de 1 nm et à une température de recuit de 260 °C est étudié en fonction du temps de recuit (30 min, 1 h et 2h). La figure 3.9 montre les images MEB obtenues pour un différents temps de recuit avec le même agrandissement.

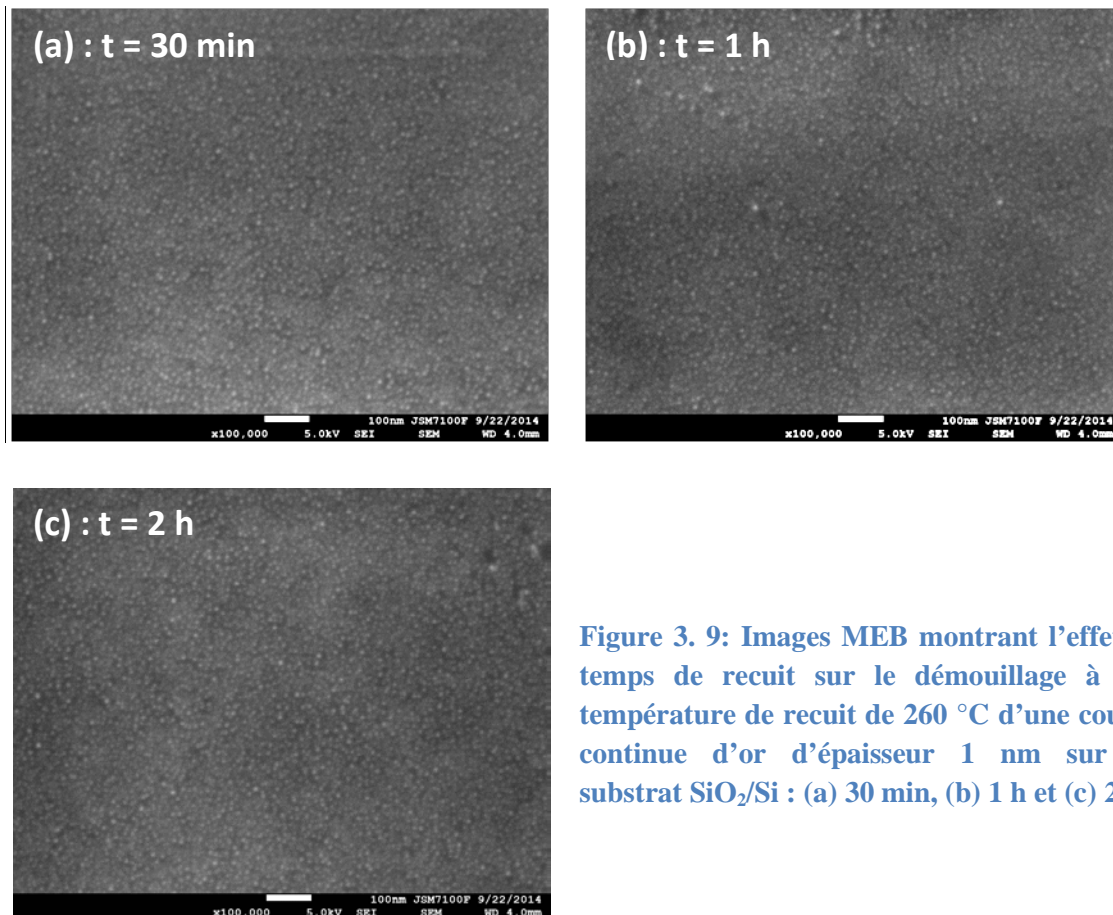


Figure 3. 9: Images MEB montrant l'effet du temps de recuit sur le démouillage à une température de recuit de 260 °C d'une couche continue d'or d'épaisseur 1 nm sur un substrat SiO₂/Si : (a) 30 min, (b) 1 h et (c) 2 h

Les images MEB de la figure 3.9, montrent que le temps de recuit (entre 30 min et 2h) n'influe pas sur la morphologie, la taille et la densité des nanoparticules d'or obtenues pour un dépôt d'or d'épaisseur 1nm sur SiO₂. Le diamètre estimé est inférieur à 10 nm.

3.3.1.4. Effet de l'épaisseur de la couche continue d'or

Le démouillage est aussi étudié en fonction de l'épaisseur initiale de la couche d'or. On fixe la température de recuit à 260 °C pour une durée de démouillage de 30 min. Les images MEB (figure 3.10) sont obtenues pour les différentes épaisseurs de la couche d'or (0.2, 0.6, 1, 2, 4 et 12 nm).

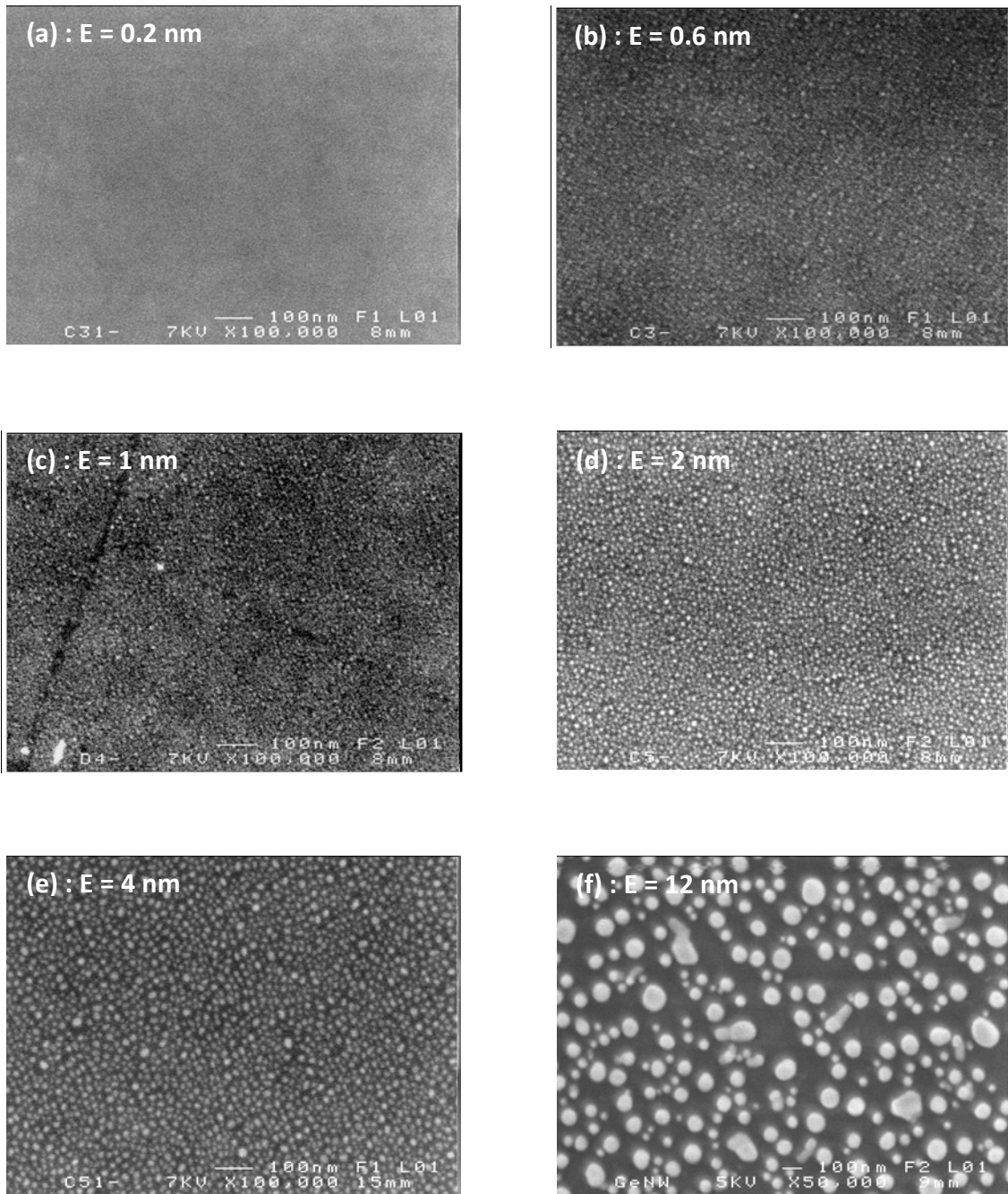


Figure 3. 10 : Images MEB montrant l'effet de l'épaisseur de la couche continue d'or sur le démouillage à une température de recuit de 260 °C pour une durée de recuit 30 min et sur un substrat de SiO₂/Si ; (a) 0.2, (b) 0.6, (c) 1, (d) 2, (e) 4 et (f) 12 nm.

Cette étude montre des variations significatives au niveau de la morphologie de surface, la densité et la taille des nanoparticules d'or obtenues. Pour une épaisseur de 0.2 nm (figure 3.10 – a), nous avons constaté que la morphologie de la surface après recuit est exactement la même qu'avant recuit. Dans ce cas, l'absence de nanoparticules d'or peut être expliquée soit par la faible épaisseur de la couche d'or, soit par la résolution du MEB utilisée par rapport à la faible taille des nanoparticules d'or obtenues. Pour une épaisseur de 0.6 et 1 nm (figure 3.10 –

b et c), des nanoparticules d'or ont été obtenues avec une estimation de leur diamètre moyen ($d = 9 \pm 2$ nm). Entre ces deux épaisseurs, il n'y a pas d'effet sur la taille. Pour une épaisseur de 2 nm, l'image MEB (figure 3.10 – d) montre des nanoparticules d'or bien isolées, de forme sphérique, et de diamètre moyen plus grand ($d = 17 \pm 3$ nm) par rapport aux images précédentes. A partir de cette épaisseur nous remarquons que la taille des nanoparticules d'or augmente jusqu'à 25 ± 5 nm et 80 ± 20 nm respectivement pour une épaisseur initiale de 4 nm et 12 nm (figure 3.10 – e et f).

La figure 3.11 résume la variation du diamètre moyen des nanoparticules en fonction de l'épaisseur initiale de la couche continue d'or. Le diamètre moyen des nanoparticules augmente avec l'épaisseur de la couche continue d'or de façon quasi linéaire au-delà d'une épaisseur d'or initiale de 1 nm.

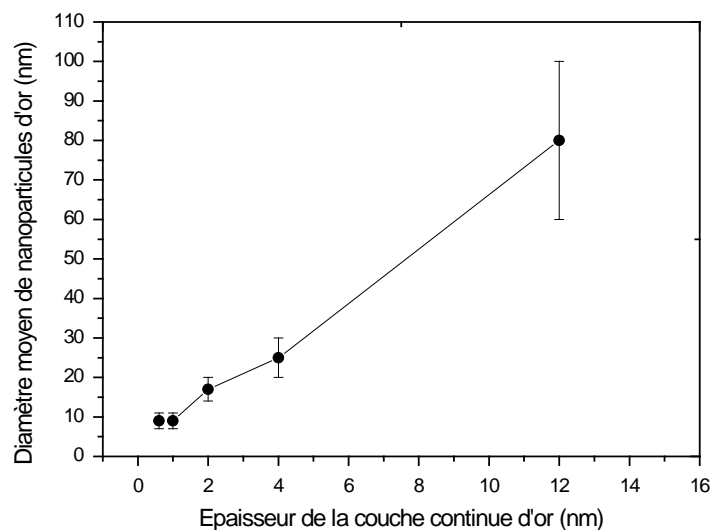


Figure 3. 11 : Variation du diamètre moyen des nanoparticules d'or en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or

La taille des nanoparticules d'or obtenues après démoillage dépend fortement de l'épaisseur initiale de la couche continue d'or. Elle augmente avec l'épaisseur de la couche.

Préalablement à la croissance de nanofils (chapitre suivant) le temps de démoillage sera donc fixé à 30 min, à une température qui sera celle de la température de croissance.

3.3.2. Etude du démouillage par AFM

Les images de MEB présentées dans les paragraphes précédents sont limitées par la résolution de l'instrument. Le microscope à force atomique (AFM) permet d'atteindre une résolution nanométrique et d'obtenir plus d'informations sur la morphologie des couches. Dans ce paragraphe, nous présenterons l'étude du démouillage d'une couche continue d'or par AFM dans les conditions décrites dans le tableau 3.1 ci-après. Les analyses ont été réalisées en mode « tapping » [146] sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (figure 3.12) afin de visualiser la morphologie avec une meilleure résolution et mesurer la rugosité (R_a) de la surface des deux échantillons.

Surface	Epaisseur de la couche continue d'or (nm)	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Durée de recuit (min)
SiO_2/Si	5	320	40

Tableau 3. 1 : conditions de démouillage utilisées.

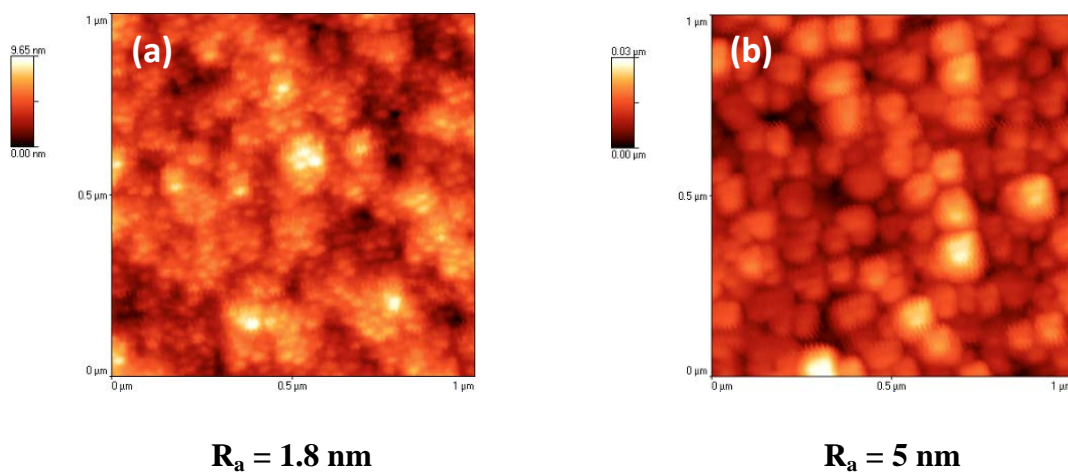


Figure 3. 12 : images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) montrant la morphologie de la surface avant recuit (a) et après recuit (b) d'une couche continue d'or d'épaisseur 5 nm, sur un substrat de SiO_2 (500 nm)/Si.

Avant recuit, la morphologie de la surface (figure 3.12 – a), et la faible rugosité ($R_a = 1.8 \text{ nm}$) sont deux preuves directes d'une couche continue d'or à la surface du substrat. Après recuit, la morphologie de la surface change radicalement, des nanoparticules d'or de diamètre moyen ($d = 45 \text{ nm}$) ont été obtenues (figure 3.12 – b). Dans ce cas, la rugosité de la surface augmente jusqu'à 5 nm, et elle correspond à l'épaisseur initiale de la couche continue d'or.

3.3.3. Etude du démouillage par XPS

Dans cette partie, la spectroscopie d'énergie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour analyser l'état de surface des substrats de Si monocristallin et de SiO₂/Si recouverts d'une couche continue d'or avant et après recuit. Nous allons d'une part, chercher à comprendre pourquoi dans le cas du silicium le MEB ne nous a pas permis de distinguer des nanoparticules d'or à la surface, et d'autre part déterminer la répartition des éléments (Au, SiO₂) suite au démouillage de la couche d'or sur SiO₂.

3.3.3.1. Principe des analyses XPS

L'XPS est une technique d'analyse de surface qualitative et quantitative, sous ultraviolette, qui permet de détecter et d'analyser tous les éléments chimiques du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et l'hélium. Elle est basée sur le principe photoélectrique : l'excitation d'un matériau par des photons X d'énergie $h\nu$, provoque l'émission d'électrons dans le vide. Un analyseur détecte les électrons en fonction de leur énergie cinétique (E_c) qui est donnée par la relation de conservation de l'énergie : $h\nu = E_c + E_l + \phi_a$ où E_l est l'énergie de liaison des électrons par rapport au niveau de Fermi, ϕ_a est le travail de sortie de l'analyseur (≈ 5 eV).

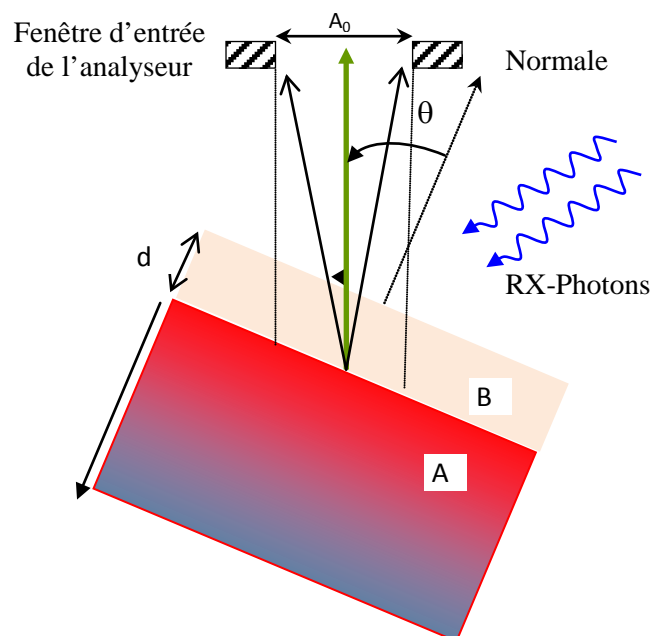


Figure 3.13 : Schéma de principe d'une mesure XPS sur un échantillon A recouvert d'un matériau B d'épaisseur finie. Les électrons émis dans une direction faisant un angle θ par rapport à la normale de l'échantillon sont collectés par un analyseur dont la fenêtre d'entrée a une surface A_0 .

L'XPS est une méthode d'analyse de surface car le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière (λ) (distance moyenne parcourue sans collision ni perte d'énergie)

qui dépend à la fois de l'énergie cinétique des électrons et des interactions qu'ils subissent dans les matériaux traversés, est inférieur à 4nm pour les énergies considérées dans cette étude. Pour des électrons élastiques, le signal décroît en fonction de la distance parcourue (z) et subit une atténuation selon la loi $\exp(-z/\lambda)$. La profondeur maximale qui peut être explorée vaut 3λ , les électrons situés au-delà de cette distance n'atteignant pas la surface inférieure. Pour des électrons de 1100 eV d'énergie cinétique, le libre parcours moyen est $\lambda_{Au} = 1.5$ nm dans l'or et il vaut $\lambda_{SiO_2} = 3.2$ nm pour le SiO_2 [147]. L'XPS est utilisée de façon quantitative pour déterminer des épaisseurs et compositions élémentaires de couches en surface [148]. On considère un échantillon élémentaire (A), semi-infini homogène, recouvert d'un matériau (B), d'épaisseur (d) finie. L'intensité correspondant au nombre d'électrons collectés par unité de temps et pour un angle d'émission dans une direction définie par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (figure 3.13) est donnée par :

$$\text{Equation 3.2.} \quad I_{n,l,j}^A(z) = I_{\infty}^A \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\theta}\right), \text{ pour le matériau enterré,}$$

et

$$\text{Equation 3.3.} \quad I_{n,l,j}^B(z) = I_{\infty}^B \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos\theta}\right)\right), \text{ pour le matériau en surface,}$$

où

$I_{\infty}^x = A_0 K(E_c) \sigma_{n,l,j}^x N_x$ représente le signal correspondant à une couche infinie, le suffixe x désignant les éléments A ou B, A_0 est l'aire de la fenêtre d'entrée de l'analyseur, $K(E_c)$ un facteur expérimental dépendant des conditions d'analyse, $\sigma_{n,l,j}^x$ la section efficace de photo ionisation pour l'élément considéré et les niveaux de coeurs analysés définis par leur nombres quantiques n, l et j , N_x la concentration volumique de l'élément analysé.

On voit donc à partir de ces deux relations que le comportement de l'intensité collectée en fonction de l'angle d'émission permettra de distinguer la localisation des éléments; ainsi une couche enterrée verra son intensité décroître tandis qu'une couche plus en surface aura son intensité qui augmente lorsque l'angle d'émission augmente. De plus, à partir de l'atténuation d'un signal de référence, il sera possible de déterminer l'épaisseur " d " de la couche qui le recouvre.

Les analyses XPS ont été réalisées au sein du Département Matériaux-Nanosciences, axe surfaces et interfaces de l'IPR. Nous avons utilisé le magnésium (Mg) comme une source de rayons X ; avec un rayonnement K_{α} de 1253.6 eV, et un analyseur hémisphérique avec une

résolution énergétique globale de 1eV et une résolution angulaire d'un degré, sous une pression de base de quelques 10^{-10} mbar. Les éléments analysés dans cette étude sont les niveaux 2p du silicium (Si 2p_{1/2,3/2}) et les niveaux 4f de l'or (Au 4f_{5/2,7/2}).

3.3.3.2. Etude en fonction du substrat :

Dans cette partie, nous présenterons l'étude par XPS sur les deux types de substrats : Si monocristallin et SiO₂/Si. Le tableau suivant (tableau 3.2) résume les conditions du traitement thermique utilisées.

surface	d (nm)	T recuit (°C)	t recuit (min)
Au/Si (001)	1	320	40
Au/SiO ₂ (500 nm)/Si	5	320	40

Tableau 3. 2 : conditions du démouillage utilisées sur des surfaces de silicium monocristallin et sur SiO₂, d étant l'épaisseur d'or initialement déposée, T la température de recuit et t la durée de ce recuit.

3.3.3.2.1. Mesures XPS sur Au/Si :

D'après les images MEB présentées précédemment (figure 3.6 – a et b), l'aspect de la surface Au/Si est le même avant et après recuit. La couche d'or apparaît continue et il n'y a pas d'évidence d'un effet de démouillage sur ces surfaces. Les spectres de photoémission relevés à la normale pour les niveaux Si 2p et Au 4f avant et après recuit sont comparés à la mesure effectuée sur un échantillon Si(001) de référence. Ils sont représentés sur la figure 3.14. Le spectre XPS de la surface de référence présente une composante principale à 99 eV correspondant au Si2p dans la référence propre de Si(001). Une très faible composante apparaît près de plus haute énergie de liaison (102.5 eV) attribuée à une oxydation du silicium suite à un passage à l'air lors du transfert de l'échantillon pour les analyses. Après dépôt de 1nm d'or sur silicium, le signal provenant du substrat Si est fortement atténué, et on détecte les niveaux 4f_{5/2} et 4f_{7/2} de l'or à 88.5 eV et 84.0 eV respectivement, attestant de la présence du métal sur la surface (courbe en points rouges sur la figure 3.14). On voit également un pic pousser à 104 eV correspondant au Si2p dans un environnement SiO₂.

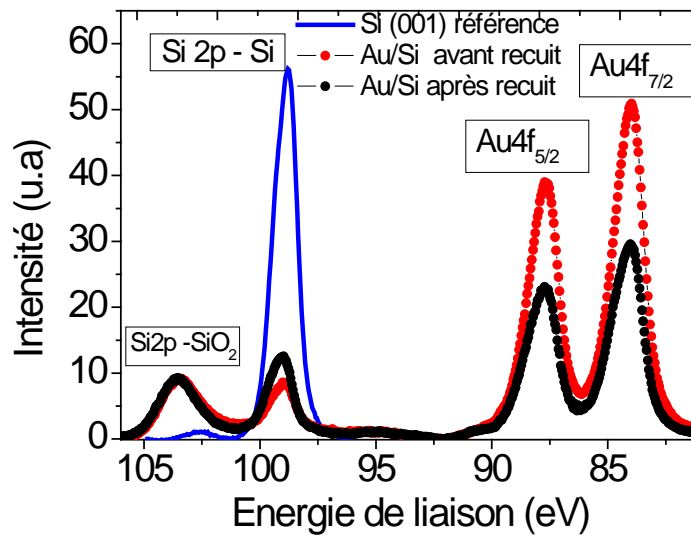


Figure 3.14 : Spectres XPS pour les deux composantes : Au 4f_{7/2} et 5/2 et Si 2p (Si et SiO₂) obtenus à la normale lors du démontage d'une couche continue d'or sur un substrat de Si monocristallin : avant recuit (points rouges), après recuit (points noirs) comparés à la référence de Si monocristallin (trait bleu continu).

Après le recuit à haute température de cette couche, on note une chute du signal d'or, une très faible augmentation du signal de Si2p provenant du substrat (courbe en points noirs sur la figure 3.14). Quant au signal de silicium provenant de l'oxyde, il reste constant. Ce comportement laisse supposer la présence d'un oxyde de silicium qui flotterait au-dessus de la couche d'or, ce qui expliquerait l'absence de changement de morphologie sur les mesures MEB avant et après recuit.

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, nous avons fait une analyse angulaire montrant la répartition des espèces au sein des échantillons (avant et après recuit). La figure 3.15 montre l'évolution des spectres bruts d'XPS en fonction de l'angle de détection, pour les deux composantes : Si 2p (Si et SiO₂) (figure 3.15 – a et c) et Au 4f_{7/2} et 4f_{5/2} (figure 3.15 – b et d) respectivement avant et après recuit.

Avant recuit les figures 3.15 – a et b montrent que l'intensité de Si2p dans Si et l'intensité de l'or baissent, alors que celle correspondant à SiO₂ augmente avec l'angle. Ce comportement avec l'angle confirme que le silicium du substrat est bien enterré sous la couche d'oxyde et sous la couche d'or, mais cette dernière est également sous la couche d'oxyde. Après recuit, on note le même comportement de l'intensité du Si dans SiO₂ ce qui confirme la présence de cet oxyde en extrême surface au-dessus de tous les autres éléments. L'or ne présente plus aucune variation avec l'angle, et son intensité a chuté suite au recuit (figure 3.15 – d). Cela suppose donc une répartition qui serait différente, avec une modification de la

couche d'or sous la silice, qui ne serait plus continue en découvrant partiellement le silicium, ce qui expliquerait la légère augmentation du signal de Si après le recuit.

En utilisant les intensités intégrées du Si2p obtenues à la normale (tableau 3.3), il est possible de déterminer l'épaisseur de SiO₂ en surface en considérant un dépôt d'or d'épaisseur d_{Au} = 1nm à partir de la relation ci-dessous (avec λ_{Au} = 1.5 nm et λ_{SiO₂} = 3.2 nm) :

$$\text{Equation 3.4} \quad I_{(Au/Si) \text{ non recuit}} = I_{(Si) \text{ ref}} \times \exp\left(-\frac{d_{Au}}{\lambda_{Au}}\right) \exp\left(-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}\right)$$

On détermine ainsi une épaisseur d'oxyde en surface d_{SiO₂} = 3.6 nm, qui est une valeur relativement importante. Cela explique l'importante chute du signal de silicium, au-delà du facteur 2 attendu suite au dépôt de 1nm d'or.

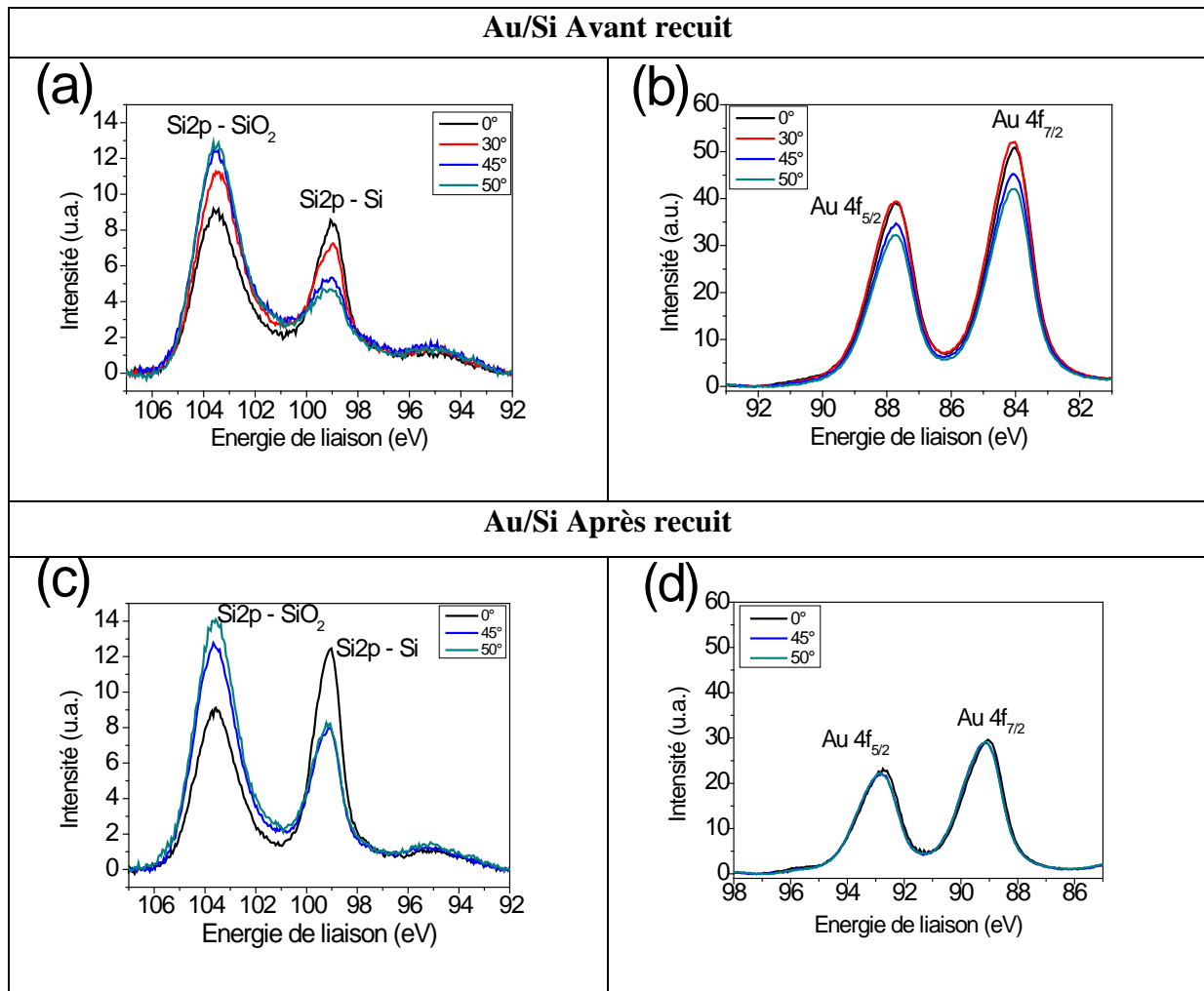


Figure 3. 15 : Spectres de photoémission pour les deux composantes : Si 2p (Si et SiO₂) (a et c) et Au 4f_{7/2} et 5/2 (b et d) avant et après recuit d'une couche continue d'or (épaisseur 1 nm) sur un substrat de Si monocristallin en fonction de l'angle de détection.

Le tableau suivant (tableau 3.3) résume les intensités intégrées des composantes Si, SiO₂ et Au avant et après recuit (à 0°, à 45° et 50° par rapport à une référence).

	Angle	I _{Si2p} (Si)	I _{Si2p} (SiO ₂)	I _{Au} (4f5/2 + 4f7/2)
Référence	0°	74094	2065	-
Avant recuit	0°	12169	23769	184733
	45°	8077	32637	155729
	50°	7789	34411	150315
Après recuit	0°	18673	21142	93892
	45°	14121	29168	96964
	50°	12390	33248	105276

Tableau 3. 3: Intensités intégrées des composantes Si 2p (Si et SiO₂) et Au 4f obtenues à partir des spectres XPS de démouillage d'une couche d'or d'épaisseur 1 nm sur un substrat de Si (Avant et après recuit + une référence de Si monocristallin) en fonction de l'angle.

3.3.3.2.2. Mesures XPS sur Au/SiO₂/Si :

L'analyse du démouillage par XPS sur Au/SiO₂ a été effectuée en choisissant une épaisseur de la couche d'or de 5 nm afin de ne détecter que l'or en XPS avant démouillage. La morphologie de la surface d'un échantillon avant et après recuit n'est pas la même comme l'ont montré les images AFM en figure 3.12. L'analyse MEB sur un échantillon analogue à celui dont l'étude suit en XPS, montre une couche continue d'or à la suite du dépôt, alors qu'après recuit, des particules d'or isolées et de taille nanométrique ($d = 40 \pm 10$ nm) sont bien présentes (figure 3.16 – a et b). La formation de ces nanoparticules d'or après recuit découvre la surface, ce qui permet à l'XPS de détecter en même temps l'or et le substrat SiO₂. L'analyse XPS nous permet de regarder en détail comment évoluent les intensités de l'or et du SiO₂ avant et après recuit. Une surface SiO₂ de référence a également été analysée (non représentée ici).

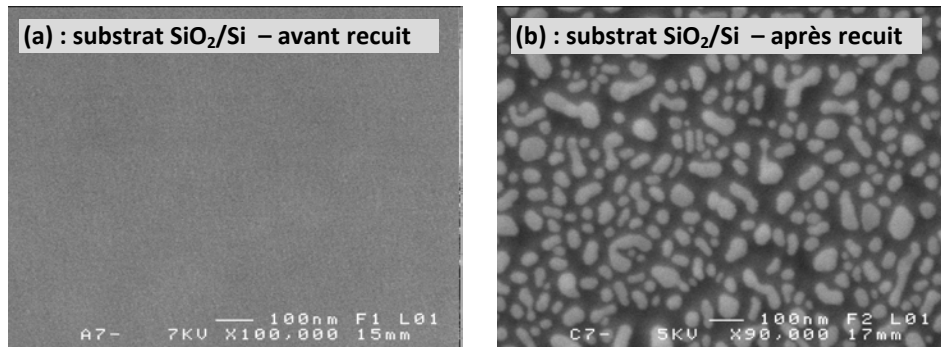


Figure 3. 16: Images MEB montrant le démouillage d'une couche continue d'or (épaisseur : 5 nm) à une température de recuit de 320 °C pendant 40 min, sur un substrat de SiO₂/Si ; (a) : avant recuit et (b) : après recuit.

Les spectres XPS des composantes Si 2p et Au 4f avant et après recuit pour ces échantillons sont représentés sur la figure 3.17. Avec le dépôt d'or, le pic de Si2p attribué au SiO₂ est très faible en intensité par rapport au pic de l'or. Les mesures données par le tableau 3.4 permettent de vérifier l'épaisseur de la couche d'or déposée, en supposant que cette dernière est continue avant recuit. Dans ce cas,

$$\text{Equation 3.5} \quad I_{(Au-SiO_2) \text{ non recuit}} = I_{(SiO_2) \text{ ref}} \times \exp\left(-\frac{d_{Au}}{\lambda_{Au} \times \cos \theta}\right)$$

Avec d : l'épaisseur de la couche d'or, $\lambda_{Au} = 1.5 \text{ nm}$, $\theta = 0^\circ$ (mesures à la normale), ce qui donne l'équation 3.12 :

$$\text{Equation 3.6} \quad d = -\ln\left(\frac{I_{(Au-SiO_2) \text{ non recuit}}}{I_{(SiO_2) \text{ ref}}}\right) \times 1.5 = 4.3 \text{ nm}$$

Cette valeur est très proche de l'épaisseur visée lors du dépôt (5 nm déduits des mesures de la balance à quartz sur le bâti d'évaporation).

Après recuit, on constate une augmentation du pic de Si2p lié au SiO₂ de plus qu'un facteur 4, et une diminution de moitié de l'intensité des pics de l'Au. Les images AFM ayant révélé une rugosité de près de 5nm, les modèles classiques (basés sur des couches homogènes et lisses) pour l'estimation de l'épaisseur ne sont plus valables. L'augmentation du Si 2p serait due au fait que la surface se découvre ce qui confirme donc le démouillage de l'or en surface.

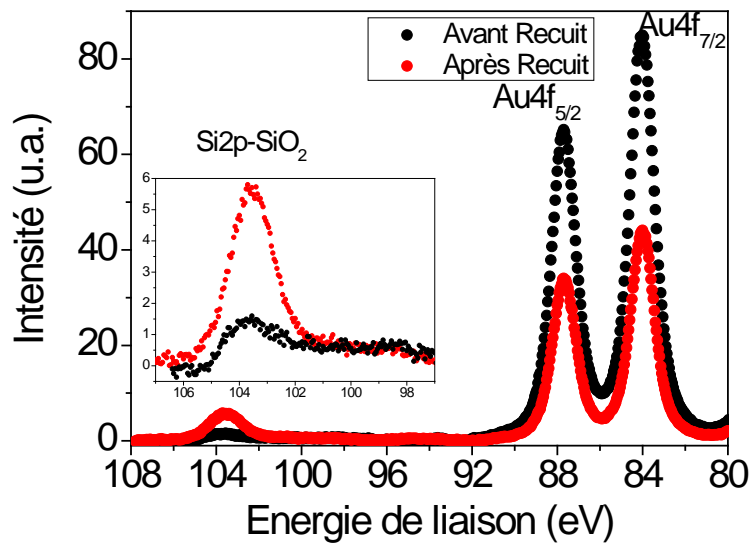


Figure 3. 17: Spectres XPS pour les deux composantes : Au 4f $_{7/2}$ et $_{5/2}$ et Si 2p (Si et SiO₂) obtenus lors du démouillage d'une couche continue d'or sur un substrat de SiO₂/Si illustrant l'évolution des intensités avant et après recuit. En insert, zoom sur la zone des pics de silicium montrant l'augmentation du signal de silicium après recuit.

Une étude XPS montrant l'évolution des spectres bruts des composantes de Si 2p (SiO₂) (figure 3.18 – a et c) et de l'Au 4f (figure 3.18 – b et d) respectivement avant et après recuit en fonction de l'angle de détection a été effectuée :

Suite au dépôt et avant recuit, l'intensité intégrée du pic du SiO₂ reste constante (en diminution légère) en fonction de l'angle (figure 3.18 – a), alors que le signal de l'or augmente avec l'angle d'émission. Ces comportements impliquent bien la présence d'une couche d'or continue en surface, avec l'oxyde de silicium enterré en-dessous. Après recuit, le pic de Si2p a augmenté, alors que celui de l'or a chuté, mais en fonction de l'angle les deux signaux restent constants (figure 3.18 – c). La formation des nanoparticules d'or après recuit découvre la surface et l'intensité de SiO₂ augmente, l'or recouvrant moins de surface a une intensité qui baisse. Si on impute la chute du signal d'or à une diminution de la surface (en gardant la même épaisseur), cela signifierait que 50% de la surface serait découverte. Le signal de silicium a cependant augmenté de plus d'un facteur 2. Avec l'hypothèse d'une couche d'or en surface continue, cela signifierait qu'elle n'aurait plus que de 2 nm d'épaisseur. Une modélisation de la surface après démouillage devrait prendre en compte à la fois des surfaces découvertes et une distribution en taille et en hauteur des nanoparticules.

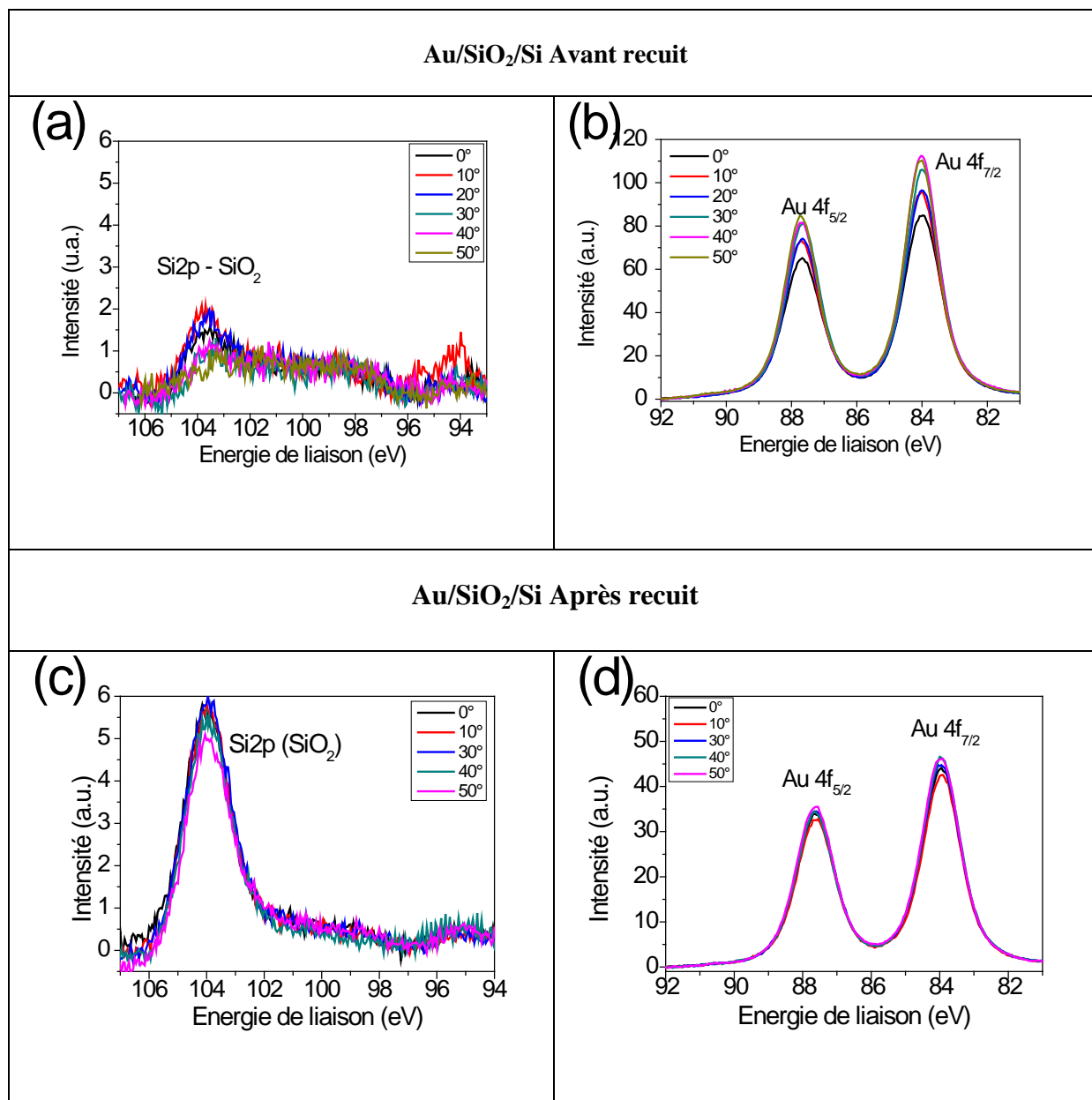


Figure 3. 18 : Spectres bruts d’XPS pour les deux composantes : Si 2p (Si et SiO₂) (a et c) et Au 4f_{7/2} et 5/2 (b et d) avant et après recuit d’une couche continue d’or (épaisseur 5 nm) sur un substrat de SiO₂/Si en fonction de l’angle de détection.

Le tableau suivant (tableau 3.4) résume les intensités intégrées des composantes Si 2p et de Au 4f avant et après recuit par rapport à une référence de Si oxydé en fonction de l’angle.

	angle	I _{SiO₂}	I _{Au (4f5/2 + 4f7/2)}
SiO ₂ référence	0°	45225	-
Avant recuit	0°	2550	297183
	10°	2901	315224
	20°	2901	312581
	30°	2544	320593
	40°	2022	335025
	50°	1629	346704
Après recuit	0°	11666	146086
	10°	11465	145977
	30°	10376	149709
	40°	10963	146979
	50°	11283	146808

Tableau 3. 4: les intensités intégrées des composantes Si 2p (SiO₂) et Au 4f 7/2 obtenues à partir des spectres XPS de démouillage d'une couche d'or d'épaisseur 5 nm sur un substrat de SiO₂/Si, (Avant et après recuit + une référence de Si oxydé).

Par conséquent, les analyses XPS du démouillage de la couche d'or sur un substrat de SiO₂/Si confirment la formation des particules d'or après recuit de la couche continue d'or. D'autre part, sur un substrat de Si monocristallin, l'étude XPS fait apparaître un oxyde de

silicium qui atteint plus de 3nm d'épaisseur suite au dépôt de l'or et qui reste après le recuit. Cet oxyde empêcherait l'observation de nanoparticules d'or qui éventuellement se formeraient sous l'oxyde. Cela vient confirmer les travaux déjà publiés qui ont montré qu'une couche d'or catalyse la formation d'une couche d'oxyde, en favorisant probablement la diffusion de silicium vers la surface, et au passage à l'air, le silicium s'oxyde.

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, dans un premier temps, l'état de l'art sur l'obtention des nanoparticules d'or catalyseurs par démouillage d'une couche mince et continue d'or, étape préalable et nécessaire à la croissance de nanofils semi-conducteurs par le mécanisme VLS.

Ensuite, nous avons présenté les résultats expérimentaux du démouillage d'une couche continue d'or en fonction des paramètres suivants:

- Nature du substrat : des nanoparticules d'or ont été obtenues sur un substrat de SiO_2 et pas sur un substrat de Si monocristallin
- Température et durée de recuit : pas d'effet sur la taille et la morphologie des nanoparticules
- Epaisseur de la couche continue d'or : la taille des nanoparticules augmente avec l'épaisseur initiale de la couche d'or.

Dans le cas du démouillage de Au/SiO_2 , la rugosité de la surface avant et après recuit est mesurée par AFM. L'échantillon, après recuit, présente une morphologie différente de la surface avec une rugosité plus élevée par rapport à l'échantillon avant recuit.

Ensuite, le démouillage sur les deux types de substrats (Au/Si) et ($\text{Au/SiO}_2/\text{Si}$) a été étudié par analyses XPS. Cette étude a nous permis de montrer la formation des particules d'or après recuit sur un substrat ($\text{Au/SiO}_2/\text{Si}$) et aussi de montrer qu'une couche fine d'or catalyse la formation de SiO_2 au-dessus de l'or sur un substrat de Si monocristallin (Au/Si). Cette couche de SiO_2 masque les nanoparticules d'or pouvant s'être formées sur ce type de substrat.

Chapitre 4
Croissance et caractérisations des nanofils de silicium et de germanium synthétisés par le mécanisme VLS

4. Croissance et caractérisations des nanofils de silicium et de germanium synthétisés par le mécanisme VLS

Dans ce chapitre, nous présenterons la croissance des nanofils de Si et de Ge synthétisés par le mécanisme VLS dans un réacteur LPCVD. C'est un mécanisme catalytique nécessitant un précurseur métallique (l'or dans notre cas) et qui consiste à amener de la matière sous forme gazeuse, le silane (SiH_4) ou le germane (GeH_4) au voisinage de nanoparticules catalyseurs disposées à la surface des substrats. Il a été montré que dans des conditions adaptées de température de substrat et de flux d'espèces gazeuses, une croissance de nanofils de Si ou de Ge se produit par suite d'une sursaturation de la gouttelette d'or en Si ou en Ge. Dans le cas des nanofils de Si et Ge, la décomposition des gaz précurseurs SiH_4 et GeH_4 est assurée par les nanoparticules catalyseurs selon les réactions suivantes (équations 4.1 et 4.2) :



Ces réactions sont influencées par la température et la pression de dépôt choisies pour la croissance des nanofils.

La méthode de préparation des substrats a été décrite dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, le réacteur de dépôt LPCVD et la croissance des nanofils par le mécanisme VLS seront détaillés. Nous aborderons ensuite les différentes caractérisations morphologiques, chimiques et structurales des nanofils synthétisés.

4.1. Réacteur de dépôt LPCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique essentielle pour les dépôts de couches minces (semi-conducteurs, diélectriques, ...) dans l'industrie microélectronique. L'épaisseur de ces couches minces déposées peut varier de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. Nous disposons d'un réacteur tubulaire horizontal à paroi chaude. Il est constitué d'un tube en quartz de diamètre interne de 12.5 cm et de longueur de 120 cm. La résistance chauffante placée autour du tube sur une longueur de 80 cm est composée de trois zones indépendantes régulées par des thermocouples de type S. Un sas d'introduction à l'avant du four permet d'isoler en permanence le réacteur de l'atmosphère de la pièce. De cette façon, le vide établi dans la chambre de dépôt n'est jamais rompu, ce qui permet de

réduire le taux de pollution. La figure suivante (figure 4.1) montre le schéma simplifié du réacteur du dépôt LPCVD.

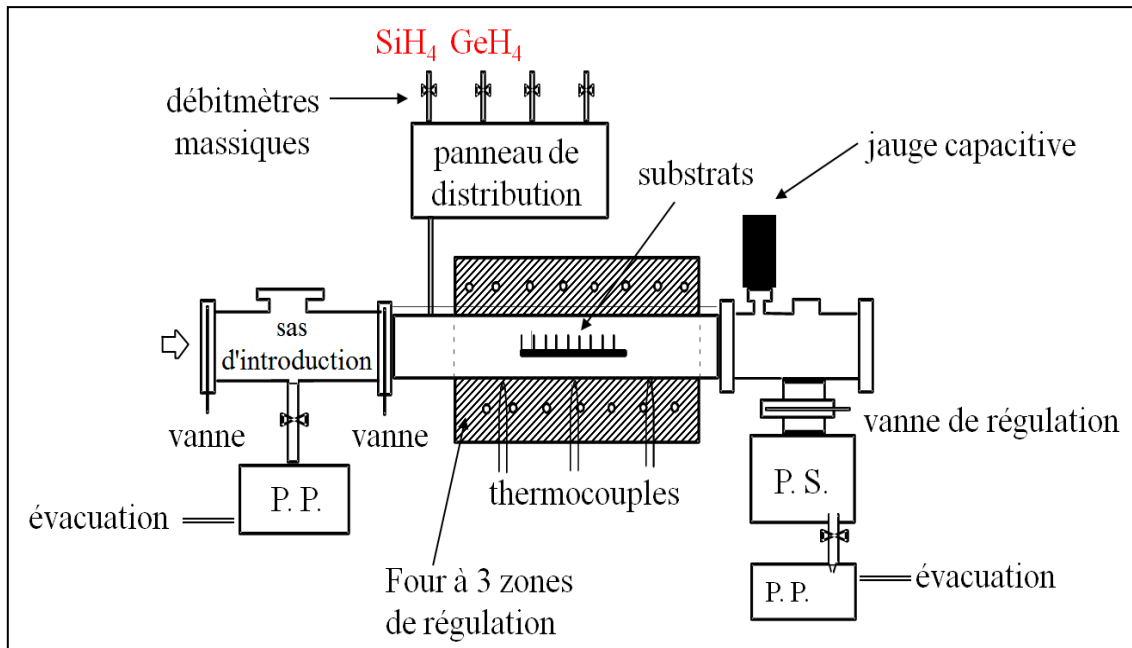


Figure 4. 1: Schéma simplifié du réacteur de dépôt LPCVD

Les caractéristiques du réacteur LPCVD concernant la croissance des nanofils de Si et Ge sont :

4.1.1. Système de pompage :

Le système de pompage de ce réacteur LPCVD est constitué d'une pompe primaire à palette avec une puissance de pompage de 11 L/s couplée à une pompe turbo-moléculaire d'une puissance de 1000 L/s. Ce système fournit un vide résiduel de 3×10^{-5} Pa dans le réacteur. La pompe primaire à palettes permet aussi d'assurer un vide primaire dans le sas d'introduction lors du transfert du chariot supportant les substrats.

4.1.2. Système de distribution des gaz :

Les débits des divers gaz sont assurés par des débitmètres massiques. La précision fournie est de 1 % pleine échelle. Le SiH_4 pur et le GeH_4 pur sont les deux gaz précurseurs utilisés pour la croissance des nanofils de Si et Ge.

4.1.3. Température de dépôt :

Dans ce type de réacteur LPCVD dit à paroi chaude, la température de dépôt correspond à la température de réaction des gaz et à la température à laquelle sont portés les substrats (100 °C à 900 °C).

4.1.4. Pression de dépôt :

La mesure des pressions s'effectue à l'aide d'une jauge capacitive Baratron, ce qui nous permet de nous affranchir de la nature des gaz présents dans le réacteur. La régulation s'effectue à l'aide d'un ensemble de vannes automatiques /pompe turbo-moléculaire qui permette de réguler la pression entre 1 et 400 Pa pour un débit total de gaz allant de quelques sccm à 300 sccm.

4.1.5. Configuration géométrique :

Les substrats sont placés perpendiculairement à l'axe horizontal du réacteur et donc perpendiculairement à l'écoulement des flux gazeux. Ils sont situés sur un chariot en quartz qui les maintient parallèles les uns par rapport aux autres, séparés entre eux par des substrats de verres « écran » dont le but est d'uniformiser le flux sur l'ensemble du chariot de dépôt.

4.2. Etude de la croissance des nanofils de Si

4.2.1. Conditions de synthèse

Le département Micro-électronique et Micro-capteurs de l'IETR maîtrise déjà depuis plusieurs années la synthèse des nanofils de Si. Sur un substrat de Si monocristallin, une couche de SiO₂ d'épaisseur 500 nm a été déposée par APCVD. Ensuite une couche continue d'or d'épaisseur 2 nm a été déposée par évaporation thermique. L'échantillon est ensuite transféré dans le réacteur LPCVD pour la croissance des nanofils. L'étape de démouillage de la couche d'or s'opère lors de la montée en température du réacteur pendant 30 min précédant la croissance. La croissance des nanofils de Si à partir d'une solution colloïdale d'or sera présentée en annexe C.

Le tableau ci-après (tableau 4.1) résume les conditions de synthèse que nous avons utilisées :

Epaisseur de la couche d'or (nm)	Température de croissance (°C)	Pression de dépôt (Pa)	Flux SiH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
2	450	40	50	2

Tableau 4. 1 : Conditions de synthèse des nanofils de Si

4.2.2. Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie des nanofils de Si ainsi que leur diamètre et leur longueur sont estimés à partir des images obtenues par MEB au centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse (CMEBA) de l'Université de Rennes 1.

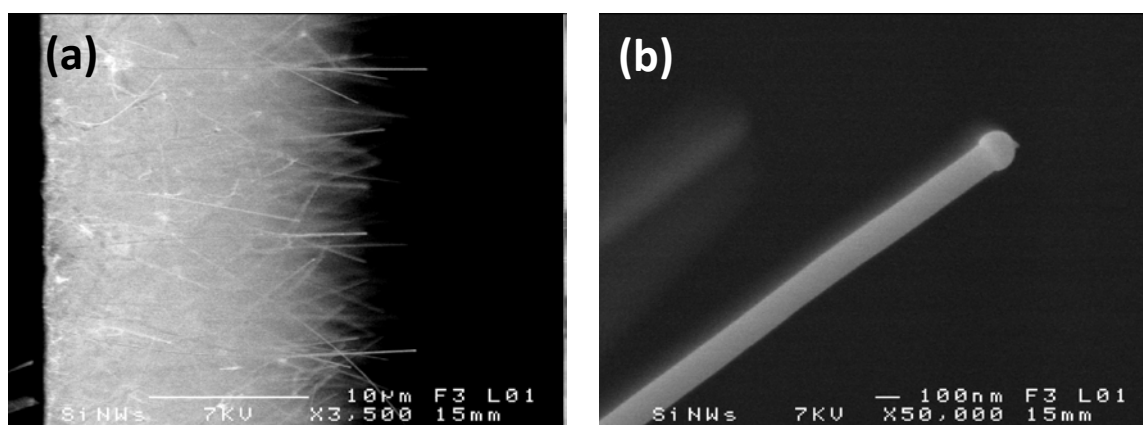


Figure 4. 2: images MEB de nanofils de Si obtenus par le mécanisme VLS ; (a) observation sur la tranche à 90 ° et (b) observation d'un nanofil unique de Si

La figure 4.2 montre des images MEB pour les nanofils de Si que nous avons synthétisés. Avec ces conditions de synthèse, nous obtenons un tapis de nanofils cylindriques orientés dans toutes les directions. Le diamètre de ces nanofils varie entre une dizaine jusqu'à une centaine de nanomètres. La figure 4.2 – a montre que la longueur des nanofils n'est pas homogène. L'épaisseur moyenne du tapis des nanofils est de l'ordre de 20 µm. La figure 4.2 – b montre une image MEB d'un nanofil de Si unique. Cette image montre clairement la forme cylindrique des nanofils « décorés » avec la pointe d'or cylindrique à l'extrémité du nanofil. Le diamètre de ce nanofil est de 120 nm.

4.2.3. Caractérisation chimique par nano-SIMS

La spectrométrie de masse à ions secondaires à haute résolution ou nano-SIMS (*nano Secondary Ion Mass spectrometry*) est une technique d'analyse physico-chimique,

élémentaire et isotopique, très sensible et à haute résolution latérale (50 nm). Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet de bombardement d'ions primaires incidents (Césium ou Oxygène) dans une atmosphère ultravide ($P = 10^{-10}$ mbar). Cet appareil est aussi équipé avec un spectromètre de masse à cinq collecteurs qui permet de séparer et analyser les ions secondaires en fonction du rapport masse/charge.

Nous disposons d'un équipement nano-SIMS 50 de la société CAMECA à l'Université de Rennes 1, un appareil de recherche novateur en imagerie chimique et isotopique. Cet appareil nous permet de cartographier avec une grande résolution spatiale les éléments chimiques d'un échantillon. L'imagerie chimique de nanofils de Si par le nano-SIMS est la première qui a été obtenue à l'Université de Rennes1.

La figure 4.3 montre le résultat d'imagerie chimique des éléments dans notre échantillon: l'oxygène (^{16}O), le silicium (^{28}Si) et l'or (^{197}Au) dans la même zone d'observation (les images sont obtenues avec une taille de scan de $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$). La figure 4.3 – a représente une distribution homogène de l'oxygène le long du nanofil. Les nanofils de Si ayant tendance à s'oxyder naturellement à l'air libre, la distribution de l'oxygène homogène le long du nanofil est donc cohérente. De la même manière, la figure 4.3 – b montre la distribution de Si. Cette image nous confirme l'aspect morphologique attendu des nanofils de Si. Enfin, les images MEB montrent que les nanofils de Si sont cylindriques et décorés sur leurs pointes par des nanoparticules d'or, ce qui est confirmé aussi avec l'image Nano-SIMS de l'or (figure 4.3 – c).

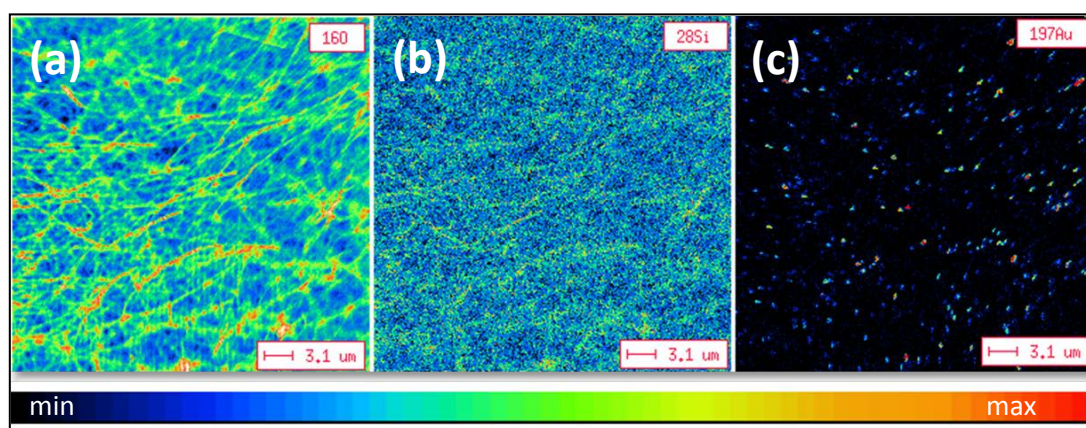


Figure 4. 3: Imagerie chimique de nanofils de Si obtenue par nano-SIMS avec une taille de scan $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$; (a) pour l'oxygène ^{16}O , (b) pour le silicium ^{28}Si et (c) pour l'or ^{197}Au .

Cette première approche nous permet de dire que le nano-SIMS nous permet de caractériser les différents éléments chimiques constituant les nanofils.

4.2.4. Caractérisation structurale par MET

La caractérisation structurale des nanofils de Si a été effectuée en utilisant une observation MET à haute résolution – type : JEOL 2100 LaB₆ (80 – 200 KV) équipé d'un module à balayage (MEBT). Les mesures ont été effectuées par Valérie Demange, chargée de recherche à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes à l'Université de Rennes 1.

Cette caractérisation nécessite la dispersion des nanofils sur des grilles de carbone. La méthode utilisée ici consiste à gratter l'échantillon avec les nanofils à répartir directement sur les grilles de carbone. Les mesures faites sur plusieurs nanofils de Si montrent que ces derniers possèdent une structure monocristalline avec des plans atomiques parallèles et équidistants (cœur des nanofils) entourés avec une couche amorphe d'oxyde d'épaisseur moyenne de 2.5 nm (figure 4.4 – a et b)

En utilisant les transformées de Fourier des micrographies MET à haute résolution et les diagrammes de diffractions des électrons, nous avons déterminé que la direction de croissance des nanofils mesurés est $\langle 111 \rangle$.

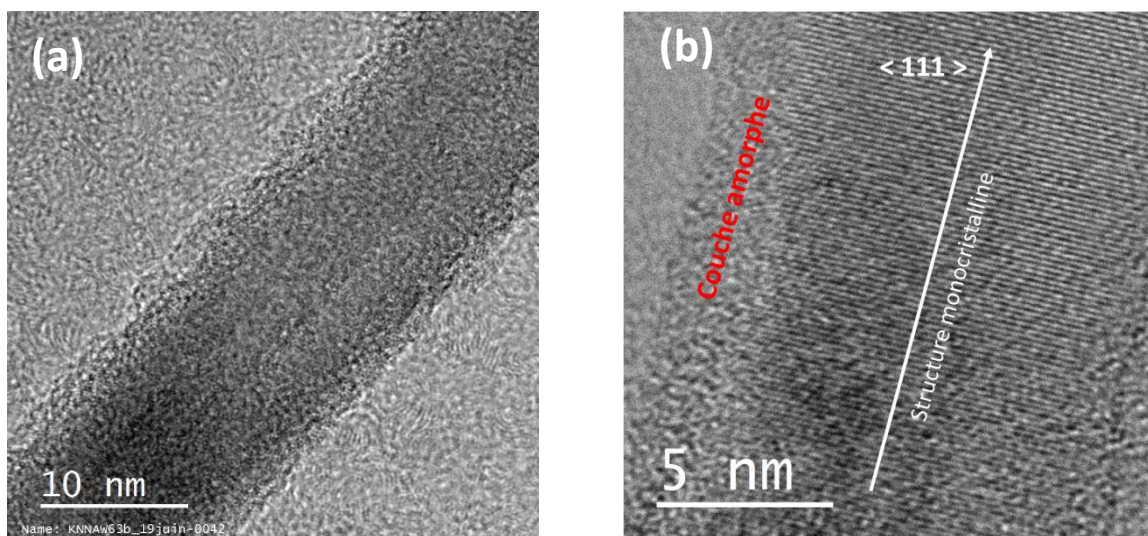


Figure 4. 4 : (a) et (b) Images HRTEM sur un nanofil de Si

Nous avons présenté les résultats expérimentaux de la croissance de nanofils de Si, à partir d'une couche continue d'or démouillée. Les nanofils ont été caractérisés morphologiquement par MEB, chimiquement par le nano-SIMS et structuralement par MET. Le nano-SIMS a montré une carte des éléments chimiques constituant les nanofils de Si (Si, Au) et aussi l'oxygène (O) présent sur la paroi des nanofils oxydés. Le MET a montré la structure monocristalline des nanofils avec une direction de croissance $\langle 111 \rangle$ entourés par une couche amorphe d'oxyde. Dans la suite, nous détaillerons la croissance des nanofils de Ge.

4.3. Etude de la croissance des nanofils de Ge

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la croissance de nanofils de Ge. En effet, le germanium présente un grand intérêt en terme de transport de charges, avec notamment une mobilité des porteurs plus grande et un rayon de Bohr plus large que celui du Si, ce qui permet d'observer les effets de confinement quantique [149, 150]. De plus, le germanium est compatible avec la technologie basée sur le Si.

Dans la suite, nous présenterons une étude complète sur la croissance de nanofils de Ge par le mécanisme VLS dans un réacteur LPCVD, en fonction de plusieurs paramètres. Nous avons utilisé l'or comme catalyseur et le GeH_4 comme gaz précurseur. Les paramètres étudiés sont : la nature du substrat utilisé, la température de croissance, l'épaisseur de la couche initiale d'or, la pression de dépôt et la durée de croissance.

Nous présenterons aussi les différentes caractérisations microscopiques qui nous permettent d'analyser la morphologie et la structure des nanofils synthétisés. Une étude de la cinétique de croissance des nanofils en fonction des paramètres utilisés sera présentée et discutée en fonction des modèles existants.

4.3.1. Nature du substrat

La croissance des nanofils de Ge est effectuée sur deux types de substrats :

1. Substrat de Si monocristallin orienté (100).
2. Substrat de Si monocristallin recouvert d'un oxyde d'épaisseur 500 nm déposé par la technique APCVD.

Une couche continue d'or est déposée par évaporation thermique sur les deux substrats. Les échantillons sont transférés juste après dans le réacteur LPCVD. Le démouillage est effectué à la température de croissance des nanofils, pendant 30 min. Le tableau ci-après (tableau 4.2) résume les conditions de synthèse de nanofils de Ge que nous avons utilisées :

Epaisseur de la couche d'or (nm)	Température de croissance (°C)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH_4 (sccm)	Temps de croissance (h)
1	320	90	10	1

Tableau 4. 2 : conditions de croissance des nanofils de Ge

Les images MEB de la figure 4.5 montrent les nanofils de Ge synthétisés. Une couche de Ge est aussi déposée en même temps que la croissance sur la surface des deux substrats. Les nanofils synthétisés sur les deux substrats sont coniques avec une densité beaucoup plus faible sur un substrat de Si monocristallin (figure 4.5 – a et b). Ceci peut être expliqué par la faible quantité d'or démouillée sur la surface du substrat Si monocristallin comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Cette étude confirme la nécessité d'une couche de SiO₂ sur le substrat de Si monocristallin.

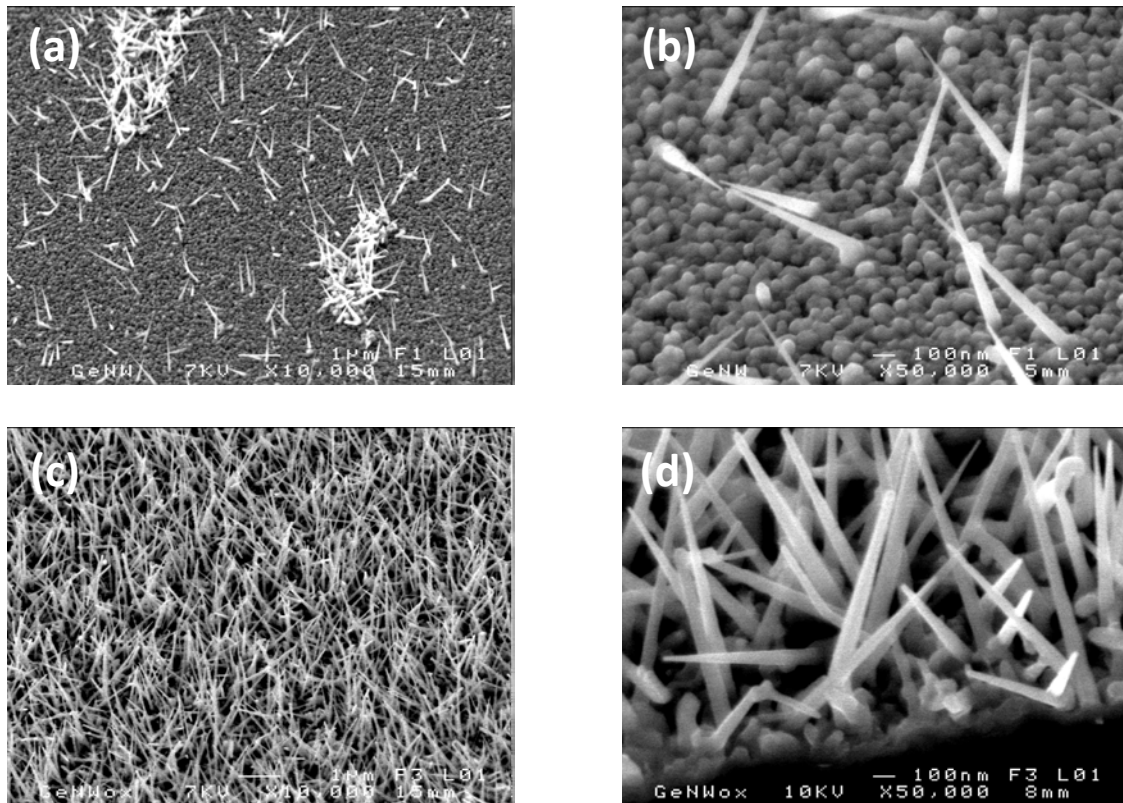


Figure 4.5 : images MEB de nanofils de Ge obtenus sur deux types de substrats ; (a) et (b) sur un substrat de Si monocristallin orienté (100), (c) et (d) sur un substrat de SiO₂ (500 nm)/Si.

Dans le cas du substrat de Si monocristallin, l'échantillon (substrat + couche continue d'or) a été immergé dans une solution HF (quelques secondes) juste avant la croissance des nanofils de Ge, pour retirer la couche SiO₂ formée à la surface de l'or. Ainsi, nous avons obtenu des nanofils de Ge, de forme conique et de haute densité comme le montrent les images MEB de la figure suivante (figure 4.6). Les images MEB montrent aussi que les nanofils synthétisés sont orientés préférentiellement selon des directions qui dépendent de l'orientation cristalline du substrat utilisé (Si monocristallin orienté 100). Ces résultats sont en accord avec ceux de C. B. Li et al. [137] qui montrent la croissance de nanofils de Ge, suivant la direction de croissance $\langle 110 \rangle$, sur le même type de substrat.

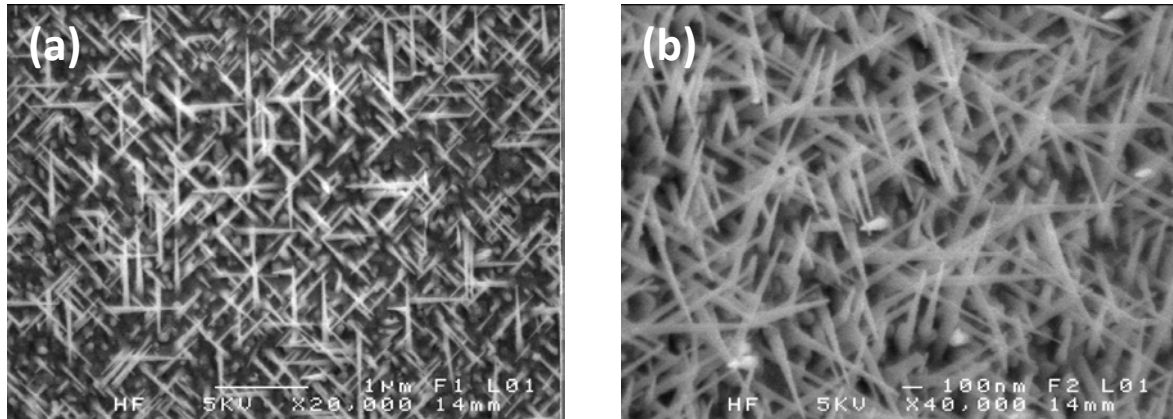


Figure 4. 6 : images MEB de nanofils de Ge obtenus sur un substrat de Si monocristallin orienté (100) après désoxydation ; (a) observation sous incidence normale, (b) observation à 45°.

Dans la suite, nous utiliserons une couche de SiO₂ d'épaisseur 500 nm pour les prochaines études de la croissance de nanofils de Ge.

4.3.2. Effet de la température de croissance

La croissance des nanofils de Ge est étudiée en fonction de la température variant entre 250 °C et 450 °C. Le démouillage est effectué à la température de croissance des nanofils, pendant 30 min. Le tableau 4.3 résume les conditions de synthèses utilisées :

Température de croissance (°C)	Epaisseur de la couche d'or (nm)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
250 – 450	1	90	20	2

Tableau 4. 3 : Conditions de synthèse des nanofils de Ge – Etude en fonction de la température de croissance

Les images MEB de la figure 4.7 montrent les résultats obtenus. On constate l'absence de nanofils pour une température de 250 °C et 450 °C (figure 4.7 – a et i), seule une couche de Ge s'est formée. La forme des nanofils de Ge dépend fortement de la température de croissance (entre 260 °C et 370 °C). Ils sont cylindriques pour les faibles températures de croissance ($T < 280$ °C) (figures 4.7 – b, c et d), et coniques au-delà (figures 4.7 – e, f, g et h). Ces dernières images montrent que la densité des nanofils synthétisés diminue fortement avec l'augmentation de la température. Une couche de Ge est déposée sur la surface durant la croissance des nanofils à haute température. L'épaisseur de cette couche augmente avec la température. D'après les images MEB, le diamètre et la longueur des nanofils dépendent fortement de la température de croissance.

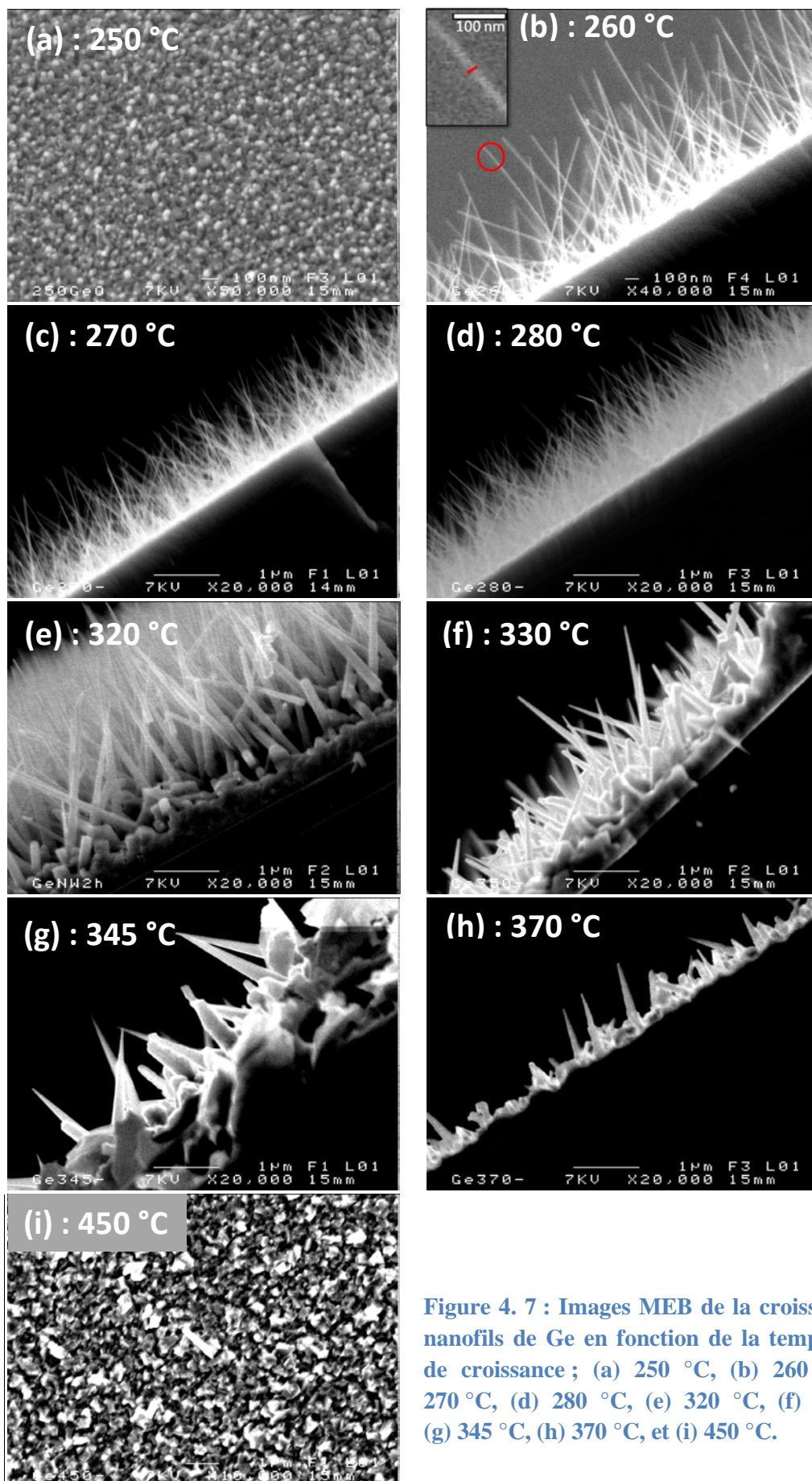


Figure 4. 7 : Images MEB de la croissance de nanofils de Ge en fonction de la température de croissance ; (a) 250 °C, (b) 260 °C, (c) 270 °C, (d) 280 °C, (e) 320 °C, (f) 330 °C, (g) 345 °C, (h) 370 °C, et (i) 450 °C.

Les nanofils de Ge peuvent croître à des températures plus faibles que celle de l'eutectique du système Au-Ge. En effet, la température d'eutectique du système Au-Ge (360 °C) dépend fortement de la taille des nanoparticules d'or, elle diminue quand la taille des nanoparticules diminue. Par exemple, elle sera de 220 °C quand la taille des nanoparticules d'or est de l'ordre de 10 nm, c'est la raison pour laquelle les nanofils de Ge peuvent être synthétisés sous la température d'eutectique par le mécanisme VLS [31, 44]. Xiang et al. [151] ont montré que le diamètre final des nanofils de Ge dépend fortement de la température de croissance. D'après ces auteurs, le premier succès de croissance des nanofils est obtenu à une température de croissance de 280 °C. En augmentant la température jusqu'à 300 °C, des nanofils coniques (diamètre entre 10 et 160 nm) ont été obtenus avec une densité plus grande que ceux obtenus à 280 °C. A une température de croissance de 350 °C, la conicité des nanofils augmente encore. A 400 °C, quelques gros micro-fils ont été obtenus.

La figure 4.8 montre pourquoi les nanofils de Ge sont cylindriques ou coniques. Pour les hautes températures, la décomposition du précurseur gazeux (GeH_4) est possible sur les parois latérales des nanofils, la base des nanofils sera recouverte par une couche épaisse de Ge, ce qui permet d'avoir la forme conique de ces nanofils. Tandis qu'aux basses températures, le taux de décomposition du GeH_4 diminue de manière significative, le catalyseur joue son rôle seulement sur l'interface Au/précurseur d'où la forme cylindrique. La forme conique des nanofils de Ge peut être réduite en diminuant la température de croissance jusqu'à 280 °C [152]. Pour une température de croissance de 260 °C, Simanullang et al. [43] ont montré que les nanofils de Ge peuvent être très fins avec un diamètre moyen de l'ordre de 3 nm.

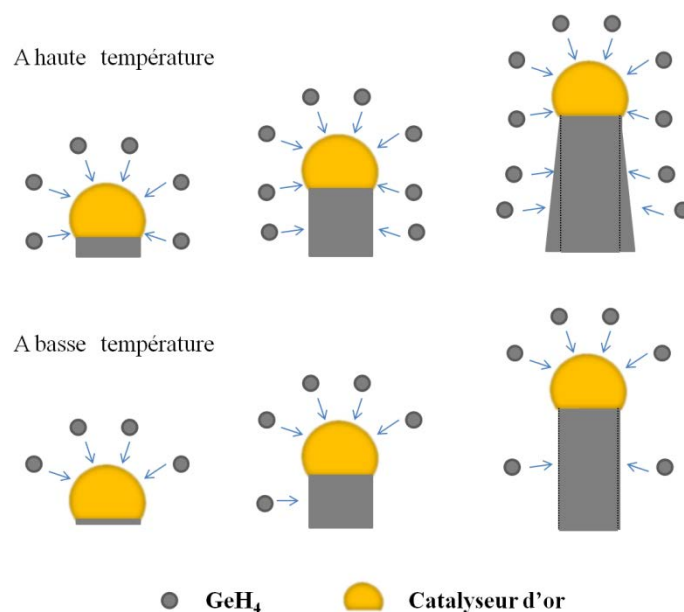


Figure 4. 8 : Schéma illustrant la croissance des nanofils de Ge à haute et à basse températures

- **Cinétique de croissance :**

Le diamètre moyen de la base des nanofils et la longueur moyenne des nanofils sont estimés par le logiciel « Image J » sur une vingtaine de nanofils à chaque température de croissance. L'image insérée dans la figure 4.7 – b, montre un exemple de l'agrandissement d'un nanofil pour estimer son diamètre.

La figure 4.9 résume la variation du diamètre moyen et de la longueur moyenne des nanofils en fonction de la température de croissance.

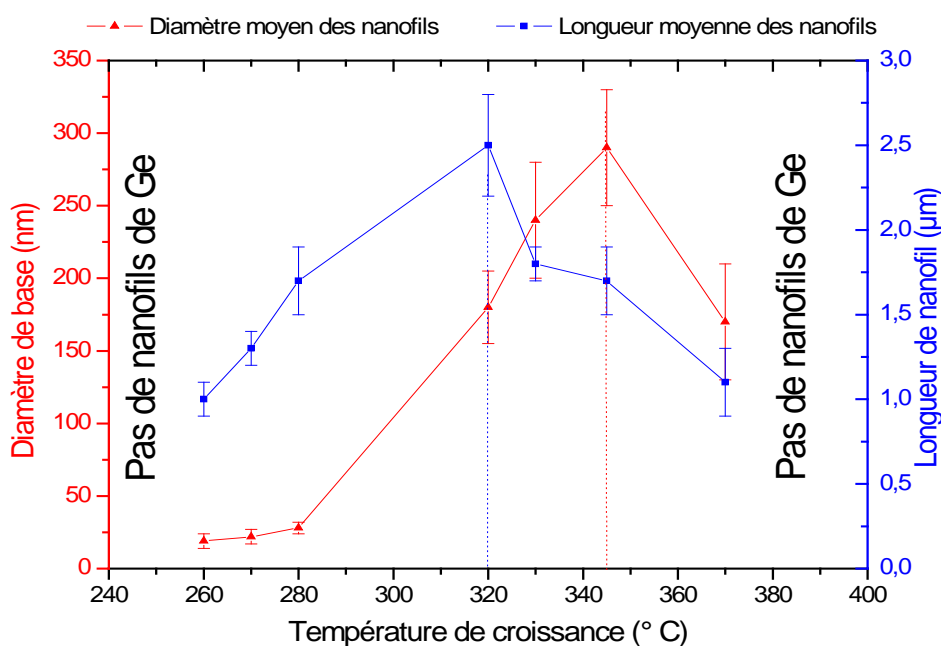


Figure 4. 9: Evolution du diamètre moyen et de la longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction de la température

Le diamètre et la longueur moyenne des nanofils augmentent avec la température respectivement jusqu'à 345 °C et 320 °C, puis ils diminuent jusqu'à 370 °C. La longueur moyenne des nanofils augmente de 1 à 2.5 µm avec l'augmentation de la température jusqu'à 320 °C, puis diminue au-delà. En outre, le diamètre moyen des nanofils augmente de 19 à 290 nm avec l'augmentation de la température de croissance jusqu'à 345 °C puis diminue au-delà.

Dans notre cas, les nanoparticules d'or sont obtenues par démouillage d'une couche continue d'or. Celui-ci est effectué à la température de croissance des nanofils pendant 30 min. Dans la littérature, la question de la dépendance de la cinétique de croissance des nanofils semi-conducteurs synthétisés par le mécanisme VLS, en fonction de la taille des

nanoparticules d'or catalyseurs reste toujours compliquée. Les résultats diffèrent selon les conditions de synthèse. Par exemple, dans le cas des nanofils semi-conducteurs, synthétisés par UHV-CVD (*Ultra High Vacuum - CVD*), la vitesse de croissance ne dépend pas de la taille des nanoparticules d'or. Elle est limitée par l'adsorption des gaz précurseurs directement à la surface des gouttelettes [45]. D'autres études ont montré que la vitesse de croissance des nanofils dépend de la taille des nanoparticules en se basant sur la durée de nucléation liée à la taille des nanoparticules [153]. D'autres résultats ont montré que la vitesse dépend fortement de la taille des nanoparticules. Elle augmente, ou bien elle augmente puis diminue avec l'augmentation de la taille des nanoparticules [48, 154, 155].

D'après nos résultats résumés sur la figure 4.9, la vitesse axiale de croissance (longueur moyenne) des nanofils augmente progressivement avec la température jusqu'à 320 °C. Cette variation peut être expliquée par l'effet de la température sur la dissociation de gaz précurseur (GeH_4) au niveau de gouttelettes catalyseurs. En effet, en augmentant la température de croissance, la décomposition du GeH_4 sera exaltée. Au-delà de cette température, la densité des nanofils diminue fortement et l'épaisseur de la couche de Ge augmente beaucoup par rapport aux autres températures, comme le montrent les figures 4.9 – f, g et h. Dans ce cas, les résultats sont difficilement interprétables.

De la même façon, le diamètre de moyen des nanofils ne varie que très légèrement pour les basses températures (entre 260 et 280 °C) et la forme des nanofils synthétisés reste toujours cylindrique. En augmentant la température de croissance à 320 °C, la forme des nanofils change, dans ce cas, les nanofils sont coniques et leur diamètre moyen à la base augmente avec la température. Cette variation peut être toujours interprétée de la même façon à savoir que la dissociation du GeH_4 , au niveau de gouttelette et sur la paroi latérale des nanofils, augmente avec la température. Pour des températures supérieures à 320 °C, les résultats restent difficilement interprétables, car la décomposition du germane ne s'opère plus préférentiellement au niveau des gouttelettes d'or, compromettant ainsi la croissance nanofils en densité suffisamment élevée pour en tirer des conclusions.

4.3.3. Effet de l'épaisseur de la couche continue d'or

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude de la croissance en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or (0.2, 0.6, 1, 2 et 4 nm) sur un substrat de SiO_2/Si , à une température de 260 °C. Le tableau 4.4 résume les conditions de synthèse utilisées.

Epaisseur de la couche d'or (nm)	Température de croissance (°C)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
0.2 – 4	260	90	20	2

Tableau 4. 4 : Conditions de synthèse de nanofils de Ge – Etude en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or

Les images MEB de la figure 4.10 montrent les résultats obtenus.

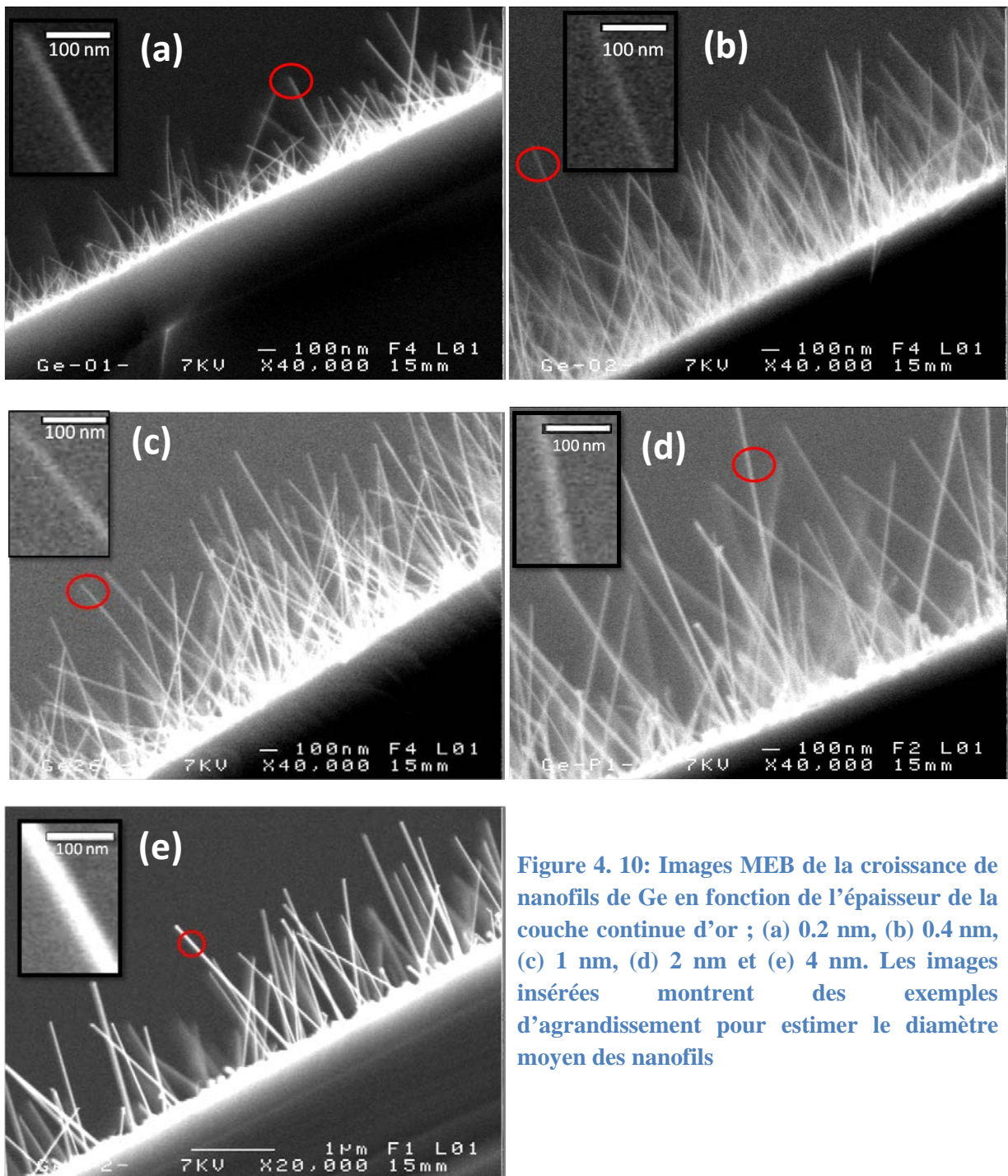


Figure 4. 10: Images MEB de la croissance de nanofils de Ge en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or ; (a) 0.2 nm, (b) 0.4 nm, (c) 1 nm, (d) 2 nm et (e) 4 nm. Les images insérées montrent des exemples d'agrandissement pour estimer le diamètre moyen des nanofils

Ces images MEB (figure 4.10) montrent que le diamètre moyen et la longueur moyenne des nanofils synthétisés dépendent fortement de l'épaisseur initiale de la couche d'or. Par ailleurs, la forme des nanofils synthétisés reste cylindrique quelle que soit l'épaisseur de la couche d'or. Toutes les images insérées montrent un exemple d'agrandissement de l'un des nanofils synthétisé pour estimer son diamètre.

- **Cinétique de croissance :**

La figure suivante (figure 4.11) résume la variation de diamètre moyen et de longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or.

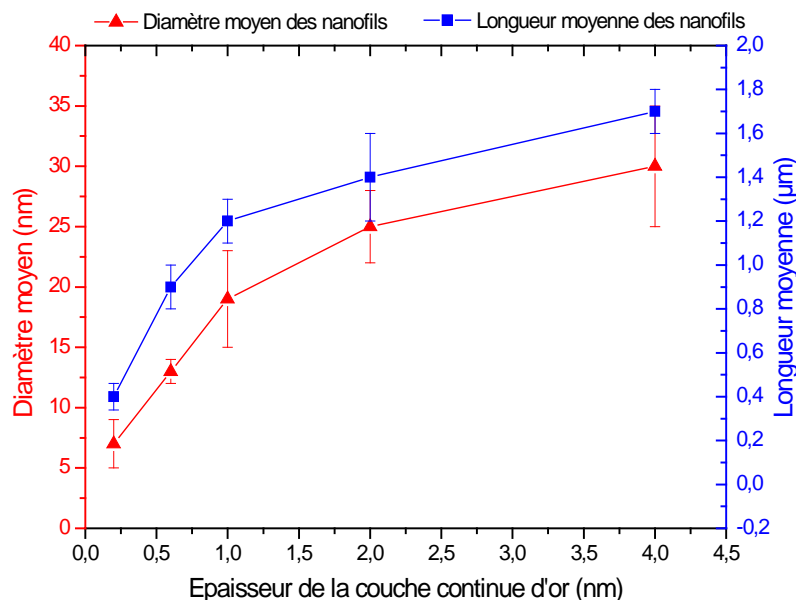


Figure 4. 11 : Evolution du diamètre moyen et de la longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or

Cette courbe montre que le diamètre moyen et la longueur moyenne des nanofils augmentent progressivement avec l'épaisseur de la couche d'or. Nous avons déjà vu que la taille des nanoparticules d'or catalyseur dépend fortement de la couche continue d'or déposée (figure 3.10). L'augmentation de l'épaisseur de la couche continue d'or conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules [43, 156], et donc aussi au diamètre moyen de nanofils observé sur la figure 4.11.

Cette variation peut être expliquée par l'effet Gibbs-Thomson qui montre que la cinétique de croissance dépend du diamètre des nanoparticules catalyseurs. En fait, l'effet Gibbs-

Thomson explique que les nanofils les plus fins sont aussi les plus courts. Ce modèle est rapporté par S. A. Dayeh and S. T. Picraux [157] sur la croissance des nanofils de Ge.

La concentration de Ge en fonction de la taille des nanoparticules catalyseurs est donnée par une relation thermodynamique basée sur l'effet Gibbs-Thomson donnée par l'équation 4.3. [157]

$$\text{Equation 4.3} \quad C_{NW} = C_{\infty} \exp\left(\frac{\kappa 4 \Omega \alpha_{vs}}{dKT}\right)$$

C_{NW} est la concentration de Ge dans la goutte d'alliage Au-Ge, C_{∞} est la concentration de Ge dépendant de la température dans un alliage Au-Ge massif, κ étant un facteur constant qui prend en compte les changements dans la forme des gouttes avec la température, Ω est le volume atomique du Ge, d est le diamètre des nanofils et α_{vs} l'énergie libre spécifique de l'interface vapeur-solide. K est la constante de Boltzman et T est la température. La figure 4.12 montre la variation de C_{NW} en fonction de la taille de nanoparticules pour différentes températures [157] :

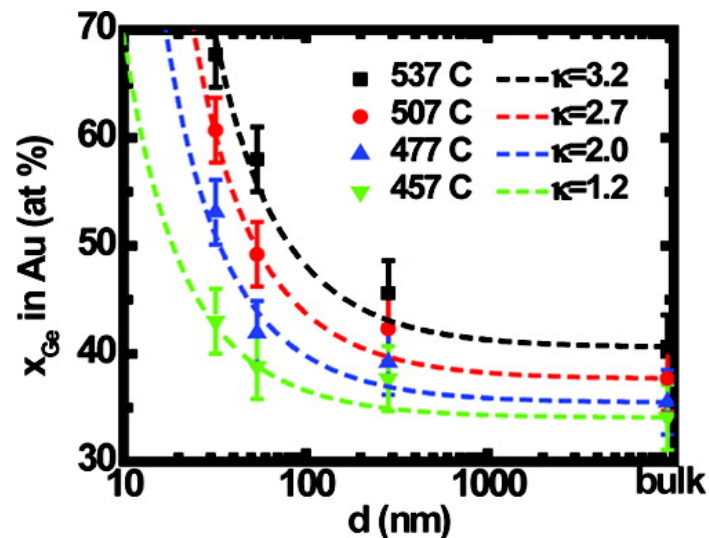


Figure 4. 12 variation de la concentration de Ge dans la goutte d'alliage Au-Ge en fonction de la taille des nanoparticules pour différentes températures [157]

La concentration de Ge dans la gouttelette AuGe augmente avec la diminution du diamètre des nanoparticules. Pour une même taille de nanoparticules, la sursaturation de la gouttelette en Ge augmente avec la température.

De plus, la relation entre la concentration de Ge dans la goutte d'alliage AuGe et la sursaturation est donnée par l'expression suivante [157]. (Équation 4.4)

$$\text{Equation 4.4} \quad \frac{\Delta\mu}{KT} = \frac{\Delta\mu_0}{KT} - \frac{1}{\kappa} \ln\left(\frac{C_{NW}}{C_{\infty}}\right)$$

$\Delta\mu$ est la sursaturation dans la goutte et $\Delta\mu_0$ est la sursaturation dans l'alliage massif.

En utilisant le même effet, Simanullang et al. [158] ont aussi montré que la concentration la plus élevée de Ge dans la goutte AuGe conduit à réduire la sursaturation (la plus faible vitesse de croissance des nanofils).

Enfin, en utilisant l'effet de Gibbs-Thomson, un diamètre critique minimum est nécessaire pour démarrer la croissance de nanofils. Ce diamètre est donné par l'équation 4.5 :

$$\text{Equation 4.5} \quad d_c = \frac{4 \Omega \alpha_{vs}}{\Delta\mu_0}$$

En utilisant les mêmes conditions de synthèse notées dans le tableau 4.4, l'image MEB (figure 4.13 – a) montre l'absence des nanofils pour une épaisseur d'or de 0.1 nm. Dans ce cas, la faible épaisseur de la couche continue d'or est insuffisante pour former des nanoparticules d'or nécessaires pour la croissance des nanofils. Si l'épaisseur de la couche continue d'or est très importante (de l'ordre de 12 nm), un autre problème est aussi rencontré. Dans ce cas, on se rapproche de la situation d'une couche massive d'or. Aucune croissance n'est observée comme le montre la figure (figure 4.13 – b). Nous avons cependant observé dans le chapitre précédent la formation des nanoparticules d'or pour une même épaisseur de 12 nm après la phase du démouillage. Donc l'absence de nanofils pourrait être expliquée par un temps de croissance insuffisant pour la sursaturation des grandes nanoparticules d'or par le Ge.

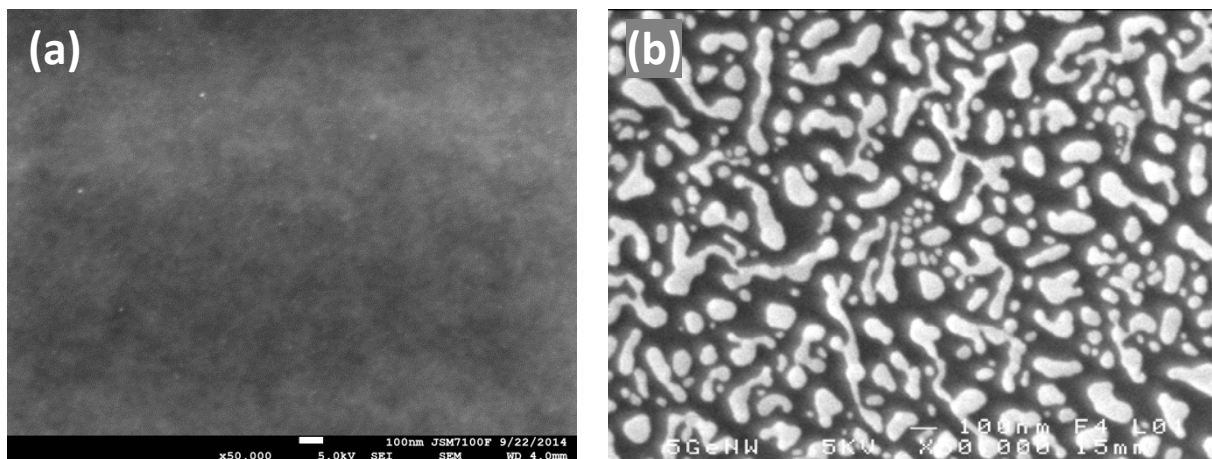


Figure 4.13 : Images MEB tentative de la croissance de nanofils de Ge en fonction de l'épaisseur de la couche continue d'or ; (a) 0.1 nm, (b) 12 nm.

Dans notre cas, nous avons constaté l'absence de la croissance pour une épaisseur de 0.1 nm (figure 4.13 – a) alors, que pour une épaisseur de 0.2 nm, les nanofils existent (figure 4.10 – a). Ce qui montre que le diamètre critique minimum des nanoparticules d'or pour avoir des nanofils est de l'ordre de 0.2 nm.

4.3.4. Effet de la pression de dépôt

La croissance de nanofils de Ge est aussi étudiée en fonction de la pression partielle de gaz précurseur (15, 40, 90 et 120 Pa). Le tableau 4.5 résume les conditions de synthèse utilisées.

Pression de dépôt (Pa)	Température de croissance (°C)	Epaisseur de la couche d'or (nm)	Flux GeH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
15 – 120	280	1	20	2

Tableau 4. 5 : Conditions de synthèse des nanofils de Ge – Etude en fonction de la pression partielle du gaz précurseur (GeH₄).

La figure 4.14 montre les images MEB des nanofils de Ge obtenus en fonction de la pression.

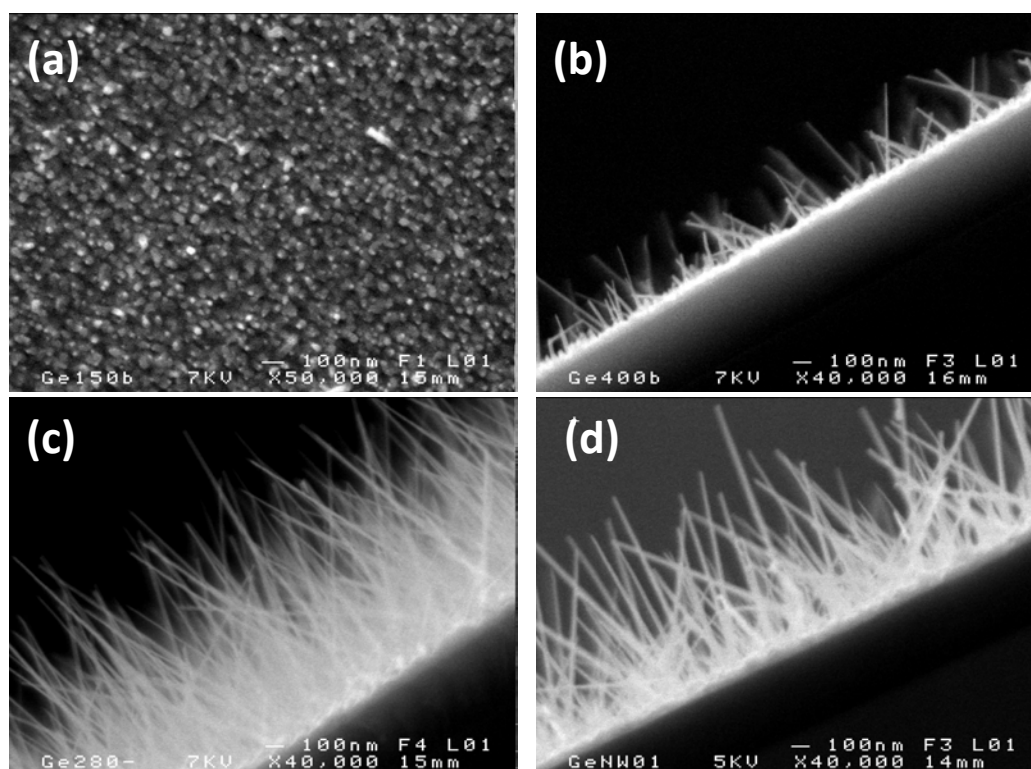


Figure 4. 14 : Images MEB de la croissance de nanofils de Ge en fonction de la pression partielle du gaz précurseur (GeH₄) ; (a) 15 Pa, (b) 40 Pa, (c) 90 Pa, (d) 120 Pa

Ces images (figure 4.14) montrent que la pression joue un rôle important sur la densité des nanofils. Pour une pression de 15 Pa, la figure 4.14 – a montre l'absence des nanofils de Ge. Pour une pression de 90 Pa (figure 4.14 – c), l'image MEB montre une grande densité des nanofils synthétisés par rapport aux autres pressions utilisées (40 et 120 Pa) (figure 4.14 – b et d). La forme des nanofils est toujours cylindrique, elle ne dépend pas de la pression. Hanrath et al. [159] ont mis en évidence qu'il n'y a pas d'effet de la pression sur la morphologie des nanofils de Ge synthétisés.

- **Cinétique de croissance :**

La figure 4.15 résume la variation de diamètre moyen et de longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction de la pression partielle de GeH_4 .

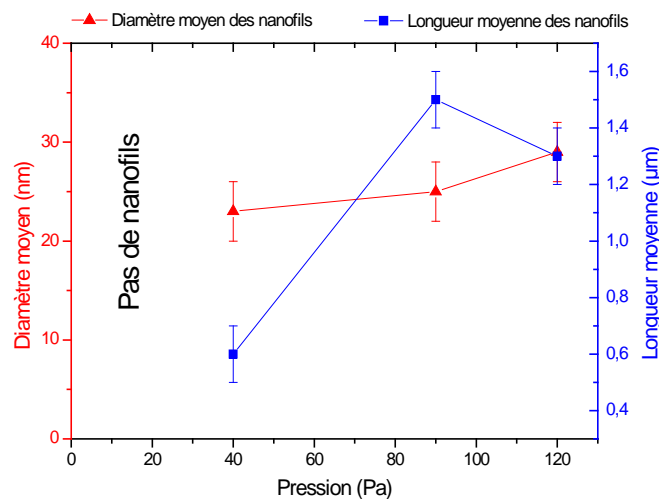


Figure 4. 15 : Evolution du diamètre moyen et de la longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction de la pression partielle du gaz précurseur (GeH_4).

Le diamètre moyen des nanofils de Ge ne dépend que très légèrement de la pression du dépôt (de 23 nm jusqu'à 29 nm). La longueur moyenne des nanofils varie entre 0.6 et 1.5 µm.

Les effets de la pression partielle du GeH_4 sur la croissance des nanofils de Ge, à une faible température, catalysée par l'or et par la technique CVD ont été étudiés par H. Adhikari et al. [160]. Un modèle a été développé pour expliquer les limites de la pression et de la température sur la croissance des nanofils de Ge par le mécanisme VLS sous la température eutectique. La croissance des nanofils à faible température peut s'expliquer par la métastabilité de la gouttelette liquide Au-Ge, causée par la pression partielle de gaz précurseur dépendant de la sursaturation en Ge [160]. Xiang et al. [151] ont montré que le diamètre final des nanofils de Ge dépend fortement de la pression partielle du GeH_4 . Il a aussi

été montré que la décomposition de l'hydrogène peut être renforcée à des températures et des pressions élevées.

Dans notre cas, l'influence de la pression sur la longueur des nanofils indique que la sursaturation du catalyseur d'or, et donc la cristallisation du nanofil peut se produire plus rapidement avec des pressions élevées de GeH₄ (pression de l'ordre de 90 et 120 Pa par rapport à 40 Pa). Cela peut être dû à un des deux facteurs suivants :

- Soit l'augmentation de la pression catalyse la sursaturation de la gouttelette.
- Soit l'augmentation de pression facilite la diffusion de gaz précurseur vers les sites catalytiques.

Dans les deux cas cités précédemment, nous pouvons toujours appliquer la loi de Henry qui montre que pour une température donnée, la concentration de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz au-dessus de ce liquide. Donc, nous supposons que les particules d'or peuvent contenir plus de Ge quand la pression de gaz précurseur est plus élevée. Dans ce cas, la sursaturation et la croissance doivent être plus rapides que celles pour des faibles pressions.

L'absence de nanofils pour une pression de 15 Pa peut être aussi expliquée par la même loi. Dans ce cas, la faible pression ne permet pas de sursaturer les particules d'or au bout de 2 heures (temps de croissance). Donc pour avoir des nanofils en utilisant une pression de 15 Pa, le temps de croissance doit être sûrement plus long que 2 heures.

La faible densité et la faible longueur moyenne des nanofils dans le cas d'une pression de 40 Pa, peut aussi être expliquée par la même loi. Dans ce cas, cette pression ne permettrait pas de sursaturer toutes les particules d'or au bout de 2 heures (temps de croissance). Un grand nombre de particules catalyseur n'a pas atteint l'état de sursaturation en Ge avant la fin de la croissance.

Donc, nous avons observé qu'il y a une pression critique (40 Pa) en dessous de laquelle la croissance ne peut pas avoir lieu. Une pression de 90 Pa est nécessaire pour avoir des nanofils de Ge, avec une grande densité.

4.3.5. Effet de la durée de croissance

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude de la croissance des nanofils de Ge en fonction du temps de croissance. Nous avons choisi les conditions qui nous permettent d'obtenir les nanofils de Ge les plus longs possibles (température de croissance de l'ordre de 320 °C). Le tableau suivant (tableau 4.6) résume les conditions de synthèse utilisées.

Temps de croissance (h)	Température de croissance (°C)	Pression de dépôt (Pa)	Épaisseur de la couche d'or (nm)	Flux GeH ₄ (sccm)
1 - 8	320	90	1	20

Tableau 4. 6 : Conditions de synthèse de nanofils de Ge – Etude en fonction du temps de croissance

La figure 4.16 montre les images MEB des nanofils de Ge obtenus pour les différents temps de croissance utilisés.

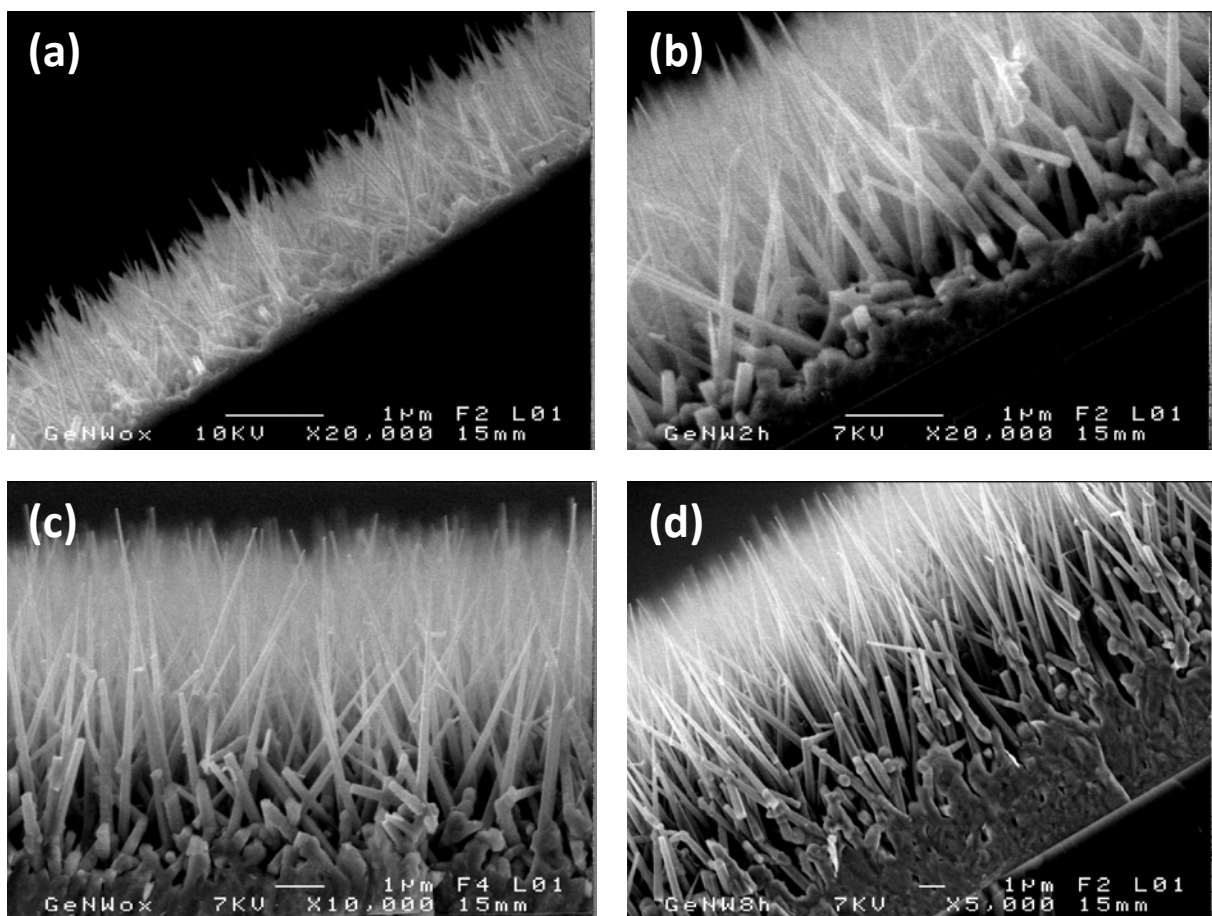


Figure 4. 16 : Images MEB de la croissance de nanofils de Ge en fonction du temps de croissance ; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h

Ces images montrent que le diamètre moyen de la base et la longueur moyenne des nanofils de Ge coniques, augmentent progressivement avec le temps de croissance. C'est un résultat attendu via la croissance des nanofils par le mécanisme VLS.

- **Cinétique de croissance :**

La figure 4.17 résume la variation du diamètre moyen de la base et de la longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction du temps de croissance. Le diamètre moyen de base des nanofils varie entre 84 et 370 nm respectivement pour un temps de croissance de 1 et 8 h. La longueur moyenne de ces nanofils varie entre 1.1 et 7.2 μm .

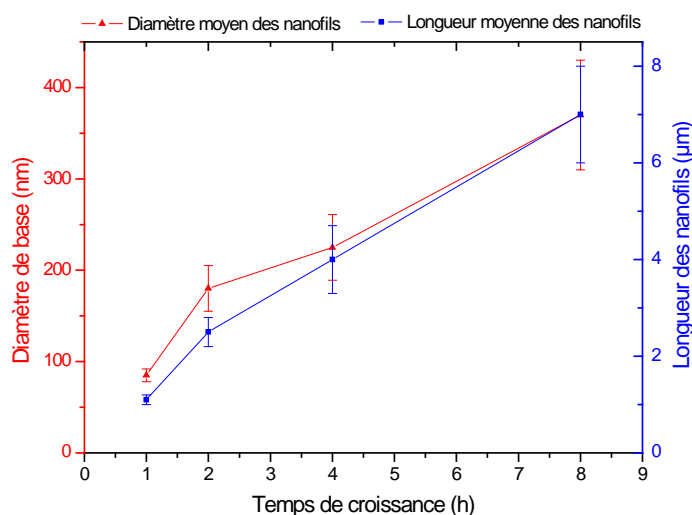


Figure 4. 17 : Evolution du diamètre moyen et de la longueur moyenne des nanofils de Ge en fonction du temps de croissance

L'étude en fonction du temps de croissance montre que la cinétique de croissance (radiale et axiale) augmente quasi linéairement avec le temps de croissance. Ce constat est étayé par la mesure de l'épaisseur de la couche de Ge déposée en même temps que la croissance des nanofils. Celle-ci augmente aussi quasi linéairement avec le temps de croissance (figure 4.18).

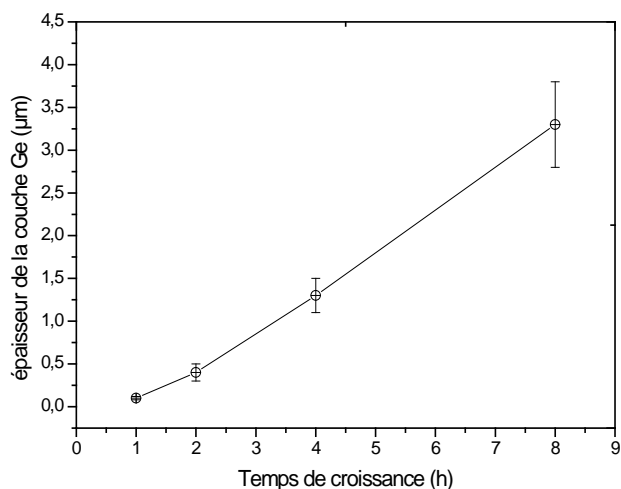


Figure 4. 18: Variation de l'épaisseur de la couche de Ge, en dessous des nanofils de Ge, en fonction du temps de croissance

4.3.6. Effet de la température du démouillage

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude de la croissance des nanofils de Ge en fonction de la température du démouillage (260 °C, 360 °C, 450 °C et 550 °C) en fixant la durée du démouillage à 30 min. Le tableau 4.7 résume les conditions de synthèse utilisées.

Température du démouillage (°C)	Durée du démouillage (min)	Température de croissance (°C)	Epaisseur de la couche d'or (nm)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
260 – 550	30	260	1	90	20	2

Tableau 4. 7 : Conditions de synthèse de nanofils de Ge – Etude en fonction de la température du démouillage

La figure 4.19 montre les images MEB des nanofils de Ge obtenus pour les différentes températures de démouillage. La température du démouillage semble jouer un rôle important sur la densité des nanofils. Cette dernière diminue en augmentant la température. La forme des nanofils est toujours cylindrique, elle ne dépend pas de la température du démouillage.

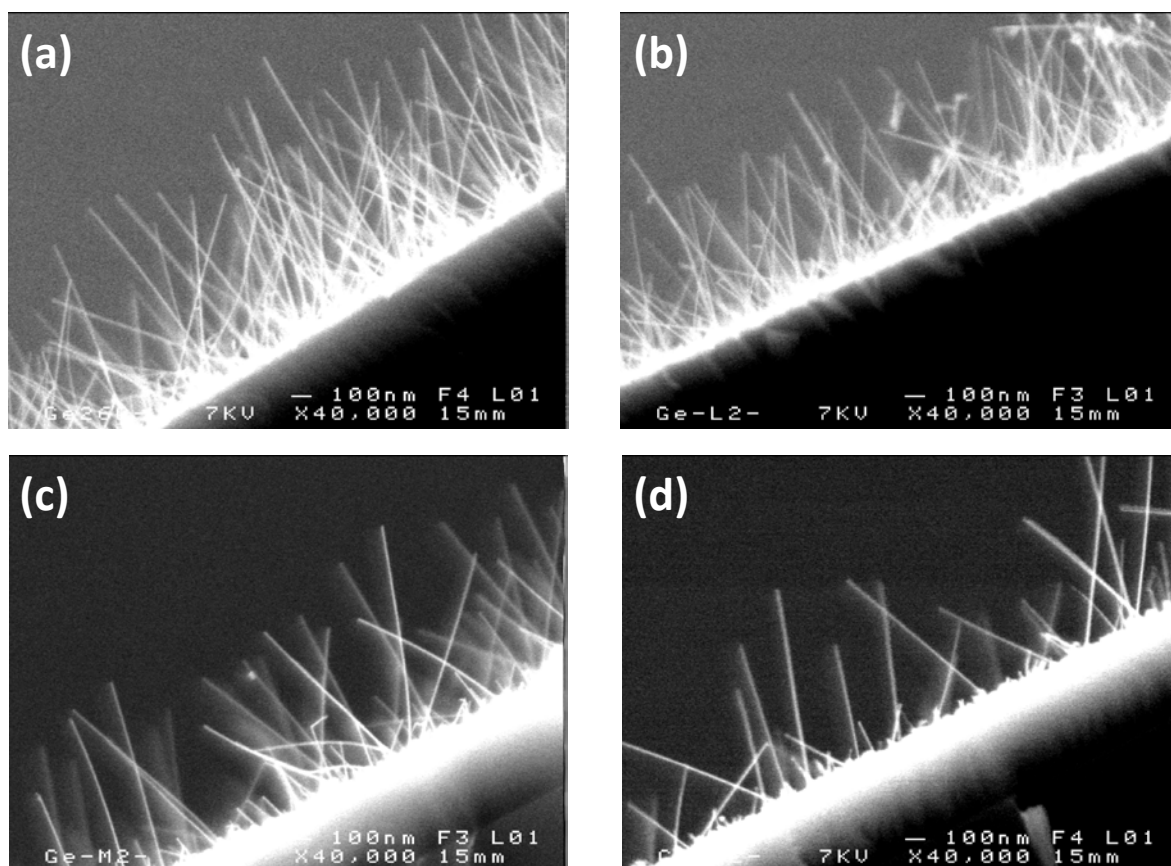


Figure 4. 19 : Images MEB des nanofils de Ge obtenus en fonction de la température du démouillage ; (a) 260 °C, (b) 360 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C

Cette étude montre aussi que le diamètre moyen et la longueur moyenne des nanofils de Ge ne dépendent pas de la température du démouillage. Elles sont respectivement de l'ordre de 20 ± 4 nm et 1 ± 0.1 μm . Ceci confirme nos résultats obtenus dans le chapitre précédent : la taille des nanoparticules d'or ne dépend pas de la température du démouillage (selon nos conditions utilisées).

4.3.7. Effet du durée de démouillage

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude de la croissance des nanofils de Ge en fonction du temps de démouillage (30, 60 et 120 min) en fixant la température du démouillage à 260 °C. Le tableau 4.8 résume les conditions de synthèse utilisées.

Durée du démouillage (min)	Température du démouillage (°C)	Température de croissance (°C)	Epaisseur de la couche d'or (nm)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
30 – 120	260	260	1	90	20	2

Tableau 4. 8 : Conditions de synthèse de nanofils de Ge – Etude en fonction du temps de démouillage.

La figure 4.20 montre les images MEB, des nanofils de Ge obtenus. Ces images montrent que le temps de démouillage ne semble pas modifier la densité, la morphologie et la taille des nanofils. Le diamètre moyen et la longueur moyenne des nanofils de Ge sont respectivement de l'ordre de 20 ± 4 nm et 1 ± 0.1 μm . Ceci confirme nos résultats obtenus dans le chapitre précédent (figure 3.9) : la taille des nanoparticules d'or ne dépend pas du temps de démouillage (selon nos conditions utilisées).

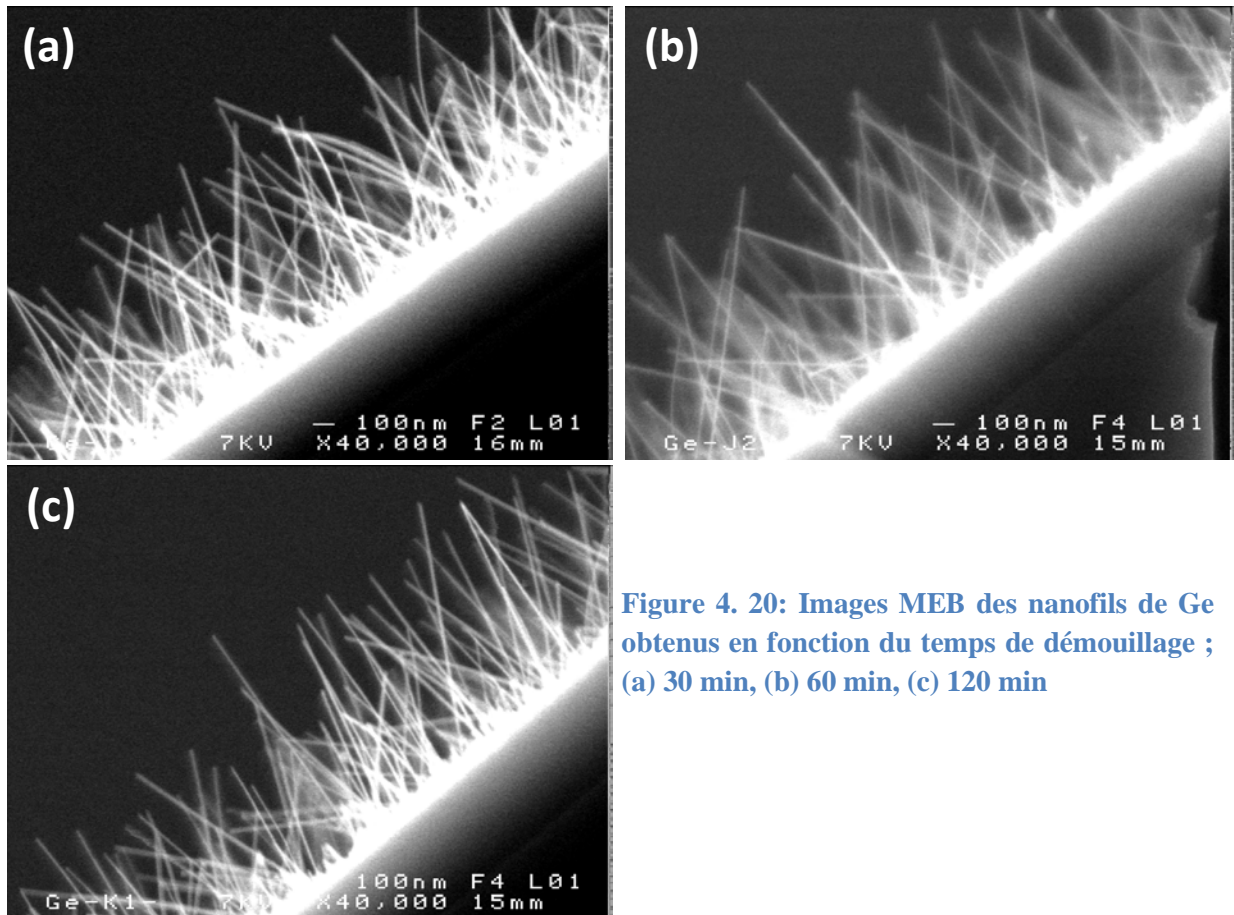


Figure 4. 20: Images MEB des nanofils de Ge obtenus en fonction du temps de démouillage ; (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min

4.3.8. Caractérisation morphologique et structurale par MEB et MET

Dans la suite, nous présenterons quelques images obtenues par microscopie électronique à balayage et en transmission des nanofils de Ge de formes coniques dont les conditions de synthèse sont citées dans le tableau 4.9. Le diamètre moyen de base et la longueur moyenne de ces nanofils sont respectivement de l'ordre 370 ± 60 nm et 7.2 ± 1 μ m (paragraphe 4.2.5).

Température de croissance (°C)	Epaisseur de la couche d'or (nm)	Temps de croissance (h)	Pression de dépôt (Pa)	Flux GeH ₄ (sccm)
320	1	8	90	20

Tableau 4. 9 : Conditions de synthèse de nanofils de Ge caractérisés

La caractérisation morphologique et structurale de nanofils présentée dans cette partie a été faite en utilisant un MEB (en électrons secondaires et rétrodiffusés de type FEI – Quanta 200 FEG), un MET à haute résolution (Jeol JEM – FS2200 HRP) équipé d’un module à balayage (MEBT). Les mesures ont été faites par le Dr. Manuel Avella à l’Université de Valladolid – Espagne. La caractérisation des nanofils en MEBT nécessite leur dispersion sur des grilles de carbone. Il existe deux méthodes pour le faire : la première consiste à placer un morceau d’un échantillon de nanofils dans un petit flacon contenant une solution (eau, éthanol ...). Le flacon est ensuite placé dans un bain d’ultrasons (quelques minutes) afin de les détacher et donc d’obtenir une solution de nanofils. Après, il suffit de prélever une goutte de la solution que l’on étale sur un substrat choisi en fonction des caractérisations souhaitées (la grille, substrat de Si, ...) (figure 4.21 – a). La deuxième méthode consiste à gratter directement l’échantillon avec les nanofils à répartir directement sur le substrat choisi. Pour ces observations nous avons utilisé la deuxième méthode, elle est plus rapide mais favorise la casse de quelques nanofils (figure 4.21 – b).

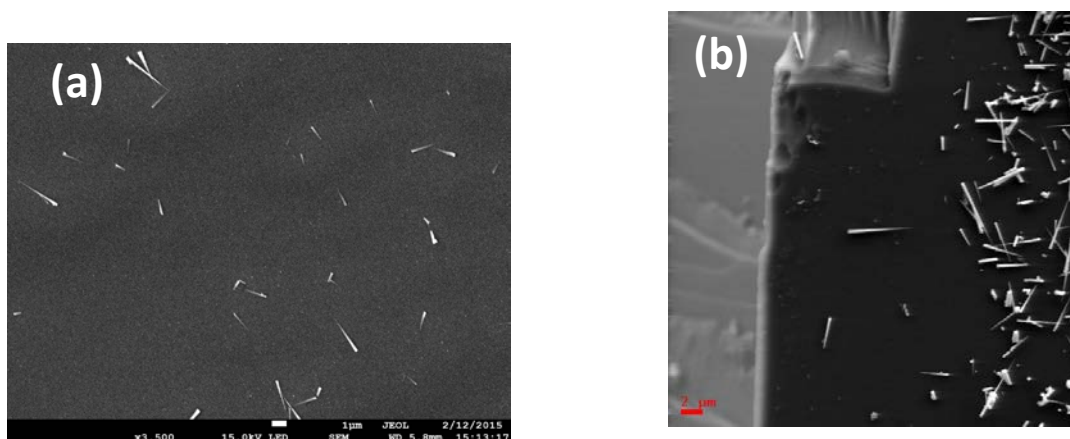


Figure 4. 21 : Images MEB de la dispersion des nanofils de Ge, sur un substrat de Si : (a) après sonication, (b) en grattant l’échantillon.

La figure 4.22 – a et b montre des images MEB, obtenues en électrons secondaires. Les nanofils synthétisés sont coniques, ils sont orientés aléatoirement sur la surface du support SiO₂. La figure 4.22 – b montre aussi la présence des nanofils facettés. Ces images MEB ne montrent pas la présence des particules d’or sur les extrémités des nanofils, alors que les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés de la même zone (figures 4.22 – c et d), montrent bien que les extrémités des nanofils coniques synthétisés sont « décorées » par des nanoparticules d’or.

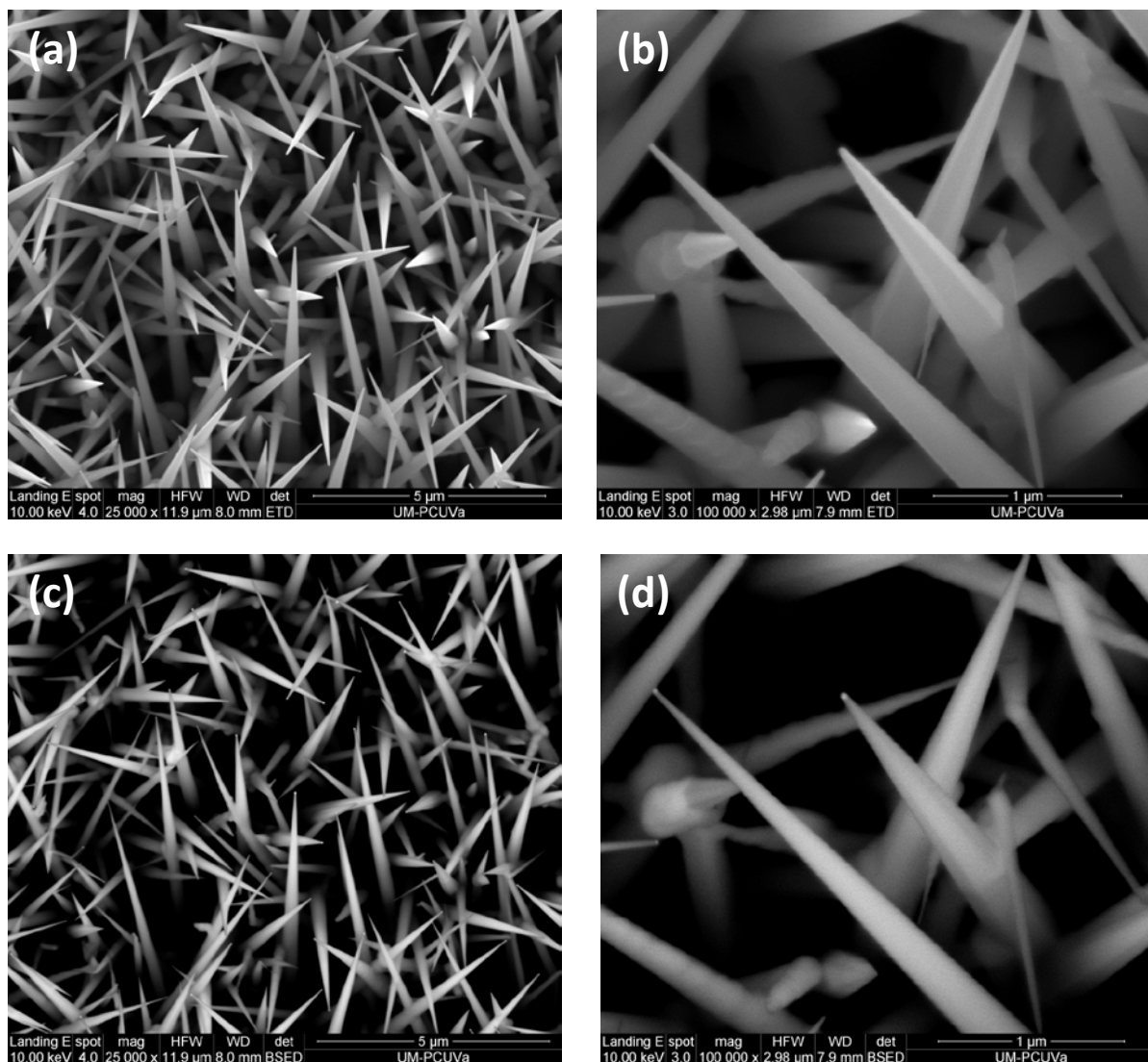


Figure 4. 22 : (a) et (b) images MEB en électrons secondaires ; (c) et (d) images MEB en électrons rétrodiffusés

La figure 4.23 montre les images MEBT des nanofils de Ge. En se basant sur le contraste des éléments chimiques contenus dans le nanofil, ce mode d'observation permet de distinguer les espèces. Les images MEBT montrent bien la présence de nanoparticules d'or sur la partie haute ainsi qu'à l'extrémité du nanofil (figure 4.23 – a et b). Ce qui montre qu'il existe une diffusion de l'or dans le nanofil durant ou juste après la croissance. Les figure 4.23 – c et d montrent deux images MET obtenues à haute résolution des nanofils caractérisés, elles montrent des plans atomiques parallèles correspondant aux atomes de Ge. Les taches noires correspondent aux nanoparticules d'or sont associées à une orientation différente (figure 23 – b). La présence de l'or sur les parois de la partie supérieure des nanofils a été rapporté par MI

den Hertog et al. [49] et aussi par T. Kawashima [50]. Ceci est expliqué par la migration de l'or durant la descente en température après la croissance.

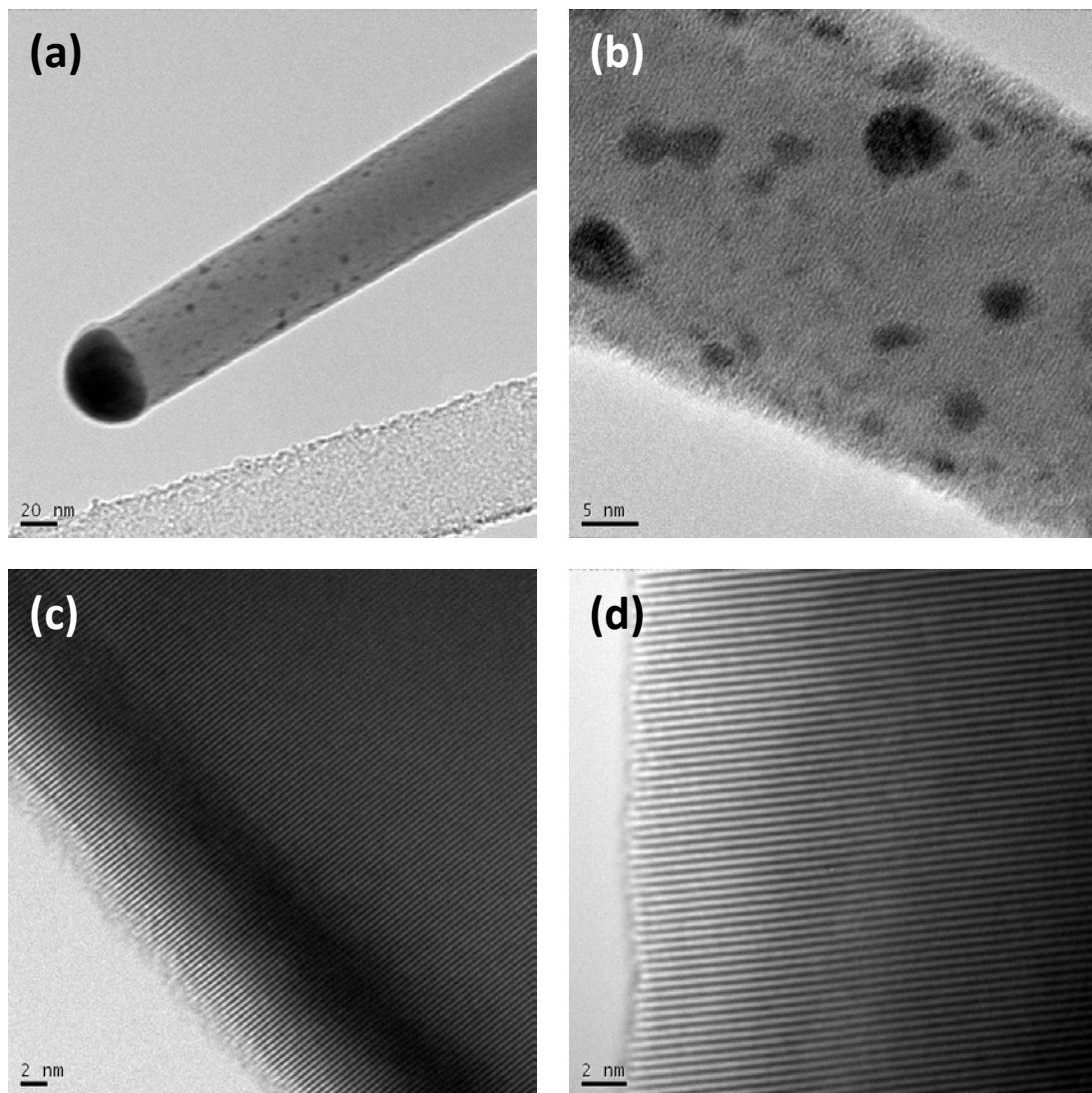


Figure 4. 23 : images MEBT de nanofils de Ge

Les mesures MET à haute résolution sur plusieurs nanofils de Ge montrent que ces derniers possèdent une structure monocristalline entourée avec une couche amorphe très fine d'oxyde (épaisseur inférieure à 1nm). En utilisant les transformées de Fourier des micrographies MET à haute résolution et les diagrammes de diffractions des électrons, nous avons déterminé que la direction de croissance des nanofils mesurés est la direction $\langle 110 \rangle$ (le Ge étant une structure cubique). Jusqu'à présent, seulement deux directions de croissance des nanofils de Ge, synthétisés sur un substrat de Si, ont été rapportées. La majorité des publications montrent que la direction de croissance des nanofils de Ge est $\langle 110 \rangle$ [25, 137,

161-164], d'autres publications montrent que la direction de croissance de nanofils de Ge est la direction $\langle 111 \rangle$ [31, 164].

En plus, quelques nanofils présentent des défauts de croissance planaire, avec des plans (011) et (101) comme le montre la figure 4.24.

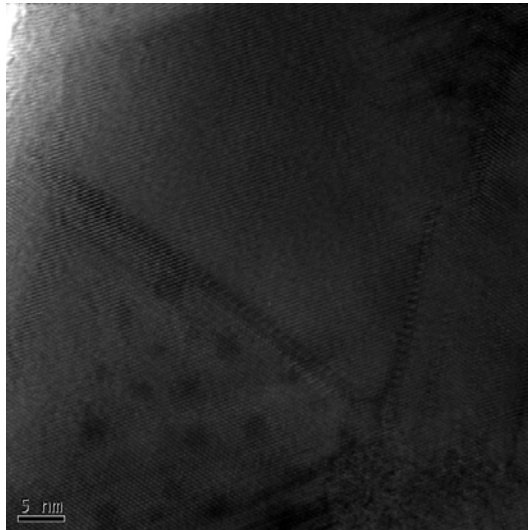


Figure 4. 24 : Images MEBT d'un nanofil de Ge

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus sur la croissance des nanofils de Si et Ge par le mécanisme VLS dans un réacteur LPCVD. Nous avons utilisé l'or comme catalyseur et le SiH₄ ou le GeH₄ comme gaz précurseur. Ces nanofils sont caractérisés morphologiquement par MEB, chimiquement par nano-SIMS et structuralement par MET.

Dans le cas des nanofils de Si, la caractérisation par MEB a montré leurs formes cylindriques « décorés » avec la pointe d'or cylindrique à l'extrémité. Le nano-SIMS nous a permis de caractériser les différents éléments chimiques constituant ces nanofils. Les mesures MET faites sur ces nanofils ont montré leur structure monocristalline avec une direction de croissance $\langle 111 \rangle$. Ces nanofils sont entourés par une couche amorphe d'oxyde d'épaisseur moyenne de 2.5 nm.

Dans le cas des nanofils de Ge, nous avons présenté une étude complète sur leur croissance, en fonction de plusieurs paramètres afin de maîtriser et contrôler leur croissance. Une étude de la cinétique de croissance des nanofils synthétisés est discutée à partir de modèles connus (modèle Gibbs-Thomson et Loi de Henry).

L'analyse par microscopie électronique révèle que ces nanofils ont une structure monocristalline avec des plans atomiques parallèles et équidistants. La direction de croissance des nanofils est $\langle 110 \rangle$.

Le chapitre suivant (chapitre 5) abordera en détail la caractérisation de ces nanofils Si et Ge par spectroscopie micro-Raman.

Chapitre 5
Caractérisation des nanofils semi-conducteurs
de silicium et de germanium par spectroscopie
micro-Raman

5. Caractérisation des nanofils semi-conducteurs de silicium et de germanium par spectroscopie micro-Raman

5.1. Intérêt de la spectroscopie micro-Raman

5.1.1. Composition atomique locale :

Un spectre Raman est une empreinte des liaisons présentes dans l'échantillon [165]. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour déterminer la composition du matériau grâce à la position des raies visibles sur le spectre, la qualité et la structure cristalline grâce à la largeur à mi-hauteur, et permet d'obtenir des informations physiques sur l'état de contrainte mécanique et les gradients thermiques avec une résolution spatiale de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. La figure 5.1 présente un exemple des spectres Raman d'une couche d'alliage SiGe sur un substrat de Si avec plusieurs concentrations de Ge [166]. Les résultats Raman montrent trois modes à trois fréquences qui dépendent de la composition de l'échantillon.

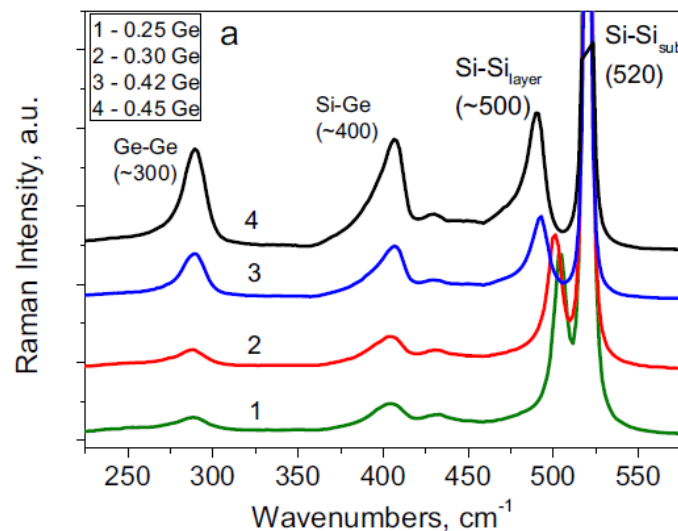


Figure 5. 1 : Spectres Raman d'une couche d'alliage SiGe sur un substrat de Si, avec plusieurs concentrations de Ge [166]

5.1.2. Structure cristallographique :

Les spectres Raman des modes de vibration sont également sensibles à la fois au degré d'ordre cristallographique (état cristallin / état amorphe par exemple) et à la nature de la phase cristallographique qui diffuse (dans le cas de possibilité de phases polytypes par exemple). A titre d'exemple, on peut citer les résultats illustrés sur la fig. 5.2 qui montrent comment la structure locale d'agrégats ou de nanofils de Si affecte le mode Raman autour de $520\ \text{cm}^{-1}$.

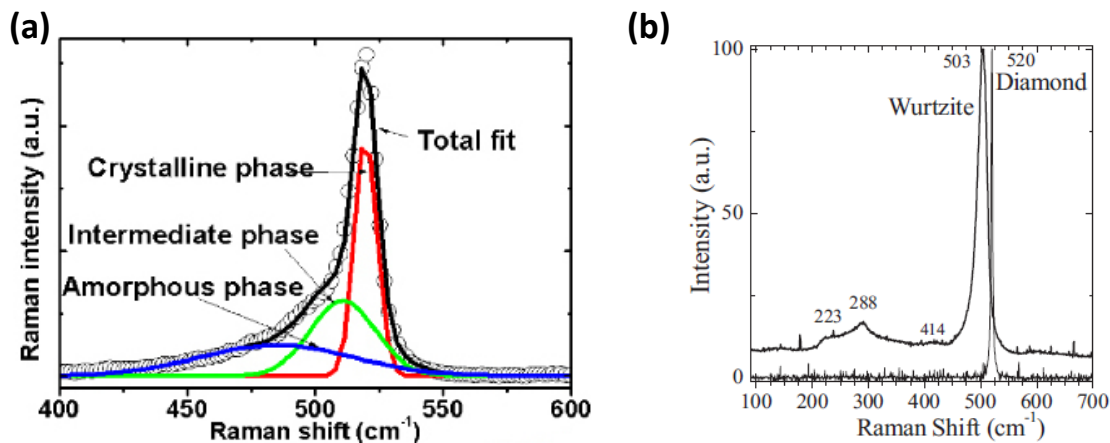


Figure 5. 2 : Spectres Raman montrant le pic de Si et les différentes phases le constituant. [167, 168]

Dans le cas des nanofils de Si, le spectre Raman présente un pic principal situé à 520 cm^{-1} . La présence d'un pic supplémentaire à environ 500 cm^{-1} peut être observée [168-170]. L'existence de ce pic a été expliquée par la présence des phases hexagonales « wurtzite » dans les nanofils (figure 5.2 – b). Cette sensibilité à la structure cristallographique peut également être exploitée pour imager des variations le long d'un nano-objet. Ceci est illustré sur la figure 5.3.

Les spectres Raman en trois points différents le long d'un seul nanofil de Si avec deux lasers 647 et 482 nm sont présentés sur la figure 5.3 [171]. Une caractéristique amorphe correspondant au pic (470 cm^{-1}) est visible en même temps que le pic principal correspondant à la phase cristalline de Si (520 cm^{-1}).

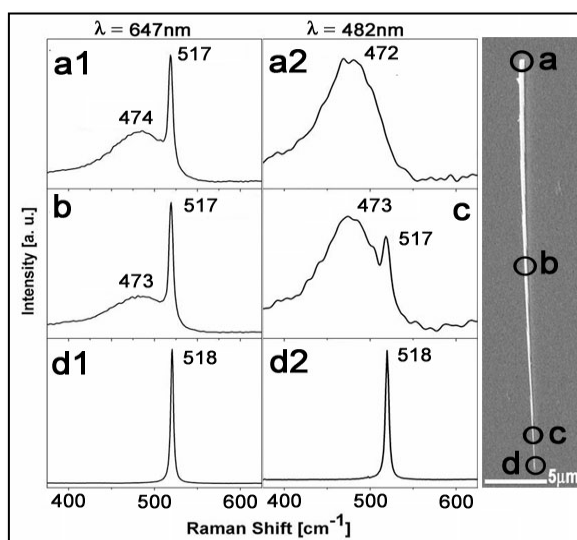


Figure 5. 3: spectres Raman des trois points différents le long d'un seul nanofil avec deux lasers 647 et 482 nm. [171]

Dans le tableau 5.1, nous avons tenté de faire une synthèse des différentes positions relevées pour le mode optique du Si, en les associant à différents états cristallographiques.

Structure de Si	Position du pic (cm^{-1})	Références
Diamant (cubique à face centrées)	520	[167, 172]
amorphe	470 - 480	[167, 171, 172]
Phase intermédiaire	510	[167]
Hexagonale « wurtzite »	500 – 506	[168-170, 173]

Tableau 5. 1 : Position du pic de Si en fonction de la structure

De la même façon, le Ge cristallin montre un mode optique unique et étroit vers 300 cm^{-1} , alors que le Ge amorphe présente un spectre plus large situé à 285 cm^{-1} comme le montre la figure 5.4 [151, 174].

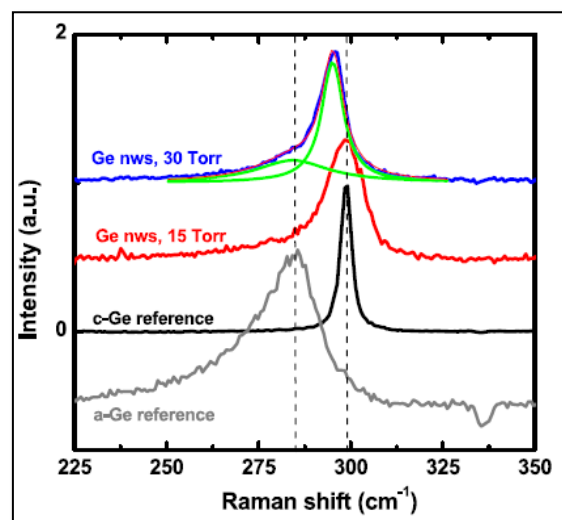


Figure 5. 4: Spectres Raman normalisés de nanofils de Ge synthétisés ; rouge à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et 15 Torr, bleu: à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et 30 Torr. Les lignes vertes sont les résultats des fits, en noir, des spectres Raman d'un échantillon référence cristalline de Ge et en gris, un échantillon référence amorphe de Ge. [151]

Sur la figure 5.4 sont présentés également les modes Raman observés sur deux nanofils de Ge élaborés dans des conditions de pression différentes dans le réacteur de dépôt. La spectroscopie Raman permet dans cet exemple d'étudier avec précision la dépendance de la structure obtenue par rapport aux conditions de dépôt. En particulier, il est observé sur le nanofil déposé à 30 Torr deux contributions, l'une est associée au Ge cristallin dans sa phase

normale (CFC), l'autre à une composante amorphe dont on peut supposer qu'elle entoure la phase cristalline [151].

5.1.3. Confinement des modes de phonons

Dans une géométrie confinée, les phonons ne peuvent pas se propager librement dans toutes les directions de l'espace. Il a été montré que ceci peut se traduire par un élargissement des raies Raman associées aux phonons, du moins si le confinement est suffisamment fort [175-182].

A titre d'exemple de ce phénomène, nous présentons les résultats de calculs d'Adu et al. [175]. Les effets du confinement se traduisent par un élargissement asymétrique et un décalage vers les faibles longueurs d'onde au fur et à mesure de la diminution de diamètre des nanofils (figure 5.5 – a). D'autres résultats expérimentaux sur les spectres Raman des nanofils de Si montrent que l'effet de confinement devient plus marqué lorsque les diamètres des nanofils sont inférieurs à 22 nm [183, 184]. Dans le cas de nanofils de Ge (diamètre 10 nm), la figure 5.5 – b montre l'effet du confinement de phonons qui se traduit par un décalage et un élargissement du spectre par rapport à celui d'une référence monocristalline de Ge. [185]

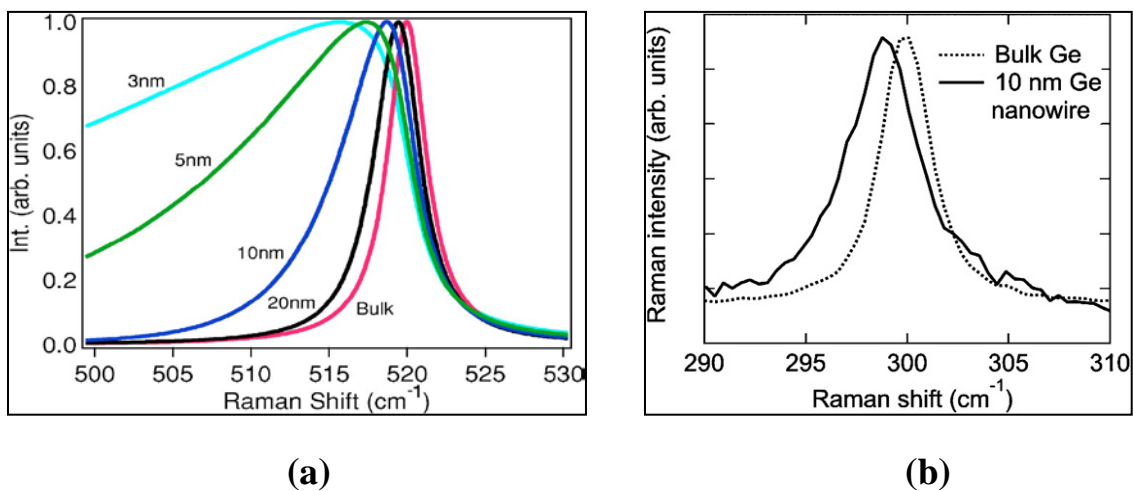


Figure 5. 5 : (a) Formes de raies Raman calculées pour différents diamètres de nanofils de Si [175] ; (b) Spectre Raman d'un échantillon de nanofils de Ge. La ligne continue montre le spectre Raman de nanofils (diamètre = 10 nm). La ligne en pointillé: spectre Raman d'une référence monocristalline de Ge. Les spectres sont obtenus avec une excitation laser 633 nm avec une puissance inférieure à 1 mW. [185]

5.1.4. Résonances de mode Raman

Au-delà du modèle classique de la diffusion Raman que nous ne développons pas dans ce chapitre, dans le cas des matériaux semi-conducteurs peuvent se produire ce que l'on appelle des résonances. Ces résonances se produisent quand une des longueurs d'ondes caractéristiques de la diffusion Raman (soit la longueur d'onde excitatrice, soit une des longueurs d'onde diffusées Stokes ou anti-Stokes) est en résonance avec une excitation élémentaire du matériau. Il peut s'agir d'excitations électroniques (longueur d'onde en coïncidence avec une différence entre états électroniques), ou d'excitation de modes optiques dans le cas où le confinement (dans une géométrie nanofils par exemple) conduit à prendre en compte l'existence de modes optiques confinés spatialement soit pour la longueur d'onde excitatrice, soit pour les longueurs d'onde diffusées. Le premier type d'interaction conduit à des comportements « anormaux » de l'intensité des modes Raman pour certaines longueurs d'onde excitatrices, observés aussi bien dans les matériaux « bulk » qu'en géométrie agrégat ou nanofil. Le second type d'interaction est plus spécifique des géométries nanofils, nous y reviendrons dans la suite. La figure 5.6 – a montre les effets de résonances qui peuvent être observé selon la longueur d'onde d'excitation [186]. Les auteurs traduisent cela par des variations de la fréquence Raman et de la largeur à mi-hauteur comme le montre la figure 5.6 – b.

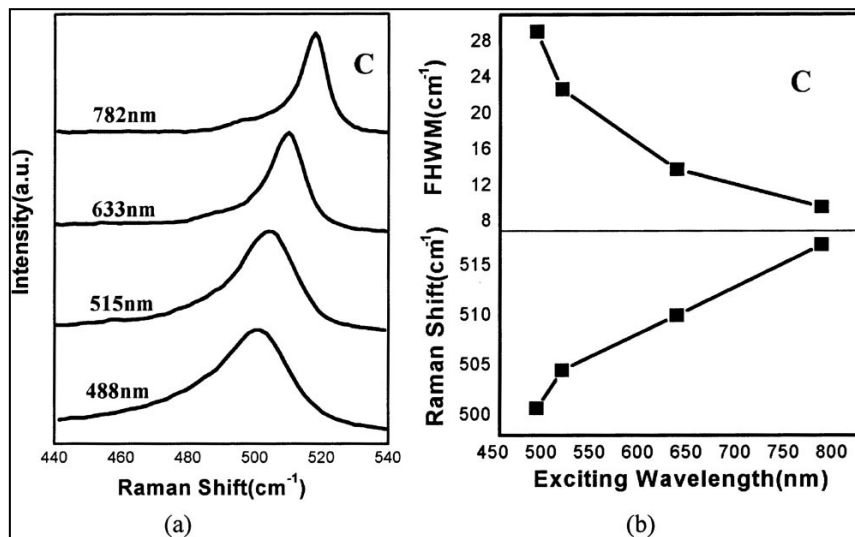


Figure 5. 6 : (a) spectres Raman d'un nanofil de Si en fonction de la longueur d'onde d'excitation ; (b) variations de la fréquence Raman et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde. [186]

5.2. Protocole de mesures mis en place

5.2.1. Effet de la longueur d'onde d'excitation et de la polarisation

Le choix de la longueur d'onde d'excitation est très important, car la profondeur de pénétration et le volume excité sont fortement liés à la longueur d'onde utilisée. Mais ce choix est important également comme nous venons de l'évoquer par rapport à l'existence de résonances éventuelles ! Une faible longueur d'onde, associée à une forte absorption (tableau 5.2) peut être un bon choix par exemple si l'on veut caractériser une couche mince.. Le tableau 5.2 donne quelques valeurs de profondeur de pénétration dans le Si et le Ge [187].

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Profondeur de pénétration dans Si (nm)	Profondeur de pénétration dans Ge (nm)
633	3000	90
514	762	19.2
488	569	19
457	313	18.7
325	~ 10	15
244	~ 1	-

Tableau 5. 2 : Profondeur de pénétration dans le Si et le Ge en fonction de la longueur d'onde d'excitation [187].

Les caractérisations Raman de nos échantillons nanofils ont été réalisées sur la plateforme Raman de l'Université de Rennes 1, sur un spectromètre micro-Raman confocal HR 800 (Horiba – Jobin Yvon), avec une longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 633$ nm) et un réseau comportant 1800 traits/mm. Cet instrument permet de travailler en micro-Raman et d'étudier par exemple des nanofils individuels. Quelques mesures complémentaires ont été faites sur un spectromètre micro-Raman confocal « Renishaw » équipé des deux longueurs d'onde (633 nm et 514 nm) à l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes).

Les effets de la longueur d'onde et de la polarisation ont été étudiés sur des nanofils de Ge. Dans cette étude, les mesures Raman ont été effectuées en utilisant une faible puissance laser ($P = 0.08 \text{ mW}$) sur la même zone d'un nanofil. Pour une polarisation parallèle, le nanofil sera aligné suivant l'axe de polarisation du laser utilisé. Pour une polarisation orthogonale, le nanofil est orienté perpendiculairement à l'axe linéaire de polarisation du laser. La figure 5.7 montre les effets de la polarisation sur les mesures Raman brutes en utilisant les deux longueurs d'onde. La figure 5.7 montre les résultats obtenus avec un laser rouge hélium-néon ($\lambda = 633 \text{ nm}$) (figure 5.7 – a) et avec un laser vert argon ($\lambda = 514 \text{ nm}$) (figure 5.7 – b).

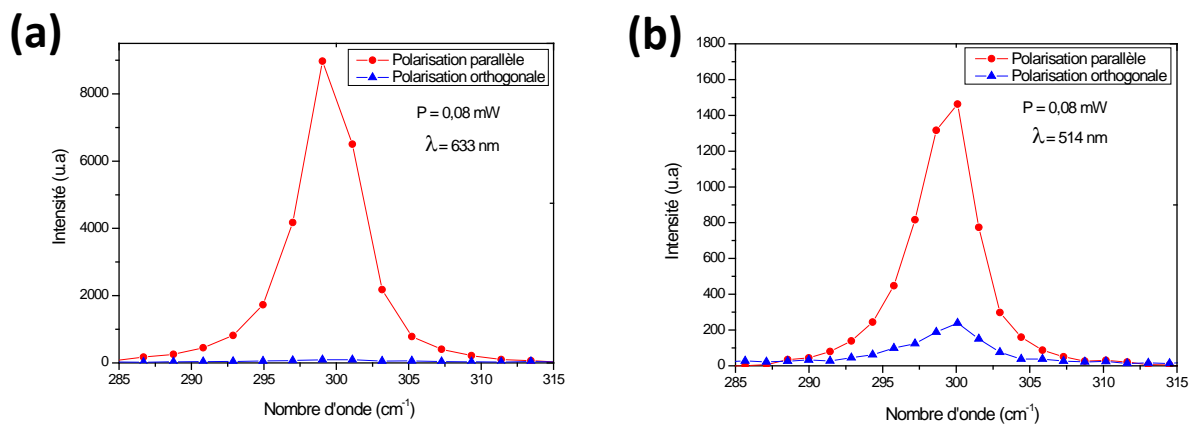


Figure 5.7 : spectres Raman bruts montrant l'effet de la polarisation (parallèle et orthogonale) en utilisant deux longueurs d'ondes différentes : (a) $\lambda = 633 \text{ nm}$ et (b) $\lambda = 514 \text{ nm}$

Les mesures Raman effectuées en utilisant les deux lasers montrent que la polarisation joue un rôle essentiel. Les nanofils doivent être orientés selon l'axe de polarisation du laser utilisé (figure 5.7 – a et b). Pour les deux longueurs d'ondes 633 nm et 514 nm, le rapport $\frac{I_{Pol.parallèle}}{I_{Pol.orthogonale}}$ est respectivement de l'ordre de 92 et 6.

Donc pour avoir le maximum d'intensité, les spectres Raman présentés ci-après ont été obtenus en privilégiant une longueur d'onde d'excitation de 633 nm et, quand elle était possible, une configuration pour laquelle la polarisation du faisceau laser est parallèle à l'axe principal du nanofil.

5.2.2. Réglage de la densité de puissance optique du laser d'excitation

La taille du spot laser φ est principalement définie par la longueur d'onde laser (λ) et l'objectif de microscope utilisé. Limité par la diffraction, le diamètre du spot φ est estimé à partir de l'équation suivante (équation 5.1) :

$$\text{Equation 5.1:} \quad \varphi = 1.22 \times \frac{\lambda}{NA} = 1.22 \times \frac{632.818 \text{ nm}}{0.8} = 0.97 \mu\text{m}$$

NA est l'ouverture numérique de l'objectif utilisé (Olympus x100 VLWD – NA = 0.8). En ce qui concerne la résolution axiale du micro-Raman confocal, elle est de l'ordre de 1 µm à 633 nm pour l'objectif x100 utilisé.

Afin de contrôler la puissance laser au niveau de l'échantillon dans le but de limiter les effets d'échauffement au point de focalisation, nous avons utilisé des filtres de densité optique différente. La puissance P_{sortie} après un filtre de densité OD (*Optical Density*) est donnée par l'équation $P_{\text{sortie}} = \frac{P_{\text{source}}}{10^{\text{OD}}}$, où P_{source} est la puissance laser avant le filtre ($P_{\text{source}} \sim 8 \text{ mW}$). Notre spectromètre micro-Raman dispose des filtres suivants : OD = 0, 0.6, 1, 2, 3 et 4. Le tableau 5.3 résume la densité de la puissance laser correspondante à chaque filtre OD.

Filtre OD	Puissance laser (mW)	Densité (mW/µm ²)
0	8	10.9
0.3	4	5.5
0.6	2	2.8
1	0.8	1.1
2	0.08	0.1
3	0.008	0.01
4	0.0008	0.001

Tableau 5.3 : Puissance et densité de la puissance laser pour chaque filtre OD.

- **Cas des nanofils de Si**

Dans le cas d'un échantillon de nanofils de Si, nous avons étudié en particulier l'effet de la puissance laser. Ces mesures ont été effectuées pour des puissances laser variant entre 0.008 mW et 4 mW. Notons que pour la dernière mesure (puissance de 4 mW), le nanofil caractérisé a fondu en quelques secondes. Le spectre alors obtenu n'est plus caractéristique du nanofil étudié. La figure 5.8 – a montre l'influence de la puissance du laser incident sur les

spectres Raman d'un nanofil par rapport à une référence monocristalline de Si (100). La figure 5.8 – b montre les intensités normalisées en fonction du nombre d'onde.

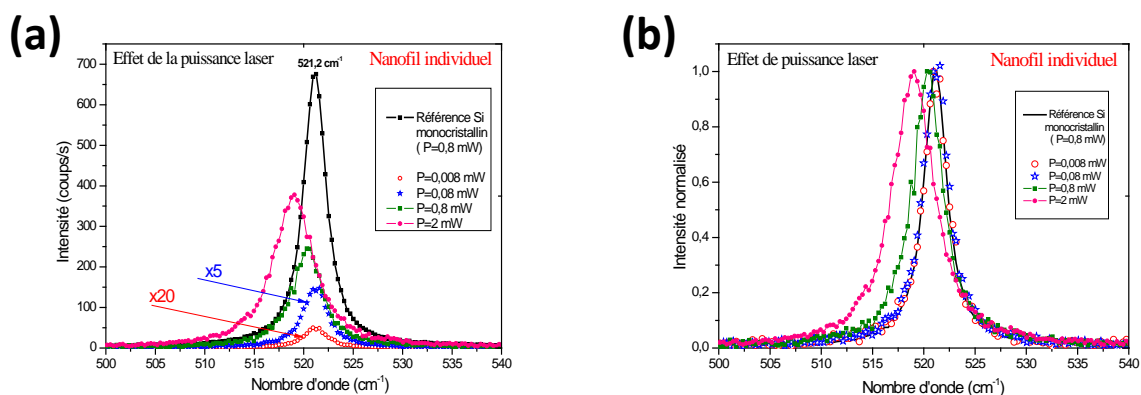


Figure 5.8 : (a) et (b) Spectres Raman d'un nanofil de Si en fonction de la puissance laser, les spectres représentent respectivement les résultats bruts et normalisés des intensités par rapport à une référence monocristalline de Si

Le tableau 5.4 permet de noter que pour des faibles puissances incidentes (0.08 mW et 0.008 mW), il n'y a pas d'effet d'échauffement sur les spectres (pas de shift en fréquence, pas d'élargissement), par contre nous observons un décalage en fréquence (de - 0.9 à - 1.5 cm^{-1}) avec un élargissement (de 0.9 à 1.7 cm^{-1}) pour les puissances incidentes supérieures (0.8 mW et 2 mW).

Puissance du laser incident (mW)	Décalage de la fréquence (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
Référence (P = 8)	0	2.7
0.008	0	2.8
0.08	0.1	2.9
0.8	- 0.9	3.6
2	-1.5	4.4

Tableau 5.4 : Décalage de la fréquence Raman d'un nanofil par rapport à une référence cristalline et largeur à mi-hauteur de la raie Raman d'un nanofil de Si en fonction de la puissance laser.

Ceci nous montre que le spectre Raman d'un nanofil de Si est sensible aux effets de chauffage induit par le laser qui peut se traduire par des élargissements et des décalages des spectres Raman par rapport à une référence monocristalline. Donc pour limiter les effets

d'échauffement sur les spectres Raman des nanofils de Si, nous utiliserons des faibles puissances (0.08 mW et 0.008 mW) pour les prochaines mesures Raman.

- **Cas des nanofils de Ge**

De la même façon, nous présentons l'influence de la puissance du laser sur le spectre Raman d'un échantillon de nanofils de Ge. Pour cette étude, l'échantillon a été placé à plat pour que le faisceau laser tombe perpendiculairement à sa surface. Les figures 5.9 – a et b, montrent respectivement l'évolution du spectre Raman (résultats bruts et normalisés) de nanofils de Ge par rapport à une référence monocristalline de Ge (001).

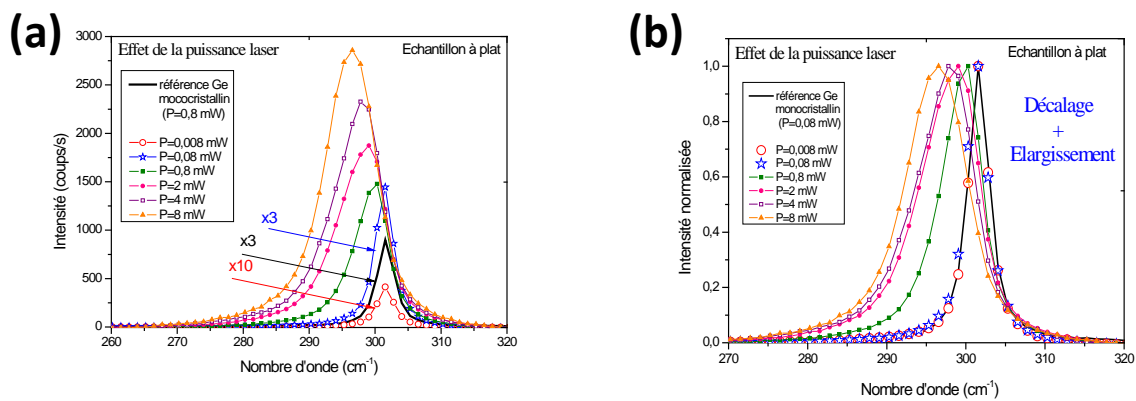


Figure 5.9 : (a) et (b) spectres Raman en fonction de la puissance du laser sur l'ensemble des nanofils respectivement avec des résultats bruts et normalisés.

Le tableau 5.5 présente les décalages de fréquence et les élargissements des spectres Raman des nanofils de Ge en fonction de la puissance laser par rapport une référence monocristalline de Ge (001).

Puissance du laser incident (mW)	Décalage de la fréquence (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)
Référence (P = 0.08)	0	3
0.008	0	3
0.08	- 0.2	3.3
0.8	- 2.1	5.8
2	- 3.6	7.9
4	- 4.1	8.1
8	- 5.4	8.3

Tableau 5. 5 : Décalage de la fréquence par rapport à une référence cristalline et largeur à mi-hauteur des spectres Raman des nanofils de Ge en fonction de la puissance laser.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet sur le spectre Raman en utilisant les faibles puissances laser (0.08 mW et 0.008 mW). Par contre, nous observons un décalage (de - 2.1 à - 5.4 cm^{-1}), et un élargissement (de 2.8 cm^{-1} à 5.3 cm^{-1}) pour les puissances incidentes supérieures (0.8 mW, 2 mW, 4 mW et 8 mW).

Pour l'ensemble des mesures suivantes effectuées à 633 nm sur les nanofils de Ge, la configuration puissance laser retenue est 0.08 mW afin d'éviter tout risque d'échauffement.

5.2.3. Traitement numérique des spectres Raman et images spectroscopiques

Pour ajuster les profils expérimentaux de raies Raman, nous avons utilisé le logiciel « LabSpec » (Horiba / Jobin-Yvon). La structure de raie retenue pour ces traitements est une combinaison de raies Gaussiennes et Lorentziennes du type : $F = gG + (1-g)L$

Avec G et L respectivement une fonction Gaussienne et Lorentzienne et g le facteur Gaussien.

Les figures 5.10 – a et b respectivement montrent un exemple d'ajustement obtenu sur les spectres Raman des références monocristallines de Si et Ge. La ligne verte représente la ligne de base. Ces figures montrent un bon accord entre les spectres expérimentaux et les affinements réalisés.

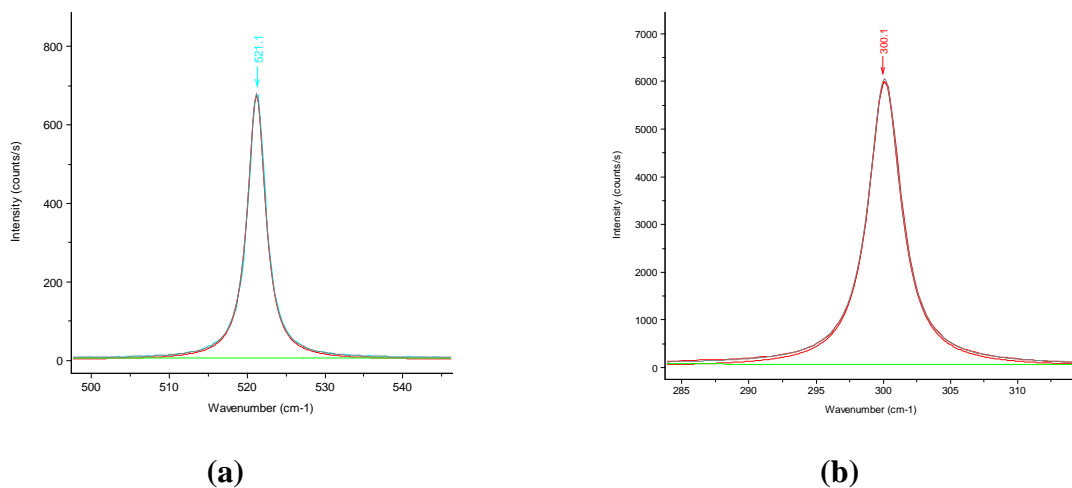


Figure 5. 10 : Spectres Raman montrant les lissages utilisés pour des références monocristallines : (a) de Si et (b) de Ge.

5.3. Caractérisation des nanofils sur leur substrat de croissance

5.3.1. Cas des nanofils de Si

Dans ce paragraphe, nous présenterons une caractérisation de nanofils de Si synthétisés sur un substrat SiO₂/Si, avec un diamètre variant entre une dizaine jusqu'à une centaine de nm et une longueur moyenne de 20 μm (chapitre 4 – paragraphe 4.2.).

Nous avons placé l'échantillon sur la tranche en utilisant un support spécifique, afin de caractériser seulement le domaine des nanofils. La figure 5.11 – a montre une image optique de l'échantillon de cette configuration. Un profil d'intensité a été mesuré selon l'épaisseur de la forêt des nanofils (du substrat vers les extrémités des nanofils) avec un pas de 0.2 μm comme le montre l'image suivante (figure 5.11 – a). Les mesures ont été faites en utilisant le filtre OD = 1 et l'objectif x100.

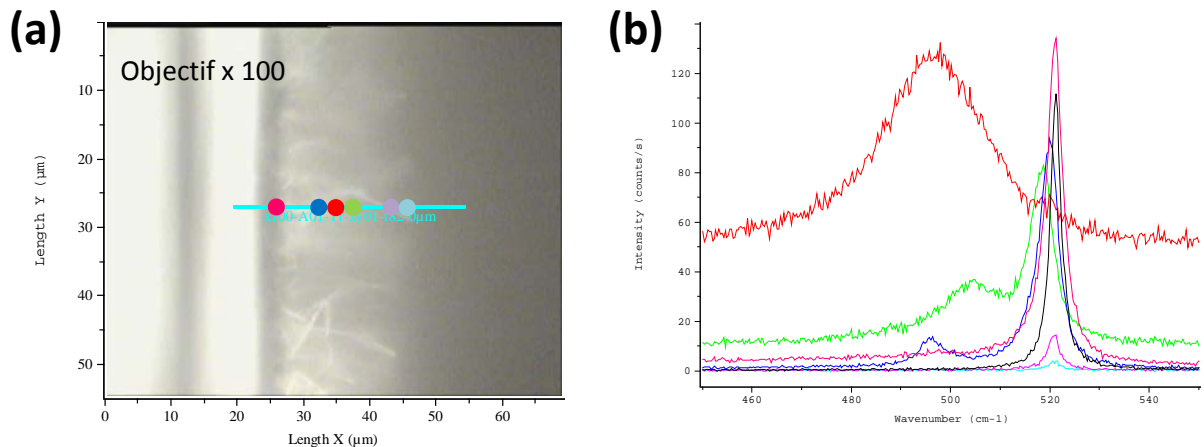


Figure 5.11 : (a) image optique de l'échantillon caractérisé, la ligne bleue présente la direction du profil obtenu selon l'épaisseur de la forêt des nanofils. (b) l'ensemble des spectres obtenus pour chaque point de focalisation selon le profil.

La figure 5.11 – b, montre six spectres obtenus sur différentes zones correspondant aux points de focalisation de la figure 5.11 – a (points en couleur). D'une part, le pic principal du Si cristallin est localisé vers 520 cm⁻¹ (spectre noir). Le décalage de cette signature avec parfois une forme asymétrique peut traduire des effets d'échauffement ou de confinement des phonons. D'autre part, il n'existe pas de signature « type amorphe pur » à 480 cm⁻¹, alors que des signatures ponctuelles localisées entre 495 cm⁻¹ et 501 cm⁻¹ peuvent être liées aux phases « cristallites » de taille inférieure à 10 nm ou « hexagonales » [168-170, 173, 188-190].

Cette mesure Raman confirme alors l'inhomogénéité de cet échantillon observée par MEB. C'est pourquoi nous allons par la suite travailler sur des nanofils individuels.

La figure 5.12 – a montre une image optique d'un nanofil de Si unique caractérisé. La figure 5.12 – b représente le spectre Raman de ce nanofil dans les conditions expérimentales définies précédemment comparé au spectre Raman du Si monocristallin « bulk ». Aucun décalage en fréquence et aucun élargissement ne sont observés, ce qui montre l'absence de confinement de phonons pour cet échantillon.

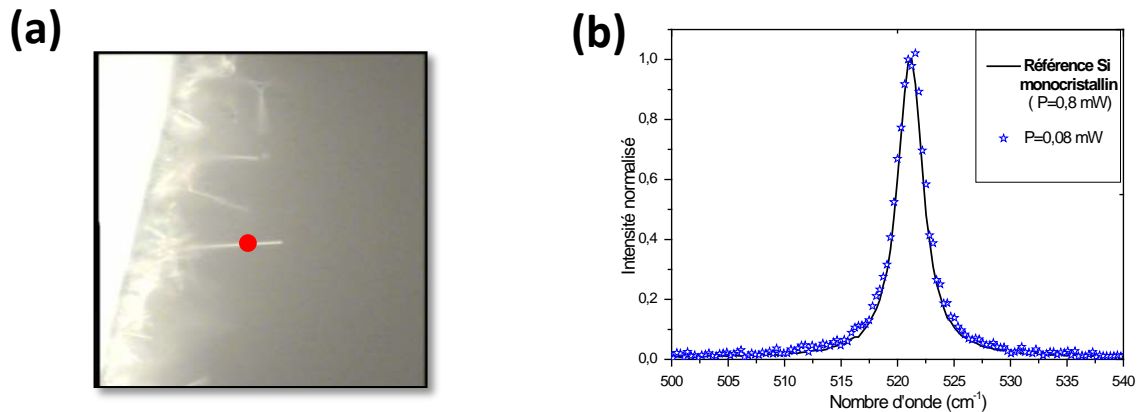


Figure 5. 12 : (a) image optique du nanofil de Si caractérisé. (b) spectre Raman du nanofil de Si

5.3.2. Cas des nanofils de Ge

Nous présenterons dans la suite les mesures Raman sur des nanofils de Ge de forme conique, synthétisés à 320 °C pour un temps de croissance de 8h (Chapitre 4 – paragraphe 4.3.5). La figure 5.13 – a montre une image optique d'un nanofil de Ge caractérisé. La figure 5.13 – b représente le spectre Raman du nanofil de Ge dans les conditions expérimentales définies précédemment comparé au spectre Raman du Ge monocristallin « bulk ». Aucun décalage en fréquence et aucun élargissement sont observés, ce qui montre l'absence de confinement de phonons pour cet échantillon.

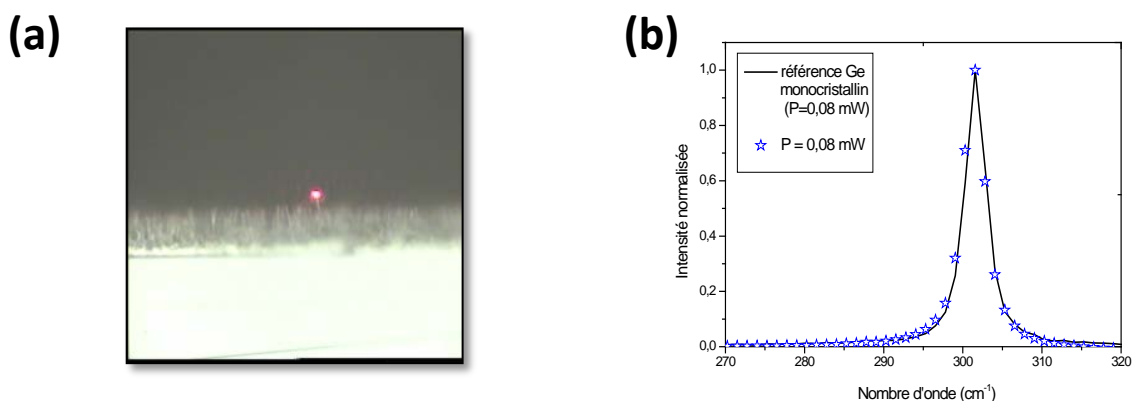


Figure 5. 13 : (a) image optique du nanofil de Ge caractérisé. (b) spectre Raman d'un seul nanofil de Ge

Pour les prochaines mesures Raman, nous avons utilisé une faible puissance ($P = 0.08$ mW) pour éviter les effets d'échauffement sur les spectres Raman.

5.4. Caractérisation des nanofils de Ge isolés transférés sur différents types de substrats

Dans ce paragraphe, nous présenterons tout d'abord les spectres d'un nanofil de Ge unique isolé déposé sur un substrat spécifique pour imagerie à forte contraste appelé « Surf slide » (nom commercial de : *Surface Enhanced Ellipsometric Contrast microscopy slides*) fabriqué par la société Nanolane [191]. Ces substrats augmentent le contraste des objets de taille nanométrique par rapport au substrat, ce qui permet de révéler des nanofils individuels par la spectroscopie micro-Raman comme montre la figure 5.14. La méthode de transfert des nanofils est discutée dans le chapitre 4 – paragraphe 4.3.8. Elle consiste à gratter directement l'échantillon avec les nanofils à répartir directement sur le substrat choisi « Surf slide ».



Figure 5. 14: image optique des nanofils de Ge isolés sur un substrat « Surf slide ».

La figure 5.15 montre une image MEB d'un nanofil isolé. Ce nanofil est de forme conique avec une longueur de 7.6 μm et un diamètre de base de 480 nm. La caractérisation MET de ces nanofils a montré leur structure monocristalline avec une direction de croissance (110) (chapitre 4 – paragraphe 4.3.8). L'avantage donné par la forme conique du nanofil est que pour chaque zone détectée le volume excité est différent.

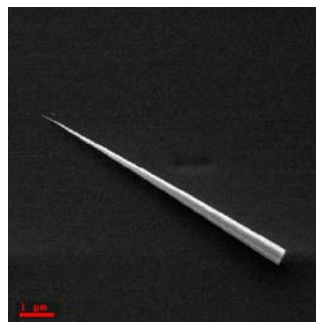


Figure 5. 15 : image MEB d'un nanofil de Ge isolé

5.4.1. Mesures en mode « point » sur un nanofil isolé

Dans un premier temps et dans les mêmes conditions d'excitation, nous avons mesuré le spectre Raman au centre de 4 nanofils de Ge isolés ainsi que le spectre Raman de notre référence. Nous comparons alors l'intensité moyenne des nanofils à celle du « bulk ». Nous observons que cette intensité moyenne est presque 2 fois plus élevée que celle de la référence (figure 5.16 – a). Ceci est un résultat remarquable car comme le montre le schéma 5.16 – b ci-dessous, il est important de signaler que le volume excité dans le cas d'un nanofil est beaucoup plus petit que celui dans le cas du « bulk ».

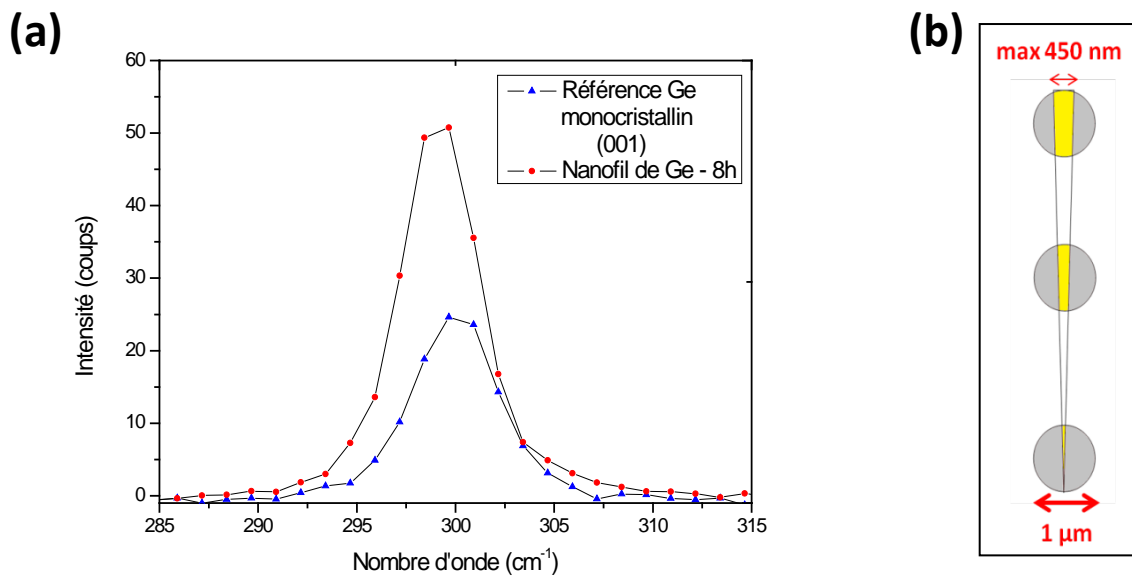


Figure 5. 16 : (a) comparaison entre l'intensité moyenne de 4 nanofils de Ge individuels déposés sur un substrat « Surf slide » et l'intensité d'une référence de Ge monocristallin (001) ; (b) schéma comparant la taille du spot laser dans le plan de focalisation par rapport à la taille du nanofil conique.

Afin de discuter ce résultat, il faut normaliser l'intensité de la ligne Raman par rapport au volume éclairé de la référence (I_{ref}) ou du nanofil (I_{NF}) par le faisceau laser. Dans le cas de la référence, le volume excité doit tenir compte tenu du diamètre du spot laser et de la profondeur d'excitation liée au coefficient d'absorption. Nous prendrons pour profondeur effective du volume qui contribue au signal Raman la valeur donnée par l'équation 5.2 :

$$\text{Equation 5.2} \quad L = \frac{-\log(0.1)}{2\alpha}$$

Avec α le coefficient d'absorption. Dans le cas du Ge, L est de l'ordre de 45 nm pour une longueur d'onde de 633 nm.

En considérant que le volume excité de la référence (V_{ref}) est de forme cylindrique, dans ce cas, il est donné par l'équation 5.3 :

$$\text{Equation 5.3} \quad V_{ref} = \pi \times \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \times L$$

Avec φ est le diamètre du spot laser (1 μm)

Dans le cas du nanofil conique, le calcul du volume excité est plus compliqué. Il faut calculer la moyenne du volume éclairé par le faisceau laser au niveau de chaque position spécifique le long du nanofil. Cela a été rapporté dans la littérature [192].

Dans notre cas, nous avons supposé que le volume éclairé du nanofil (V_{NF}) est sous forme d'un « croissant ». Dans ce cas, V_{NF} est donné par l'équation 5.4 :

$$\text{Equation 5.4} \quad V_{NF} = \pi \times r \times \varphi \times L$$

Avec r est le rayon du nanofil.

En prenant le rapport de l'intensité Raman normalisée du nanofil à celle de la référence, on obtient ce que l'on appelle le facteur du renforcement Raman RE (*Raman Enhancement*) donné par l'équation 5.5 :

$$\text{Equation 5.5} \quad RE = \frac{I_{NF}/V_{NF}}{I_{ref}/V_{ref}} = \frac{I_{NF}}{I_{ref}} \times \frac{\varphi}{4 \times r}$$

En supposant que $\varphi = 1000 \text{ nm}$:

$$\text{Equation 5.6} \quad RE = \frac{I_{NF}}{I_{ref}} \times \frac{250}{r}$$

Ces effets de renforcement peuvent être expliqués par les modes optiques (à la fois pour la longueur d'onde incidente et pour la longueur d'onde diffusée) apparaissant localement dans le nanofil selon le diamètre, la longueur d'onde d'excitation, la polarisation et la nature du substrat (sur lequel les nanofils sont transférés après la croissance). Ces effets sont prédits à partir de simulations théoriques [192].

Ensuite, nous avons ajusté le spectre Raman de l'ensemble Si (de substrat) et Ge (nanofil) (voir paragraphe 5.2.3) en ajoutant une ligne de base (ligne bleue sur la figure 5.17). De plus, nous avons considéré qu'une composante de Si du substrat est fixée à 302.8 cm^{-1} ; dans ce cas, le spectre Raman est celui du substrat (figure 5.17 – a). La figure 5.17 – b montre le spectre Raman obtenu près du nanofil ; dans ce cas le spectre Raman est celui de l'ensemble (Si du substrat et Ge du nanofil). La figure 5.17 – c montre le spectre Raman obtenu après centrage du spot laser au milieu du nanofil. Ces figures montrent un bon accord entre les spectres expérimentaux et les affinements réalisés. Pour la suite, nous utiliserons ces « fits » pour présenter les résultats des profils des intensités, des fréquences ou des largeurs à mi-hauteur des spectres Raman.

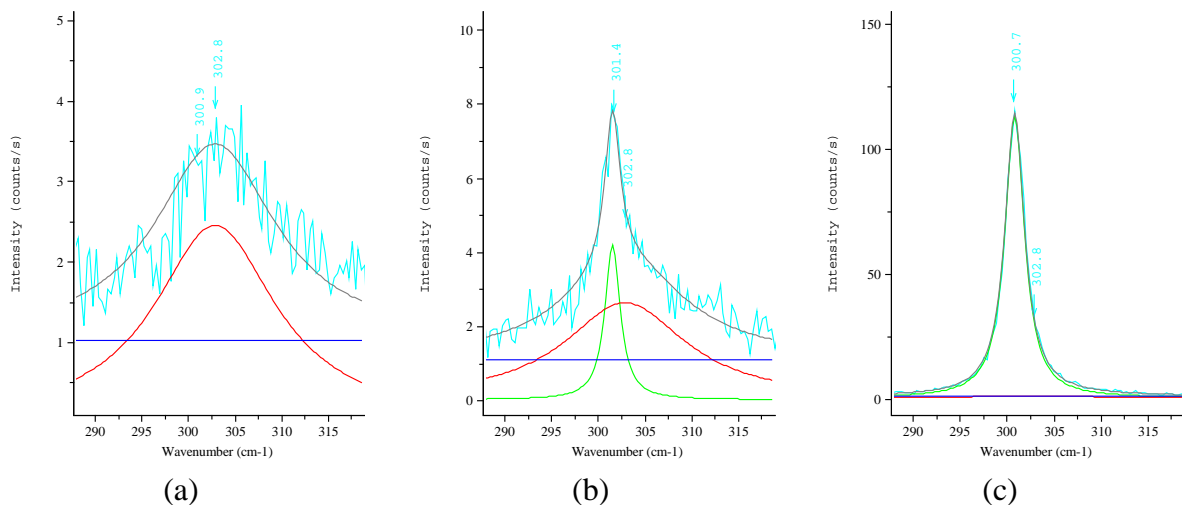


Figure 5.17 : Spectres Raman montrant les « fits » utilisés ; (a) le signal du substrat de Si, (b) le signal est celui de l'ensemble (substrat + nanofil), (c) signal du nanofil.

5.4.2. Mesures en mode « mapping » sur un nanofil isolé

Nous avons choisi un des nanofils de Ge conique sur le substrat « Surf slide », le support est tourné tel que le nanofil soit aligné suivant l'axe de polarisation du laser utilisé, comme le montre l'image optique (figure 5.18 – a). Puis le laser est positionné et centré au milieu du nanofil afin de créer un profil d'intensité de Ge le long de l'axe du nanofil. Nous avons fait une cartographie (X, Y) autour du nanofil (carré bleu de la figure 5.18 – a) avec un pas de

0.2 μm en utilisant un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$) ; Les figures 5.18 – b et c montrent respectivement les images « intensité Raman » et « fréquence Raman » obtenues à partir des ajustements de l'ensemble des spectres Raman.

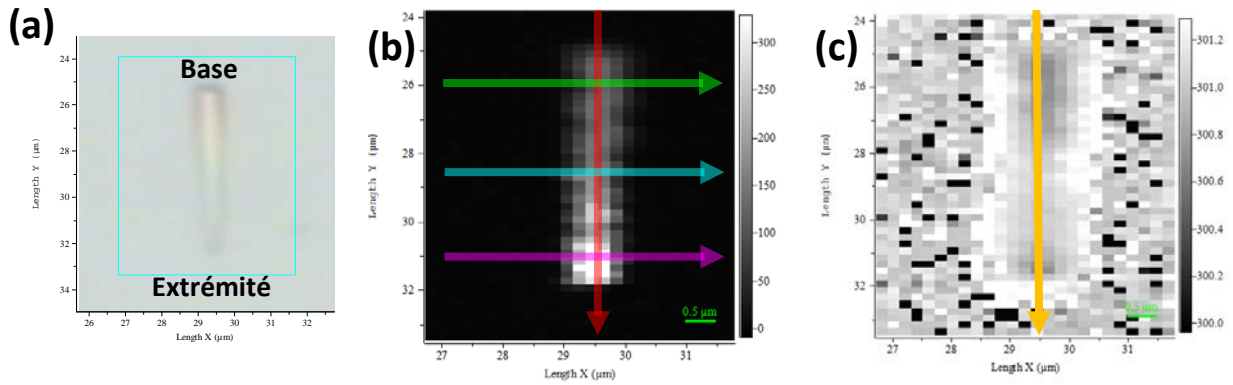


Figure 5.18 : (a) image optique du nanofil caractérisé sur un substrat « surf slide » ; (b) et (c) respectivement des images Raman « amplitude » et « fréquence » du nanofil caractérisé.

Dans un premier temps, nous avons étudié le profil horizontal (perpendiculairement au nanofil) de l'intensité pour trois points différents comme le montre la figure 5.19 – b. Le profil vert correspond à une zone près de la base du nanofil, le profil bleu correspond au milieu du nanofil et le profil violet à une zone près de la pointe du nanofil. Les figures 5.19 – a, b et c montrent respectivement les profils obtenus ainsi que les résultats des « fits » correspondants

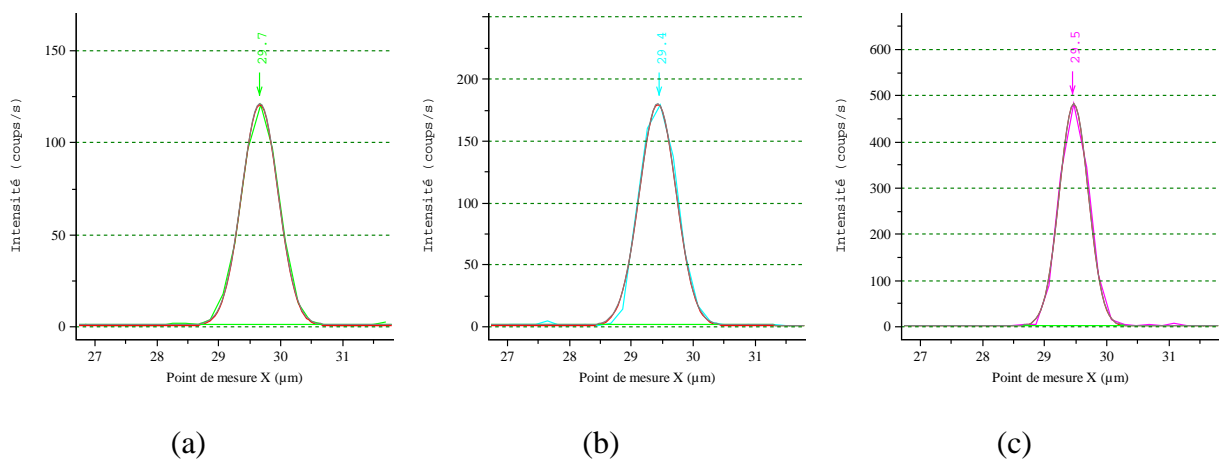


Figure 5.19 : Résultats des profils horizontaux selon la largeur du nanofil : (a) vert près de la base, (b) bleu au milieu, (c) violet près de la pointe.

Le tableau suivant (tableau 5.6) résume les résultats obtenus pour chacun des profils : maximum d'intensité Raman observé le long du profil, position du maximum de signal Raman et largeur à mi-hauteur.

Profil horizontal	Intensité Raman (u.a)	Position du pic (μm)	Largeur à mi-hauteur (μm)
Près de la base (spectre vert)	121	29.7	0.59
Milieu du nanofil (spectre bleu)	179	29.4	0.59
Près de l'extrémité (spectre violet)	481	29.5	0.47

Tableau 5. 6 : résultats des profils horizontaux selon la largeur du nanofil dans trois zones différentes

Nous constatons que l'intensité Raman sur le même nanofil augmente lorsque le diamètre du nanofil diminue et la position de pic change légèrement. La largeur à mi-hauteur (W) reste la même au milieu et près de la base ($0.59 \mu\text{m}$) alors qu'une valeur plus faible est observée vers la pointe du nanofil ($0.47 \mu\text{m}$) Ce résultat ne permet pas d'estimer les diamètres locaux du nanofil car la résolution latérale du microscope confocal est trop importante.

Nous avons également étudié le profil vertical d'intensité au centre du nanofil tel que représenté dans la figure 5.18 – b (profil rouge). Ce profil est présenté dans la figure 5.20. Nous y indiquons également (trait horizontal bleu) l'intensité Raman de notre référence monocristalline Ge(001). Les marques verticales indiquent les limites (base et pointe) du nanofil. Le diamètre de la base et la longueur du nanofil ont été obtenus à partir des images MEB; ainsi, en considérant que le nanofil est un cône régulier, une estimation locale du diamètre a été représentée par une échelle horizontale située dans la partie supérieure de la figure 5.20. Cela permet de lier point de mesure sur le nanofil et diamètre local du nanofil.

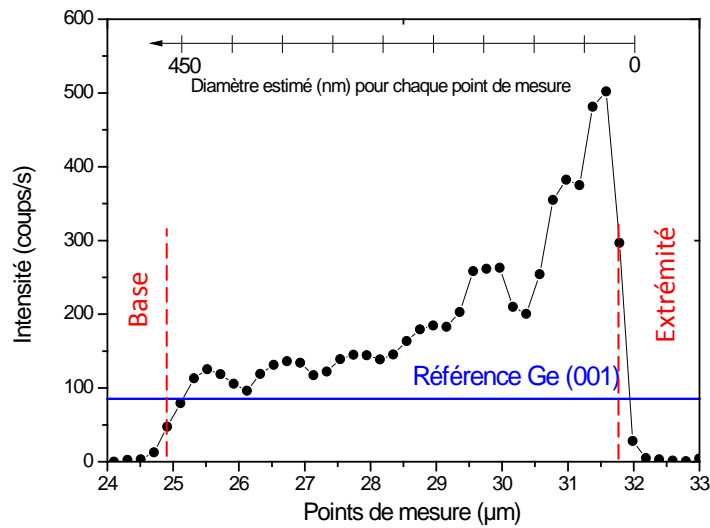


Figure 5. 20 : Profil vertical de l'intensité Raman obtenue le long du nanofil. La ligne bleue correspond à l'intensité Raman obtenue sur notre référence monocristalline de Ge(001).

D'après la figure 5.20, trois observations principales sont à noter :

- L'intensité mesurée sur le nanofil (en tous points) est supérieure à celle de la référence monocristalline Ge (001).
- Une augmentation du signal de la base vers la pointe.
- Des oscillations pseudopériodiques (période $\sim 1\mu\text{m}$) apparaissent dans le profil d'intensité.

De la même façon, à partir de l' « image fréquence » figure 5.18 – c, nous avons extrait le profil vertical le long de l'axe du nanofil (flèche jaune). Ce profil est présenté sur la figure suivante (figure 5.21). Dans le domaine correspondant à la présence du nanofil, aucune anomalie particulière n'est observée et la variation maximale est de 0.4 cm^{-1} .

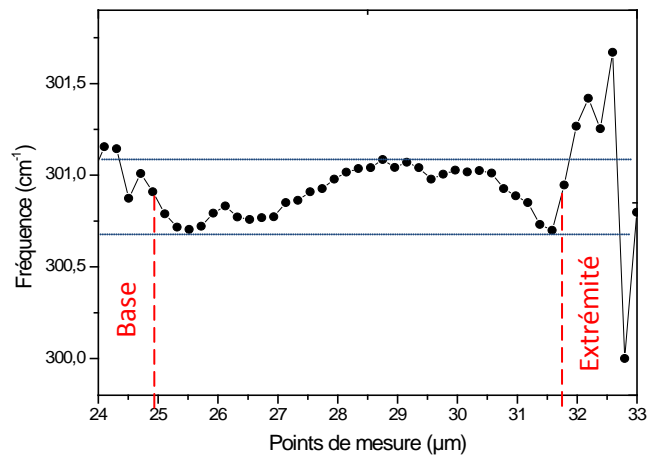


Figure 5. 21 : Profil vertical de la fréquence le long du nanofil.

Enfin, la figure 5.22 montre le profil vertical de la largeur à mi-hauteur extraite du traitement des spectres le long du nanofil. Ce profil montre que la largeur à mi-hauteur est constante à $2.4 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui montre l'absence de l'effet de confinement de modes de phonons dans le nanofil caractérisé.

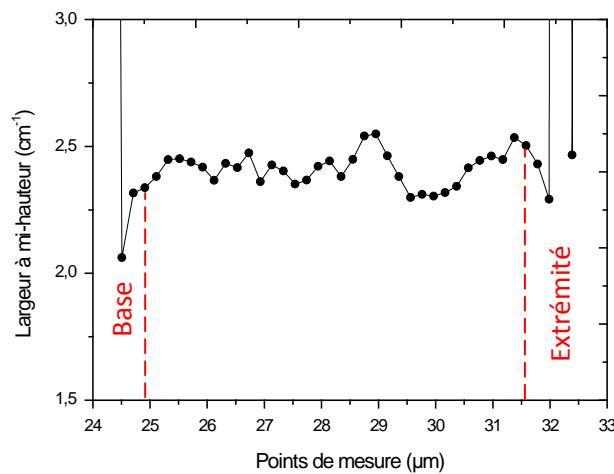


Figure 5. 22 : Profil vertical de la largeur à mi-hauteur le long du nanofil.

5.4.2.1. Effet du substrat

Dans ce paragraphe, nous présentons la même étude que dans le paragraphe précédent, mais cette fois les nanofils sont déposés sur un substrat d'aluminium. La figure 5.23 – a montre l'image optique de la zone analysée. Les figures 5.23 – b et c montrent respectivement les images « intensité Raman » et « fréquence Raman » obtenues avec un pas de 0.3 µm selon X et Y, en utilisant le laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$). A partir de l'image 5.23 – b, nous en avons déduit le profil d'intensité selon un axe vertical (axe rouge) correspondant à l'axe du nanofil.

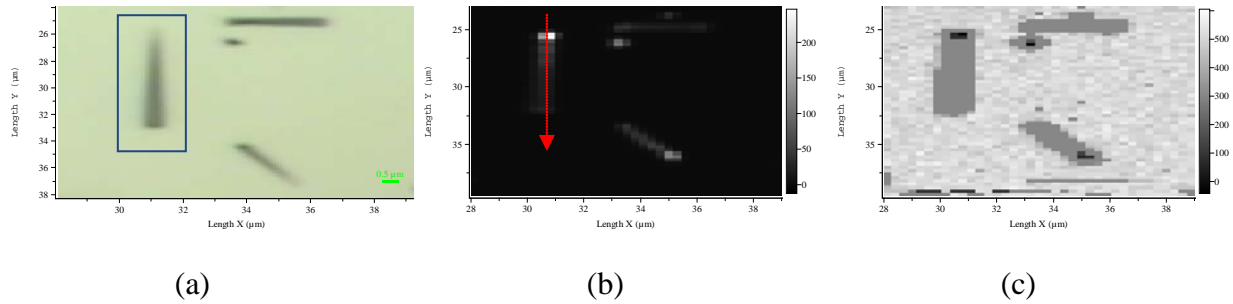


Figure 5. 23 : (a) Image optique de l'échantillon et définition du domaine analysé autour d'un nanofil isolé sur un substrat d'Aluminium ; (b) « image intensité Raman »; (c) « image fréquence Raman ».

La figure 5.24 compare les profils d'intensité obtenus le long du nanofil déposé sur aluminium et sur substrat « Surf slide ». L'intensité augmente fortement au fur et à mesure que le diamètre diminue, donc que le volume excité diminue. Quelques oscillations pseudo périodiques ($\sim 1 \mu\text{m}$) faiblement contrastées apparaissent également dans ce profil d'intensité. Cette étude nous confirme les résultats que nous avons présentés dans le paragraphe précédent sur un substrat différent.

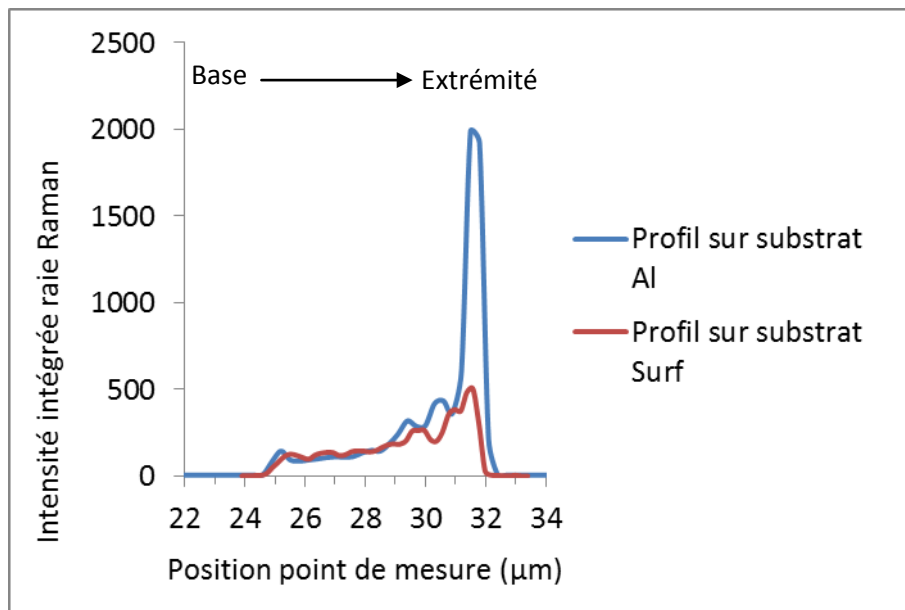


Figure 5. 24 : Profil vertical d'intensité le long d'un nanofil de Ge déposé sur un substrat d'aluminium

Le profil fréquence est représenté dans la figure 5.25 suivante. Aucune anomalie particulière n'est observée et la variation maximale est de l'ordre de 0.4 cm^{-1} .

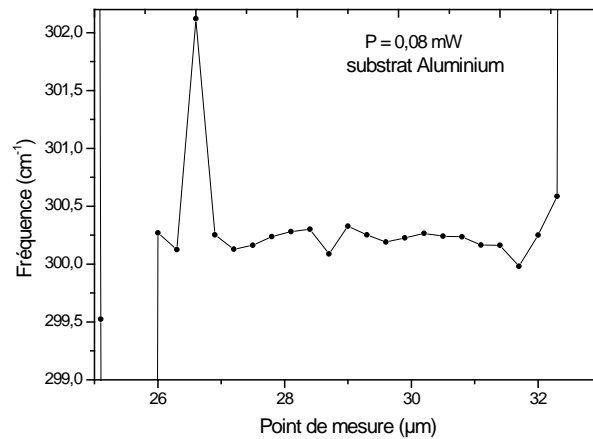


Figure 5. 25 : Profil de la fréquence le long du nanofil de Ge déposé sur un substrat d'aluminium.

La superposition (figure 5.25) des résultats du facteur de renforcement Raman (RE) le long d'un nanofil de Ge sur substrat « surf » et aluminium, montre que les oscillations ne se produisent pas au même endroit du nanofil quand on change le substrat, ce qui est en accord avec la littérature [193-195]. Elle montre également que sur la dernière oscillation à proximité de la pointe, la dynamique est beaucoup plus importante pour le nanofil déposé sur le substrat métallique que pour le nanofil déposé sur le substrat diélectrique.

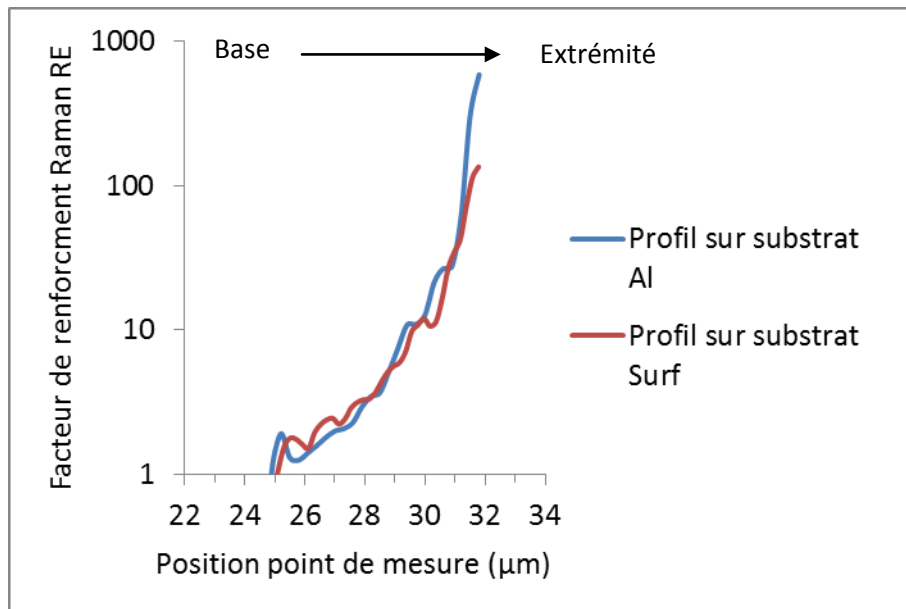


Figure 5. 26 : Comparaison du facteur de renforcement Raman (RE) le long d'un nanofil de Ge déposé sur substrat « Aluminium » et du facteur (RE) le long d'un nanofil de Ge déposé sur substrat « Surf ».

5.4.2.2. Effet de la longueur d'onde d'excitation

Dans ce paragraphe, les profils de l'intensité et de la fréquence selon l'axe du nanofil sont étudiés en fonction de la longueur d'onde. Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre micro-Raman « Renishaw » équipé des deux longueurs d'onde (un laser He-Ne $\lambda_{\text{rouge}} = 633 \text{ nm}$ et un laser Argon $\lambda_{\text{vert}} = 514 \text{ nm}$). Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'IMN. Les images obtenues pour ces deux lasers, ont été réalisées avec un pas de $0.1 \mu\text{m}$ selon X et Y ainsi qu'une faible puissance laser afin d'éviter les effets d'échauffement.

La figure 5.27 montre une image optique du nanofil déposé sur un substrat « Surf slide ». Cette image montre la présence d'un défaut (morceau d'un autre nanofil) vers la base du nanofil. Un schéma explicatif (au dessous du nanofil) montre la configuration géométrique du nanofil caractérisé. Le profil d'intensité est obtenu de la pointe vers la base, selon l'axe jaune correspondant à l'axe du nanofil.

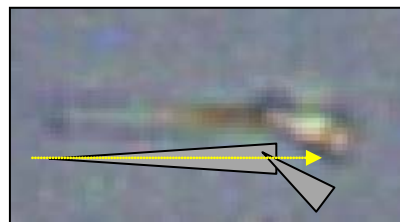


Figure 5. 27 : image optique du nanofil caractérisé.

Les figures 5.28 – a et c montrent respectivement les résultats des profils d'intensité et de la fréquence pour le laser He-Ne, alors que les figures 5.28 – b et d montrent respectivement ces mêmes profils pour le laser Argon.

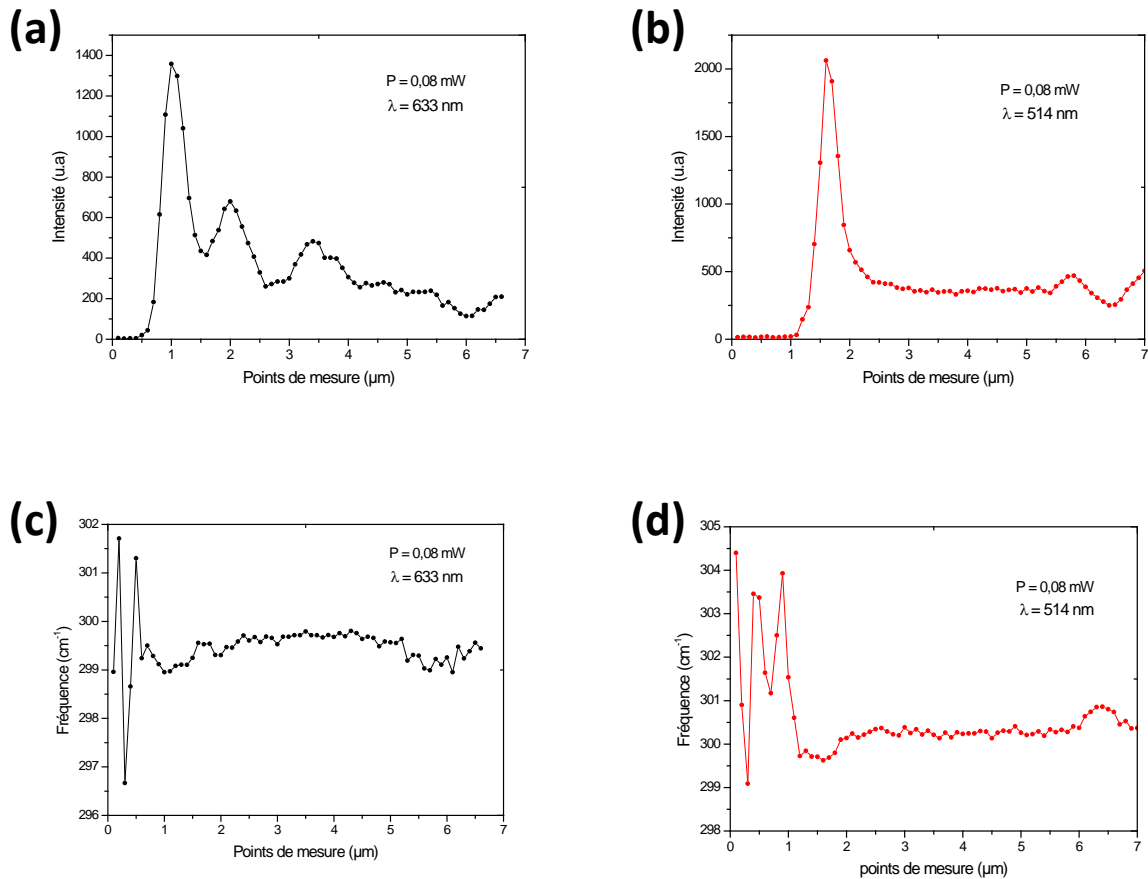


Figure 5.28 : (a) et (b) ; profils d'intensité le long d'un nanofil de Ge en utilisant respectivement deux longueurs d'onde d'excitation $\lambda = 633$ nm et $\lambda = 514$ nm. (c) et (d) Profils de la fréquence en fonction de la longueur d'onde utilisée.

Dans les deux cas, l'intensité augmente fortement au fur et à mesure que le diamètre local du nanofil diminue (figure 5.28 – a et b). Cinq oscillations pseudo périodiques faiblement contrastées apparaissent dans le profil d'intensité obtenu avec le laser He-Ne. Par contre le nombre d'oscillations a diminué jusqu'à deux dans le profil d'intensité obtenu avec le laser Argon. Nous observons donc que la présence des oscillations dans le profil d'intensité dépend fortement de la longueur d'onde, une longueur d'onde $\lambda = 633$ nm favorisant la présence de ces oscillations par rapport à une longueur d'onde plus faible $\lambda = 514$ nm. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, cela est en accord avec la littérature [192].

Les profils de la fréquence en fonction des longueurs d'onde d'excitation $\lambda = 633$ nm et $\lambda = 514$ nm sont représentés respectivement sur les figures 5.28 – c et d. Aucune anomalie particulière n'est observée et la variation maximale dans les deux cas est de 0.4 cm^{-1} . Cette étude nous confirme les résultats sur le profil en fréquence que nous avons présentés dans les deux paragraphes précédents.

5.4.3. Discussion au regard de résultats publiés

Pour l'ensemble des mesures Raman effectuées sur les nanofils, il est nécessaire de définir les conditions optimales afin d'éviter tout risque d'échauffement. Il est également signalé que la taille du spot laser est plus grande que celle du nanofil, et par conséquent des précautions doivent être prises lors de l'estimation de la puissance laser absorbée par chaque nanofil et lors de l'estimation du volume excité [100, 196-198].

Il a été observé que l'intensité du signal Raman peut être fortement influencée par la nature du substrat sur lequel les nanofils sont transférés (effet de résonance de l'intensité) [193-195]. Ces renforcements du signal Raman (jusqu'à plusieurs ordres de grandeurs) ont été décrits en particulier lorsque les nanofils semi-conducteurs sont déposés sur des substrats en or ou en aluminium. Ces effets ont été expliqués d'une façon générale par des modifications de la distribution des champs électriques dans le nanofil, induite par la nature spécifique du substrat. Dans la littérature, ce genre de renforcement a également été étudié par des modèles de simulation. Par exemple, Qiong et al. [199] ont effectué une simulation de la distribution des champs électriques dans différents nanofils semi-conducteurs, en utilisant une approximation dipolaire discrète (*discrete dipole approximation*). Ils ont montré que cette distribution est fortement dépendante du diamètre du nanofil. Lopez et al. [193] ont effectué une simulation de calcul de différences finies dans le domaine temporel (*finite difference time domain simulation*) pour montrer de nouveau que les champs électriques à l'intérieur du nanofil sont distribués d'une manière non-homogène et dépendent fortement du diamètre du nanofil.

En général, ces simulations de l'effet de la nature du substrat et de la géométrie des nanofils sur les intensités du spectre Raman sont effectuées en supposant une géométrie à deux dimensions. Elles sont basées sur le fait que la longueur du nanofil est supposée infinie devant son diamètre [192, 193, 199-201]. En plus de ces effets (nature de substrat et géométrie de nanofil), il a également été montré que la longueur d'onde du faisceau laser incident a une forte influence sur le profil des intensités Raman en fonction du diamètre local (nanofils coniques, série des nanofils de diamètre différent), dans les nanofils semi-conducteurs [192, 193, 202].

Enfin, afin d'optimiser le renforcement du signal Raman, de nombreuses études ont également mentionné l'importance de la polarisation du faisceau laser d'excitation : les

mesures doivent être effectuées avec un champ électrique polarisé le long de l'axe du nanofil [178, 193, 199, 201, 203-205].

A titre d'exemple, Lopez et al. [193] se sont intéressés à un nano-cône isolé et déposé sur un substrat d'or. Une image MEB du nanofil caractérisé est présentée dans la figure 5.29 – a. Les figures 5.29 – b et c montrent respectivement une image en champ sombre (en lumière blanche) et une image lumineuse filtrée à 532 nm du même nanofil. La première figure (figure 5.29 – b) montre une variation de couleur le long du nano-cône attribuée à la dépendance de la résonance selon le diamètre et la longueur d'onde d'excitation. La figure 5.29 – c obtenue à une longueur d'onde particulière, montre une alternance de maxima et de minima de la résonance le long du nano-cône.

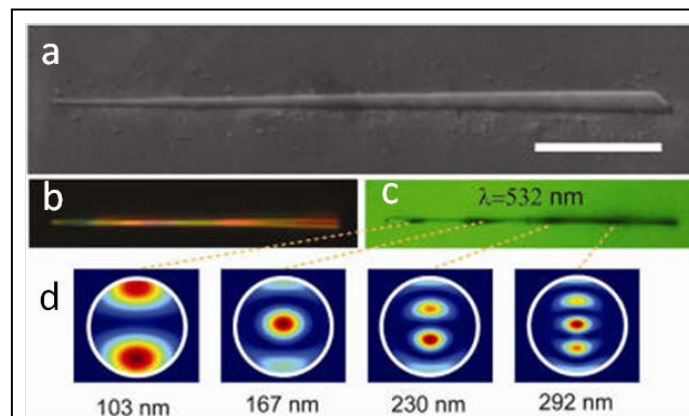


Figure 5. 29: (a) image MEB d'un nanofil conique de Si déposé sur un substrat de Si couvert d'or (échelle 5 μm) (b) image en champ sombre (c) image lumineuse filtrée à 532 nm du même nanofil. (d) distribution du champ électrique selon le diamètre du nanofil correspondant au maximum d'absorption faite par une simulation de différences finies dans le domaine temporel. L'échelle de couleur est normalisée à l'intensité maximale à chaque diamètre. [193]

Lopez et al. [193] ont alors simulé les résonances électromagnétiques le long du nano-cône. Ils ont estimé les intensités de diffusion Raman pour plusieurs configurations de polarisation à partir d'un modèle de différences finies dans le domaine temporel. Ce modèle tient compte de la structure du mode électromagnétique interne de la lumière excitante et diffusée. La figure 5.29 – d, montre la distribution du champ électrique pour les diamètres du nano-cône correspondant aux maxima d'absorption. L'échelle de couleur est normalisée à l'intensité maximale pour chaque diamètre [193]. Leurs études sur la diffusion Raman dans un nano-cône de Si ont permis d'examiner les comportements des résonances selon le diamètre local du nano-cône. Elles ont montré un renforcement localisé du signal Raman par rapport à une référence cristalline avec des oscillations dans le profil de l'intensité Raman le long du

nano-cône. Ils notent également que les intensités Raman au niveau des pics de résonances augmentent avec la diminution du diamètre de nanofil.

Cao et al. [192] ont observé un fort renforcement de la diffusion Raman sur des nanofils de Si coniques et cylindriques par rapport à une référence monocristalline. Ils mentionnent que ce renforcement dépend du diamètre des nanofils, ainsi que de la longueur d'onde d'excitation et de la polarisation incidente. Ces renforcements sont expliqués en termes de comportement de résonance de l'intensité Raman diffusée. L'augmentation de l'intensité Raman avec la diminution de diamètre de nanofil peut être due à des résonances structurales dans le champ local semblable à la diffusion Mie [206] à partir des sphères diélectriques.

Les renforcements des intensités Raman calculées et mesurées pour une polarisation incidente parallèle à l'axe du nanofil, et pour trois longueurs d'onde d'excitation (785, 633 et 514 nm), sont tracés en fonction du diamètre. (Figure 5.30). Ils obtiennent un bon accord entre le renforcement calculé et le renforcement mesuré mais expérimentalement ils n'observent pas les oscillations attendues par leur simulation [192].

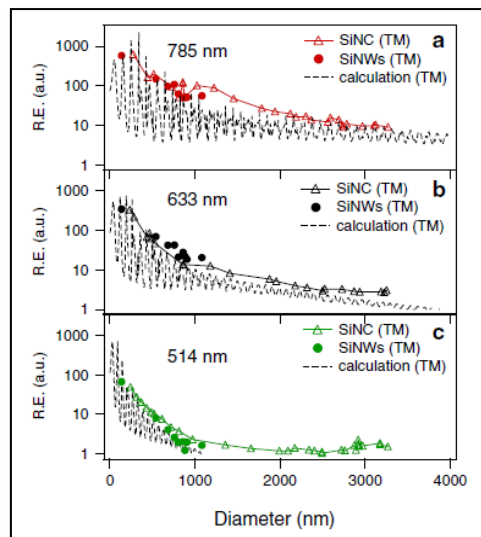


Figure 5. 30: Comparaison des renforcements d'intensité Raman simulés et mesurés en fonction du diamètre pour trois longueurs d'onde d'excitation [192].

5.5. Conclusion

Dans le cas des nanofils semi-conducteurs de Si et Ge, nous avons défini les conditions expérimentales nécessaires pour une caractérisation par spectroscopie micro-Raman :

- Pour éviter les effets d'échauffement sur le spectre Raman des nanofils (décalage et élargissement), nous avons utilisé une faible puissance laser ($P = 0.08$ mW).
- Pour avoir le maximum d'intensité, les nanofils doivent être orientés parallèlement à la polarisation du laser utilisé.

Dans le cas de nos nanofils de Si et de Ge, nous n'avons pas observé d'effets de confinement de modes de phonons : Les spectres Raman des nanofils ne sont ni décalés ni élargis par rapport à une référence monocristalline.

Dans le cas des nanofils de Ge coniques isolés et déposés sur différents substrats, les résultats du profil d'intensité obtenu le long d'un nano-cône montrent que l'intensité augmente fortement au fur et à mesure que le diamètre local du nanofil diminue, en comparaison avec l'intensité Raman d'une référence monocristalline. Certaines oscillations pseudo périodiques (~ 1 μm) faiblement contrastées ont également été observées dans ce profil d'intensité. Ces renforcements sont expliqués par la résonance des modes optiques à l'intérieur du nanofil qui dépendent fortement du diamètre local du nanofil.

Quels que soient la longueur d'onde et le substrat utilisés, nous avons constaté une augmentation d'intensité Raman au fur et à mesure que l'on se rapproche de la pointe du nano-cône (c'est-à-dire que le volume excité diminue). Cependant au niveau de l'extrémité, le facteur de renforcement est plus important sur un substrat métallique par rapport à notre substrat diélectrique. De plus, le nombre d'ondulations observées ainsi que leur localisation dans le profil d'intensité Raman dépendent fortement de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du substrat utilisé : ils sont favorisés par une excitation à 633 nm par rapport à une excitation à 514 nm.

Quels que soient la longueur d'onde et le substrat utilisés, le profil de la fréquence Raman obtenu montre qu'aucune anomalie particulière n'est observée. Il en est de même pour le profil de la largeur à mi-hauteur. Ces deux résultats montrent l'absence d'effets de confinement de modes de phonons dans les différents nanofils individuels que nous avons caractérisés.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous avons étudié la croissance et la caractérisation de nanofils de silicium et de germanium. Les nanofils ont été synthétisés par le mécanisme VLS dans un réacteur LPCVD, en utilisant l'or comme catalyseur et le SiH_4 ou le GeH_4 comme gaz précurseur.

Nous avons effectué une étude exhaustive du rôle de tous les paramètres qui contrôlent le procédé de croissance LPCVD sur les caractéristiques des nanofils de Ge notamment. Nous avons fait varier ces paramètres dans de larges fenêtres de valeurs. Ceci nous permet à l'issue de ce travail d'envisager l'obtention de nanofils dont les caractéristiques sont ajustées à la demande et notamment pour entrer dans la fabrication de dispositifs divers (capteurs ...) qui interviendraient dans une suite de ce travail.

Pour caractériser ces nanofils, nous avons mis en œuvre une panoplie assez complète de techniques qui a permis d'apporter une grande quantité de connaissances sur l'état de nos nanofils, même si beaucoup reste encore à faire ! Cette dualité entre l'effort qui a été fait sur le procédé de croissance, et celui qui a été fait sur la caractérisation constitue un des axes importants de ce travail.

Nous avons obtenu des résultats marquant sur la caractérisation structurale de nos nanofils avec un certain caractère monocristallin. Malheureusement, nous n'avons pas pu pousser cette étude complètement pour faire une étude statistique sur un grand nombre des nanofils en étudiant en détail les défauts qui existent.

Grâce à l'apport de l'imagerie spectroscopique en micro-Raman, nous avons mis au point une méthodologie de mesure qui nous a permis de mettre en évidence un phénomène de résonance optique à l'intérieur du nanofils et qui dépend fortement du diamètre local du nanofil. L'intensité Raman augmente avec la diminution du volume excité. Même si les effets que nous observons sont décrits dans la littérature (expérimentalement et du point de vue théorique), cela ouvre la voie à des développements futurs au sein de l'IPR.

Perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire a ouvert de larges perspectives dans les différents domaines : croissance, caractérisation et intégration des nanofils de Si et Ge.

- Croissance :
 - grâce à la maîtrise de la croissance des nanofils de Si et de Ge, la prochaine étape sera dans un premier temps, la démonstration et le contrôle de nanofils de SiGe. En second temps, l'étape sera d'aller vers la croissance des hétéro-structures axiales et radiales à base des nanofils SiGe et leurs caractérisations.
- Caractérisation :
 - Il sera intéressant de développer une simulation numérique des effets de résonances optiques observés sur les profils d'intensité Raman (résonances liées à la valeur du diamètre local des nanofils). Ceci se fera sur la base de modèles décrits dans la littérature. Cette étape permettra d'envisager une suite au travail entamé dans cette thèse, par exemple vers la caractérisation de nanofils en SiGe et de nanofils comportant des hétéro-structures. Modéliser les effets des résonances de l'intensité Raman.
 - On pourrait envisager également une extension des caractérisations en micro-Raman à d'autres problématiques, par exemple une mesure de la conductivité thermique des nanofils.
 - Bien entendu, les investigations sur la structure cristallographique et les défauts présents dans les nanofils, menées en particulier à l'aide de la microscopie électronique en transmission, sera poursuivi.
- Intégration :
 - Enfin, dans la logique d'un travail de recherche à l'interface entre la physique des matériaux et la réalisation de dispositifs nano-électroniques qui nous a mené à cette thèse, les investigations sur l'intégration de nanofils dans des composants (soit existant et déjà étudiés à Rennes, soit exploitant des concepts nouveaux sur lesquels l'IETR travaille) seront envisagées à court terme.

Annexes

Annexe A – Différents types de procédés CVD

Il existe différentes variantes de procédés CVD. On distingue plusieurs modes opératoires

I. Selon la pression de travail

- APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*): dépôt à pression atmosphérique
- RPCVD (*Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition*): dépôt à pression réduite c'est-à-dire que : $1 \text{ Torr} < P < 100 \text{ Torr}$
- LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*): dépôt à basse pression c'est-à-dire $10 \text{ mTorr} < P < 1 \text{ Torr}$
- UHV-CVD (*Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition*): dépôt en ultra-vide où $P < 10 \text{ mTorr}$

II. Selon les caractéristiques physiques du réactif

- AA-CVD (*Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition*): C'est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol. L'aérosol (liquide ou solide) peut être généré par ultrasons, par voie électrostatique ou par des méthodes d'électro-pulvérisation. Il transporte les précurseurs non volatils jusqu'au substrat pour faire le dépôt de film désiré.
- FA-CVD (*Flame Assisted Chemical Vapor Deposition*): Ce processus implique la combustion des précurseurs liquides, dans ce cas les précurseurs liquides se décomposent par évaporation.

III. Méthodes plasma

- PE-CVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*): dépôt assisté par un plasma dont l'énergie des électrons permet d'activer la dissociation des molécules réactives pour qu'il se produise à des températures plus basses que par LPCVD
- RP-CVD (*Remote plasma Chemical Vapor Deposition*): dépôt similaire à la technique PE-CVD. Dans ce cas, les dépôts peuvent être réalisés à la température ambiante.

IV. Autres

- MO-CVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*): dépôt à partir de précurseurs gazeux sous forme organométalliques ou hydrures.
- RT-CVD (*Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*): dépôt par chauffage rapide du substrat à l'aide de lampes halogènes limitant des réactions indésirables des gaz précurseurs lors du dépôt.

Annexe B – Catalyseur d’or obtenu à partir d’une solution colloïdale

I. Principe

Nous avons utilisé une autre approche pour obtenir des nanoparticules d’or de diamètre bien défini. Elle consiste à utiliser une solution colloïdale en milieu aqueux obtenue selon la méthode de Turkevich. Dans cette méthode, l’eau est utilisée comme un solvant, et le citrate comme agent réducteur et stabilisant. Des nanoparticules d’or, de diamètre 30 nm, ont été synthétisées au laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l’Information et de l’Energie (SATIE) à l’Ecole normale supérieure de Rennes par Martinus H.V. Werts.

II. Effet de substrat

En utilisant la micropipette, la solution colloïdale d’or est dispersée soit sur des substrats de Si monocristallin vierges avec une orientation (100) ou bien sur des substrats Si monocristallin recouverts de SiO₂ déposé par APCVD (épaisseur = 500 nm). Ensuite, les échantillons sont caractérisés par observation MEB, après séchage à l’air libre.

La figure B.1 montre les images MEB obtenues sur la dispersion des nanoparticules d’or sur les deux types de substrats. Les nanoparticules sont sphériques, isolées les unes des autres et leur diamètre est bien défini (30 nm).

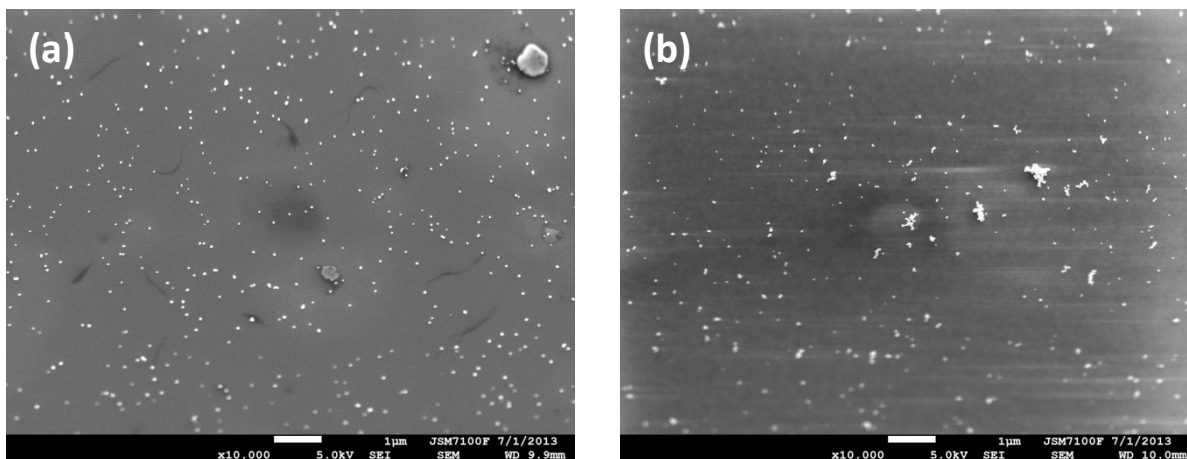


Figure B. 1: Images MEB de la dispersion des nanoparticules d’or sur un substrat de : (a) Si monocristallin et (b) SiO₂/Si.

Cette étude nous montre la faisabilité de disperser les nanoparticules d’or contenues dans une solution colloïdale sur les deux types de substrat. La concentration de ces nanoparticules paraît importante sur des substrats de Si.

III. Effet de la dilution

La même solution colloïdale, est diluée (10 et 100 fois) dans l'eau avant de la disperser sur les deux types des substrats. Dans la suite, nous présenterons les images MEB correspondant aux différentes dilutions faites. (Figure B.2)

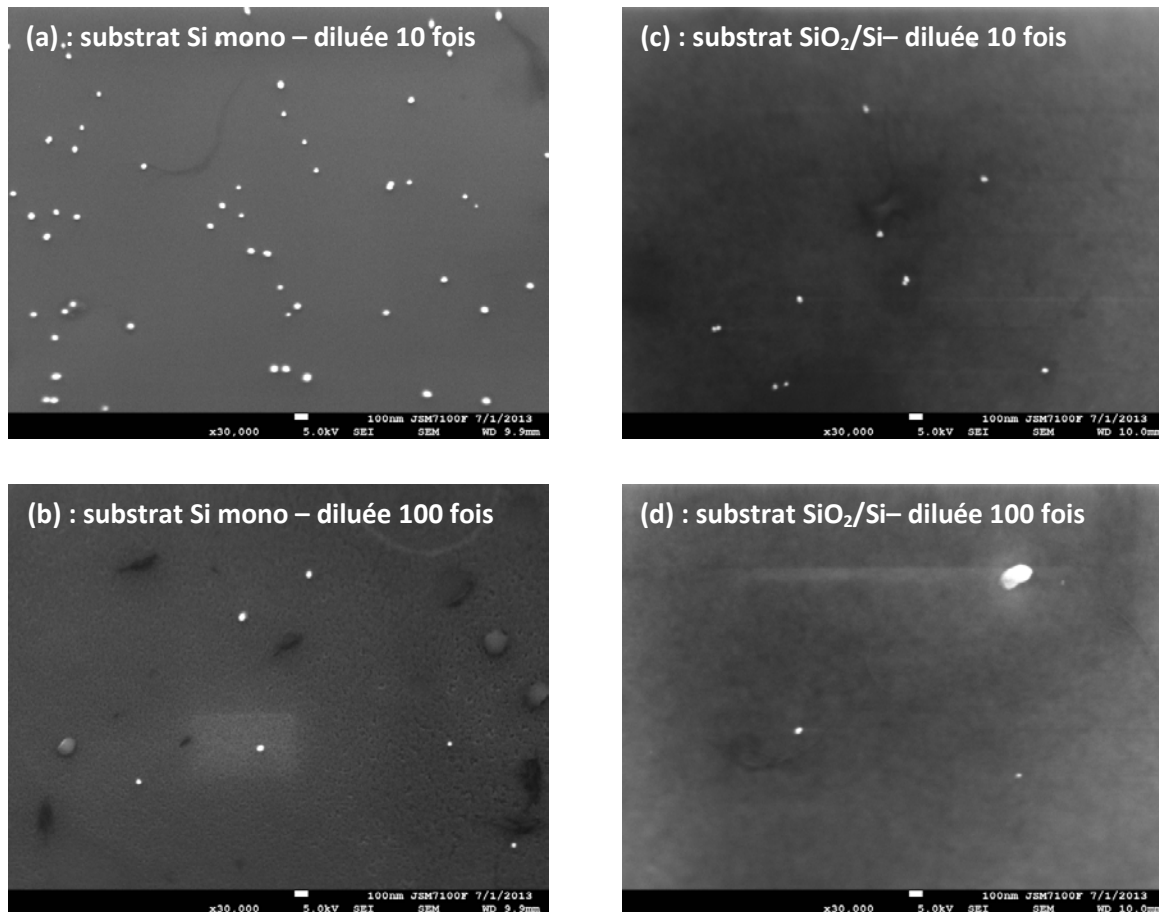


Figure B. 2: Images MEB montrant la dispersion de nanoparticules d'or sur deux types de substrats après une dilution de la solution initiale dans l'eau : (a) et (b) sur un substrat de Si monocristallin après dilution 10 et 100 fois respectivement, (c) et (d) sur un substrat de SiO₂/Si après dilution 10 et 100 fois respectivement.

La figure B.2 montre des images MEB de la dispersion de nanoparticules d'or sur un substrat de Si monocristallin après dilution de la solution colloïdale 10 et 100 fois (figure B.2 – a et b) ou bien sur un substrat de SiO₂/Si après dilution de la solution colloïdale 10 et 100 fois (figure B.2 – c et d). Dans les deux cas, les nanoparticules d'or existent sur la surface des substrats mais leur concentration diminue en augmentant la dilution.

Annexe C – Croissance des nanofils de Si à partir d’une solution colloïdale d’or

Dans le cas de la croissance à partir d’une couche continue d’or démouillée sur la surface du substrat, nous avons obtenu des nanofils de Si, de diamètres très variés. Afin de contrôler le diamètre de ces nanofils, synthétisés par le mécanisme VLS, nous avons utilisé des nanoparticules d’or de diamètre bien calibré (30 nm) contenues dans une solution colloïdale.

I. Conditions de synthèse

Dans un premier temps, nous avons déposé des gouttes de la solution colloïdale d’or (sans ou avec dilution) sur les deux types de substrats (Si et SiO₂/Si), puis nous avons laissé sécher les échantillons à l’air libre. Ensuite, les échantillons sont transférés dans le réacteur LPCVD pour initier la croissance des nanofils de Si. Le tableau ci-après (tableau C.1) résume les conditions de synthèse que nous avons utilisées :

Diamètre des nanoparticules d’or (nm)	Température de croissance (°C)	Pression de dépôt (Pa)	Flux SiH ₄ (sccm)	Temps de croissance (h)
30	450	40	50	2

Tableau C. 1 : conditions de synthèse utilisées

II. Caractérisation morphologique par MEB

Les images MEB suivantes montrent le résultat de la croissance de nanofils de Si à partir d’une solution colloïdale (solution initiale) sur les deux types de substrats : Si monocristallin (figure C.1 – a) et SiO₂/Si (figure C.2 – b) dans les mêmes conditions.

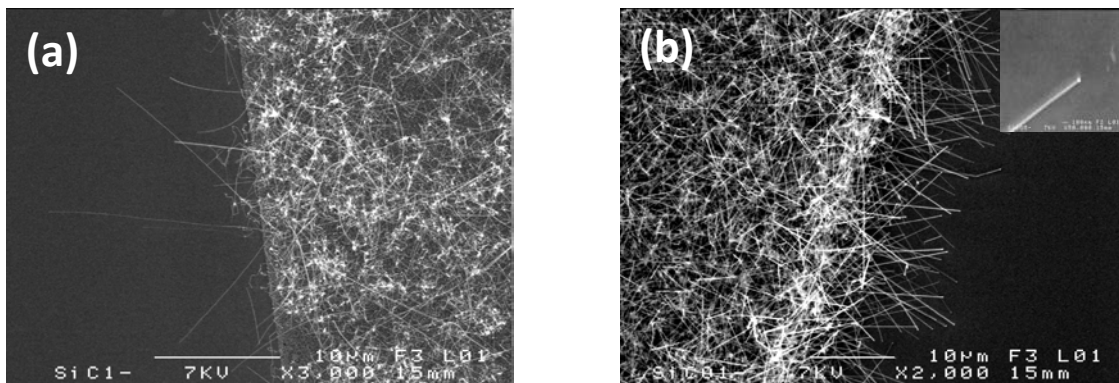


Figure C. 1 : Images MEB des nanofils de Si obtenus à partir d’une solution colloïdale d’or sur deux types de substrats : (a) sur Si monocristallin, (b) sur SiO₂/Si. L’encart présente un agrandissement sur un seul nanofil de Si.

Dans ce cas, le diamètre des nanofils synthétisés est de l'ordre de 30 nm (encart – figure C.1 – b), ce dernier correspond aussi au diamètre des nanoparticules d'or utilisées.

III. Effet de la dilution

La même solution colloïdale de nanoparticules d'or est diluée 1000 fois dans l'eau avant de la disperser sur les deux types des substrats. Dans la suite, nous présenterons les images MEB des croissances faites sur les deux types de substrats : Si monocristallin (figure C.2 – a) et SiO₂/Si (figure C.2 – b) dans les mêmes conditions.

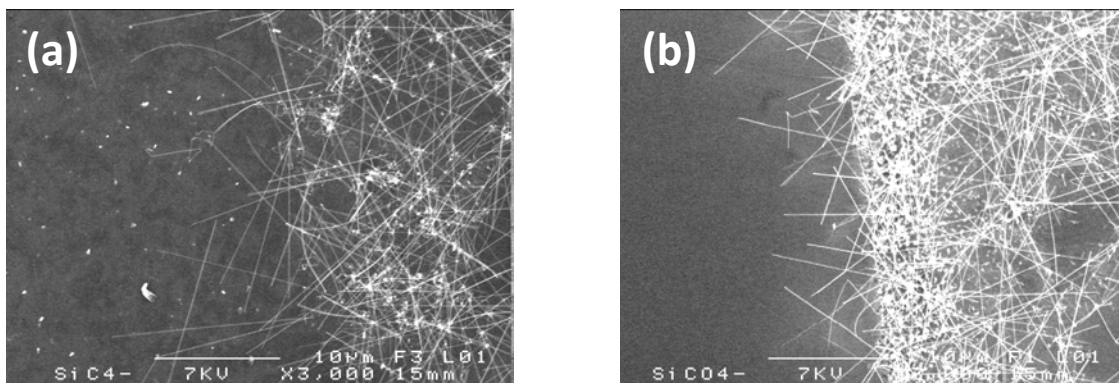


Figure C. 2: images MEB des nanofils de Si obtenus à partir d'une solution colloïdale d'or (diluée 1000 fois) sur deux types de substrats : (a) sur Si monocristallin, (b) sur SiO₂/Si.

Les images MEB de la figure C.2 – a et b, montrent la faisabilité de croissance des nanofils de diamètre de 30 nm, sur les deux types de substrats. Nous avons constaté que la concentration des nanofils synthétisés diminue en augmentant la dilution, ce qui permet alors de contrôler la concentration des nanofils synthétisés.

Utiliser des nanoparticules d'or, contenues dans une solution colloïdale, constitue une meilleure solution pour contrôler le diamètre des nanofils de Si synthétisés par le mécanisme VLS.

Bibliographies

- [1] R. Wagner and W. Ellis, "Vapor- liquid- solid mechanism of single crystal growth," *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 89-90, 1964.
- [2] T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography," *Nature*, vol. 406, pp. 1027-1031, 2000.
- [3] F. Demami, "Synthèse de nanofils de silicium par la méthode des espaceurs pour dispositifs électroniques," thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2011.
- [4] F. Demami, *et al.*, "Fabrication of polycrystalline silicon nanowires using conventional UV lithography," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2009, p. 012014.
- [5] Y. Cheng, *et al.*, "Simple fabrication of Si nanowire and its biological application," in *Journal of physics: conference series*, 2009, p. 012048.
- [6] C. Rao, *et al.*, "Inorganic nanowires," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 31, pp. 5-147, 2003.
- [7] H.-Y. Tuan, *et al.*, "Silicon nanowires and silica nanotubes seeded by copper nanoparticles in an organic solvent," *Chemistry of materials*, vol. 20, pp. 2306-2313, 2008.
- [8] Y. Wong, *et al.*, "Controlled growth of silicon nanowires synthesized via solid-liquid-solid mechanism," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, pp. 330-334, 2005.
- [9] C. M. Lieber and Z. L. Wang, "Functional nanowires," *Mrs Bulletin*, vol. 32, p. 99, 2007.
- [10] C. M. Lieber, "Nanoscale science and technology: building a big future from small things," *Mrs Bulletin*, vol. 28, pp. 486-491, 2003.
- [11] H.-J. Choi, "Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires," in *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*, ed: Springer, 2012, pp. 1-36.
- [12] Y. Cui, *et al.*, "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 2214-2216, 2001.
- [13] H.-J. Choi and J.-G. Lee, "Continuous synthesis of silicon carbide whiskers," *Journal of materials science*, vol. 30, pp. 1982-1986, 1995.

- [14] D. Wang, *et al.*, "Deterministic One-to-One Synthesis of Germanium Nanowires and Individual Gold Nanoseed Patterning for Aligned Nanowire Arrays," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 2925-2929, 2005.
- [15] J. Westwater, *et al.*, "Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 15, pp. 554-557, 1997.
- [16] K. K. Lew, *et al.*, "Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon–Germanium Nanowires," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 2073-2076, 2003.
- [17] Y. Wu and P. Yang, "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 3165-3166, 2001.
- [18] V. Schmidt, *et al.*, "Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 931-935, 2005.
- [19] S. Kodambaka, *et al.*, "Control of Si nanowire growth by oxygen," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 1292-1296, 2006.
- [20] J. Hannon, *et al.*, "The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires," *Nature*, vol. 440, pp. 69-71, 2006.
- [21] E. Givargizov, "Periodic instability in whisker growth," *Journal of crystal growth*, vol. 20, pp. 217-226, 1973.
- [22] R. Wagner, *et al.*, "Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 2993-3000, 1964.
- [23] T. Kamins, *et al.*, "Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 1008-1016, 2001.
- [24] T. Kamins, *et al.*, "Growth and structure of chemically vapor deposited Ge nanowires on Si substrates," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 503-506, 2004.
- [25] D. Wang and H. Dai, "Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal Germanium Nanowires by Chemical Vapor Deposition," *Angewandte Chemie*, vol. 114, pp. 4977-4980, 2002.
- [26] J. Dailey, *et al.*, "Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 7556-7567, 2004.
- [27] S. Kodambaka, *et al.*, "Growth kinetics of Si and Ge nanowires," in *SPIE OPTO: Integrated Optoelectronic Devices*, 2009, pp. 72240C-72240C-11.
- [28] A. Hoffman, *et al.*, "Hydrogen content and density in nanocrystalline carbon films of a predominant diamond character," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 4589-4595, 2003.

- [29] T. Baron, *et al.*, "Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst: PtSi," *Applied physics letters*, vol. 89, pp. 233111-233111-3, 2006.
- [30] F. Wang, *et al.*, "Solution-liquid-solid growth of semiconductor nanowires," *Inorganic chemistry*, vol. 45, pp. 7511-7521, 2006.
- [31] S. Kodambaka, *et al.*, "Germanium nanowire growth below the eutectic temperature," *Science*, vol. 316, pp. 729-732, 2007.
- [32] H. Adhikari, *et al.*, "Metastability of Au– Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor–Liquid–Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature," *ACS nano*, vol. 1, pp. 415-422, 2007.
- [33] D. Hourlier-Bahloul and P. Perrot, "Comprehension of the S (V) LS mechanism growth of silicon-based nanowires," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 10, pp. 658-665, 2007.
- [34] J.-G. Zhang, *et al.*, "Vapor-induced solid–liquid–solid process for silicon-based nanowire growth," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 1691-1697, 2010.
- [35] D. Yu, *et al.*, "Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid–liquid–solid (SLS) mechanism," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 9, pp. 305-309, 2001.
- [36] L. Yu, *et al.*, "Guided growth of in-plane silicon nanowires," *Applied physics letters*, vol. 95, p. 113106, 2009.
- [37] L. Yu and P. R. i Cabarrocas, "Growth mechanism and dynamics of in-plane solid-liquid-solid silicon nanowires," *Physical Review B*, vol. 81, p. 085323, 2010.
- [38] T. Kamins, *et al.*, "Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 1008-1016, 2001.
- [39] K. A. Dick, *et al.*, "Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 761-764, 2005.
- [40] S.-C. Tjong, *Nanocrystalline materials: their synthesis-structure-property relationships and applications*: Newnes, 2013.
- [41] R. Q. Zhang, *et al.*, "Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 635-640, 2003.
- [42] Y. Zhang, *et al.*, "Germanium nanowires sheathed with an oxide layer," *Physical Review B*, vol. 61, p. 4518, 2000.

- [43] M. Simanullang, *et al.*, "Germanium Nanowires with 3-nm-Diameter Prepared by Low Temperature Vapour–Liquid–Solid Chemical Vapour Deposition," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, pp. 8163-8168, 2011.
- [44] M. Simanullang, *et al.*, "Microscopic study of germanium nanowires grown via gold-catalyzed chemical vapor deposition below the eutectic temperature," *Journal of crystal growth*, vol. 384, pp. 77-81, 2013.
- [45] S. Kodambaka, *et al.*, "Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires," *Physical review letters*, vol. 96, p. 096105, 2006.
- [46] J. Dailey, *et al.*, "Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 7556-7567, 2004.
- [47] Y. Wang, *et al.*, "Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst," *Nature nanotechnology*, vol. 1, pp. 186-189, 2006.
- [48] V. Nebol'sin, *et al.*, "Effect of the nature of the metal solvent on the vapor-liquid-solid growth rate of silicon whiskers," *Inorganic materials*, vol. 41, pp. 1256-1259, 2005.
- [49] M. I. den Hertog, *et al.*, "Control of gold surface diffusion on Si nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1544-1550, 2008.
- [50] T. Kawashima, *et al.*, "Control of surface migration of gold particles on Si nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 362-368, 2008.
- [51] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires," *Science*, vol. 279, pp. 208-211, 1998.
- [52] N. Zakharov, *et al.*, "Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 290, pp. 6-10, 2006.
- [53] H.-K. Chang and S.-C. Lee, "Morphology control and optical properties of SiGe nanostructures grown on glass substrate," *Nanoscale research letters*, vol. 7, pp. 1-5, 2012.
- [54] K. A. Dick, *et al.*, "The morphology of axial and branched nanowire heterostructures," *Nano letters*, vol. 7, pp. 1817-1822, 2007.
- [55] J. G. Swadener and S. T. Picraux, "Strain distributions and electronic property modifications in Si/Ge axial nanowire heterostructures," *Journal of applied physics*, vol. 105, pp. 044310-044310-9, 2009.
- [56] D. Wang and C. M. Lieber, "Inorganic materials: Nanocrystals branch out," *Nature materials*, vol. 2, pp. 355-356, 2003.

- [57] T. E. Clark, *et al.*, "Diameter Dependent Growth Rate and Interfacial Abruptness in Vapor–Liquid–Solid Si/Si_{1-x}Ge_x Heterostructure Nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1246-1252, 2008.
- [58] M. Ben-Ishai and F. Patolsky, "A Route to High-Quality Crystalline Coaxial Core/Multishell Ge@ Si (GeSi)_n and Si@(GeSi)_n Nanowire Heterostructures," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 902-906, 2010.
- [59] S. A. Dayeh, *et al.*, "Growth, defect formation, and morphology control of germanium–silicon semiconductor nanowire heterostructures," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 4200-4206, 2011.
- [60] L. J. Lauhon, *et al.*, "Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures," *Nature*, vol. 420, pp. 57-61, 2002.
- [61] P. Periwal, *et al.*, "Interfacial abruptness in axial Si/SiGe heterostructures in nanowires probed by scanning capacitance microscopy," *physica status solidi (a)*, vol. 211, pp. 509-513, 2014.
- [62] C.-Y. Wen, *et al.*, "Formation of compositionally abrupt axial heterojunctions in silicon-germanium nanowires," *Science*, vol. 326, pp. 1247-1250, 2009.
- [63] K. Varahramyan, *et al.*, "Band engineered epitaxial Ge–Si_xGe_{1-x} core-shell nanowire heterostructures," *Applied physics letters*, vol. 95, pp. 033101-033101-3, 2009.
- [64] C. Mouchet, *et al.*, "Growth of one-dimensional Si/SiGe heterostructures by thermal CVD," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 335603, 2008.
- [65] L. Vincent, *et al.*, "Composition and local strain mapping in Au-catalyzed axial Si/Ge nanowires," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 395701, 2012.
- [66] C. Li, *et al.*, "Growth of Ge–Si nanowire heterostructures via chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 4174-4176, 2011.
- [67] A. Potié, *et al.*, "Growth and characterization of gold catalyzed SiGe nanowires and alternative metal-catalyzed Si nanowires," *Nanoscale research letters*, vol. 6, pp. 1-9, 2011.
- [68] S. Takeda, *et al.*, "Structure of eutectic alloys of Au with Si and Ge," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 452, pp. 149-153, 2008.
- [69] L. Lauhon, *et al.*, "Semiconductor nanowire heterostructures," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, pp. 1247-1260, 2004.

- [70] Y. Wu, *et al.*, "Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 83-86, 2002.
- [71] V. Schmidt, *et al.*, "Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor," *Small*, vol. 2, pp. 85-88, 2006.
- [72] S. D. Suk, *et al.*, "High performance 5nm radius Twin Silicon Nanowire MOSFET (TSNWFET): fabrication on bulk si wafer, characteristics, and reliability," in *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, 2005, pp. 717-720.
- [73] C. Thelander, *et al.*, "Nanowire-based one-dimensional electronics," *Materials today*, vol. 9, pp. 28-35, 2006.
- [74] D. Whang, *et al.*, "Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1255-1259, 2003.
- [75] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks," *Science*, vol. 291, pp. 851-853, 2001.
- [76] Y. Cui, *et al.*, "High performance silicon nanowire field effect transistors," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 149-152, 2003.
- [77] D. Wang, *et al.*, "Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high- κ HfO₂ gate dielectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 2432-2434, 2003.
- [78] A. B. Greytak, *et al.*, "Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 4176-4178, 2004.
- [79] F. Demami, *et al.*, "Silicon nanowires based resistors as gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 170, pp. 158-162, 2012.
- [80] G. Wenga, "Mise en oeuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium," Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2013.
- [81] L. A. Bauer, *et al.*, "Biological applications of high aspect ratio nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 517-526, 2004.
- [82] Y. Cui, *et al.*, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," *Science*, vol. 293, pp. 1289-1292, 2001.
- [83] T. Kong, *et al.*, "CMOS-compatible, label-free silicon-nanowire biosensors to detect cardiac troponin I for acute myocardial infarction diagnosis," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 34, pp. 267-272, 2012.
- [84] G. Zheng, *et al.*, "Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays," *Nature biotechnology*, vol. 23, pp. 1294-1301, 2005.

- [85] W. U. Wang, *et al.*, "Label-free detection of small-molecule–protein interactions by using nanowire nanosensors," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, pp. 3208-3212, 2005.
- [86] Z. Gao, *et al.*, "Silicon nanowire arrays for label-free detection of DNA," *Analytical Chemistry*, vol. 79, pp. 3291-3297, 2007.
- [87] J.-i. Hahm and C. M. Lieber, "Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 51-54, 2004.
- [88] A. Gao, *et al.*, "Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 5262-5268, 2012.
- [89] F. Patolsky, *et al.*, "Electrical detection of single viruses," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, pp. 14017-14022, 2004.
- [90] F. Favier, *et al.*, "Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays," *Science*, vol. 293, pp. 2227-2231, 2001.
- [91] X. Zhou, *et al.*, "Silicon nanowires as chemical sensors," *Chemical Physics Letters*, vol. 369, pp. 220-224, 2003.
- [92] J. Wan, *et al.*, "Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8/SiO₂/PMMA trilayer," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 1238-1242, 2009.
- [93] M. C. McAlpine, *et al.*, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors," *Nature materials*, vol. 6, pp. 379-384, 2007.
- [94] L. Ni, *et al.*, "Fabrication and electrical characterization of silicon nanowires based resistors," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2009, p. 012013.
- [95] M. Law, *et al.*, "Nanowire dye-sensitized solar cells," *Nature materials*, vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [96] L. Tsakalacos, *et al.*, "Silicon nanowire solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 233117, 2007.
- [97] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 053114, 2005.
- [98] B. Wang and P. W. Leu, "Tunable and selective resonant absorption in vertical nanowires," *Optics letters*, vol. 37, pp. 3756-3758, 2012.

- [99] J. Zhu, *et al.*, "Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 279-282, 2008.
- [100] L. Cao, *et al.*, "Resonant germanium nanoantenna photodetectors," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1229-1233, 2010.
- [101] L. Cao, *et al.*, "Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices," *Nature materials*, vol. 8, pp. 643-647, 2009.
- [102] E. Garnett and P. Yang, "Light trapping in silicon nanowire solar cells," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1082-1087, 2010.
- [103] J. Zhu, *et al.*, "Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1979-1984, 2009.
- [104] T. Kuykendall, *et al.*, "Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach," *Nature materials*, vol. 6, pp. 951-956, 2007.
- [105] E. C. Garnett, *et al.*, "Nanowire solar cells," *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 269-295, 2011.
- [106] M. Jeon and K. Kamisako, "Synthesis and characterization of silicon nanowires using tin catalyst for solar cells application," *Materials Letters*, vol. 63, pp. 777-779, 2009.
- [107] C. Colombo, *et al.*, "Gallium arsenide pin radial structures for photovoltaic applications," *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 173108-173108-3, 2009.
- [108] T. J. Kempa, *et al.*, "Single and tandem axial pin nanowire photovoltaic devices," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3456-3460, 2008.
- [109] B. Tian, *et al.*, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, vol. 449, pp. 885-889, 2007.
- [110] D. Li, *et al.*, "Thermal conductivity of individual silicon nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 2934-2936, 2003.
- [111] A. I. Hochbaum, *et al.*, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," *Nature*, vol. 451, pp. 163-167, 2008.
- [112] A. I. Boukai, *et al.*, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials," *Nature*, vol. 451, pp. 168-171, 2008.
- [113] M. Dresselhaus, *et al.*, "Low-dimensional thermoelectric materials," *Physics of the Solid State*, vol. 41, pp. 679-682, 1999.
- [114] Z. Li, *et al.*, "Semiconductor nanowires for thermoelectrics," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 22821-22831, 2012.
- [115] J. Kim, *et al.*, "Thermoelectricity in semiconductor nanowires," *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 7, pp. 767-780, 2013.

- [116] N. Mingo, *et al.*, "Predicting the thermal conductivity of Si and Ge nanowires," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1713-1716, 2003.
- [117] P. N. Martin, *et al.*, "Reduced thermal conductivity in nanoengineered rough ge and gaas nanowires," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1120-1124, 2010.
- [118] D. Li, *et al.*, "Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3186-3188, 2003.
- [119] J. Arbiol, *et al.*, "Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 305606, 2007.
- [120] E. Mullane, *et al.*, "Synthesis of Tin Catalyzed Silicon and Germanium Nanowires in a Solvent–Vapor System and Optimization of the Seed/Nanowire Interface for Dual Lithium Cycling," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 1816-1822, 2013.
- [121] A. T. Heitsch, *et al.*, "Solution– Liquid– Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 5436-5437, 2008.
- [122] Z. Pan, *et al.*, "Temperature dependence of morphologies of aligned silicon oxide nanowire assemblies catalyzed by molten gallium," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1279-1284, 2003.
- [123] F. Iacopi, *et al.*, "Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of Si nanowires with low melting point metal catalysts: an effective alternative to Au-mediated growth," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 505307, 2007.
- [124] Z. Wang and Z. Li, "Structures and energetics of indium-catalyzed silicon nanowires," *Nano letters*, vol. 9, pp. 1467-1471, 2009.
- [125] H. Geaney, *et al.*, "High Density Growth of Indium seeded Silicon Nanowires in the Vapor phase of a High Boiling Point Solvent," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 2204-2210, 2012.
- [126] A. Tavendale and S. Pearton, "Deep level, quenched-in defects in silicon doped with gold, silver, iron, copper or nickel," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, p. 1665, 1983.
- [127] F. Ross, *et al.*, "Sawtooth faceting in silicon nanowires," *Physical review letters*, vol. 95, p. 146104, 2005.
- [128] J. E. Allen, *et al.*, "High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires," *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 168-173, 2008.
- [129] K. Hiruma, *et al.*, "Nanometre-sized GaAs wires grown by organo-metallic vapour-phase epitaxy," *Nanotechnology*, vol. 17, p. S369, 2006.

- [130] T. G. d. Monsabert, "Couches de nanotubes et filaments de carbone pour l'émission froide d'électrons - Intégration aux écrans plats à émission de champ," Université Joseph Fourier I - Grenoble 2006.
- [131] C. Mouchet, "Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe," Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [132] D. J. Srolovitz and M. G. Goldiner, "The thermodynamics and kinetics of film agglomeration," *JOM*, vol. 47, pp. 31-36, 1995.
- [133] K. Naji, "Croissance de NFs d'InP sur silicium par épitaxie par jets moléculaires en mode VLS," école centrale de Lyon, 2010.
- [134] Y.-G. Jung, *et al.*, "Effect of oxide thickness on the low temperature ($\leq 400^\circ \text{C}$) growth of cone-shaped silicon nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, pp. 046102-046102-3, 2007.
- [135] A. Cros, *et al.*, "Catalytic action of gold atoms on the oxidation of Si (111) surfaces," *Surface Science*, vol. 110, pp. 471-490, 1981.
- [136] A. Cros, *et al.*, "Enhancement of the room temperature oxidation of silicon by very thin predeposited gold layers," *Surface Science Letters*, vol. 103, pp. L109-L114, 1981.
- [137] C. Li, *et al.*, "The impacts of surface conditions on the vapor-liquid-solid growth of germanium nanowires on Si (100) substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 041917-041917-3, 2008.
- [138] J. Turkevich, *et al.*, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [139] G. Frens and J. T. G. Overbeek, "Repeptization and the theory of electrocratic colloids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 38, pp. 376-387, 1972.
- [140] J. Kimling, *et al.*, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 15700-15707, 2006.
- [141] Y. Cui, *et al.*, "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 2214, 2001.
- [142] J. H. Woodruff, *et al.*, "Vertically oriented germanium nanowires grown from gold colloids on silicon substrates and subsequent gold removal," *Nano letters*, vol. 7, pp. 1637-1642, 2007.
- [143] W. Kern, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA review*, vol. 31, pp. 187-206, 1970.

- [144] C. A. Schneider, *et al.*, "671 nih image to imageJ: 25 years of image analysis," *Nature methods*, vol. 9, 2012.
- [145] A. Cros, *et al.*, "Enhancement of the room temperature oxidation of silicon by very thin predeposited gold layers," *Surface Science*, vol. 103, pp. L109-L114, 1981.
- [146] J.-C. RIVOAL and C. Frétigny, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, 2005.
- [147] C. Powell and A. Jablonski, "The NIST electron effective-attenuation-length database," *Journal of Surface Analysis*, vol. 9, pp. 322-325, 2002.
- [148] T. M. Duc, "Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 4, pp. P2625. 1-P2625. 31, 1998.
- [149] Y. Maeda, *et al.*, "Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices," *Applied physics letters*, vol. 59, pp. 3168-3170, 1991.
- [150] M. Jing, *et al.*, "Anisotropic and passivation-dependent quantum confinement effects in germanium nanowires: A comparison with silicon nanowires," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 18332-18337, 2006.
- [151] Y. Xiang, *et al.*, "single crystalline and core-shell indium-catalyzed germanium nanowires—a systematic thermal CVD growth study," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 245608, 2009.
- [152] M. Simanullang, *et al.*, "Growth of Narrow and Straight Germanium Nanowires by Vapor-Liquid-Solid Chemical Vapor Deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 5002, 2011.
- [153] H. Schmid, *et al.*, "Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si (111) using silane," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 024304, 2008.
- [154] J. Kikkawa, *et al.*, "Growth rate of silicon nanowires," *Applied physics letters*, vol. 86, p. 123109, 2005.
- [155] J. Weyher, "Some notes on the growth kinetics and morphology of VLS silicon crystals grown with platinum and gold as liquid-forming agents," *Journal of crystal growth*, vol. 43, pp. 235-244, 1978.
- [156] R. Boukhicha, "Croissance et caractérisation des nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide," Université Paris Sud-Paris XI, 2011.
- [157] S. A. Dayeh and S. Picraux, "Direct observation of nanoscale size effects in Ge semiconductor nanowire growth," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4032-4039, 2010.

- [158] M. Simanullang, *et al.*, "(Invited) Low-Temperature Growth of Ge Nanowires by Vapor-Liquid-Solid Chemical Vapor Deposition," *ECS Transactions*, vol. 45, pp. 17-29, 2012.
- [159] T. Hanrath and B. A. Korgel, "Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 1424-1429, 2002.
- [160] H. Adhikari, *et al.*, "Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid mechanism," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 094311, 2007.
- [161] J. Xiang, *et al.*, "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors," *Nature*, vol. 441, pp. 489-493, 2006.
- [162] G. Liang, *et al.*, "Performance analysis of a Ge/Si core/shell nanowire field-effect transistor," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 642-646, 2007.
- [163] Y. Hu, *et al.*, "A Ge/Si heterostructure nanowire-based double quantum dot with integrated charge sensor," *Nature nanotechnology*, vol. 2, pp. 622-625, 2007.
- [164] H. Jagannathan, *et al.*, "Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 024318, 2006.
- [165] P. Colomban, "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes," *Techniques de l'Ingénieur*, 2002.
- [166] T. Perova, *et al.*, "Composition and strain in thin Si_{1-x}Ge_x virtual substrates measured by micro-Raman spectroscopy and x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 033502-033502-11, 2011.
- [167] D. Wei, *et al.*, "Low-temperature deposition of $\mu\text{c-Si:H}$ thin films by a low-frequency inductively coupled plasma for photovoltaic applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 215501, 2013.
- [168] A. Fontcuberta i Morral, *et al.*, "Synthesis of silicon nanowires with wurtzite crystalline structure by using standard chemical vapor deposition," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 1347-1351, 2007.
- [169] J. Prades, *et al.*, "Concerning the 506 cm band in the Raman spectrum of silicon nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 123107, 2007.
- [170] A. Nikolenko, *et al.*, "Scanning confocal Raman spectroscopy of silicon phase distribution in individual Si nanowires," *physica status solidi (c)*, vol. 8, pp. 1012-1016, 2011.
- [171] M. Marczak, *et al.*, "The individual core/shell silicon nanowire structure probed by Raman spectroscopy," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. 2053-2055, 2009.

- [172] K. M. Ahn, *et al.*, "Fabrication of High-Quality Polycrystalline Silicon Film by Crystallization of Amorphous Silicon Film Using AlCl₃ Vapor for Thin Film Transistors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, pp. H374-H378, 2011.
- [173] M. I. d. Hertog, "Caractérisation de nanofils de silicium par microscopie électronique en transmission," Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2009.
- [174] L. S. Araujo, *et al.*, "Electrical and Structural Characterization of Germanium Nanowires," *Physics Procedia*, vol. 28, pp. 62-66, 2012.
- [175] K. Adu, *et al.*, "Inhomogeneous laser heating and phonon confinement in silicon nanowires: A micro-Raman scattering study," *Physical Review B*, vol. 73, p. 155333, 2006.
- [176] H. Richter, *et al.*, "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon," *Solid State Communications*, vol. 39, pp. 625-629, 1981.
- [177] I. Campbell and P. M. Fauchet, "The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors," *Solid State Communications*, vol. 58, pp. 739-741, 1986.
- [178] S. Piscanec, *et al.*, "Raman spectroscopy of silicon nanowires," *PHYSICAL REVIEW-SERIES B-*, vol. 68, pp. 241312 (R)-241312 (R), 2003.
- [179] G. Faraci, *et al.*, "Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 80, p. 193410, 2009.
- [180] R. Jalilian, *et al.*, "Phonon confinement and laser heating effects in Germanium nanowires," *Physical Review B*, vol. 74, p. 155421, 2006.
- [181] H. Chandrasekaran, *et al.*, "Rationalization of nanowire synthesis using low-melting point metals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 18351-18357, 2006.
- [182] A. Lugstein, *et al.*, "In situ monitoring of Joule heating effects in germanium nanowires by μ -Raman spectroscopy," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 065701, 2013.
- [183] R.-p. Wang, *et al.*, "Raman spectral study of silicon nanowires: High-order scattering and phonon confinement effects," *Physical Review B*, vol. 61, p. 16827, 2000.
- [184] K. Adu, *et al.*, "Confined phonons in Si nanowires," *Nano letters*, vol. 5, pp. 409-414, 2005.
- [185] R. Singh, *et al.*, "Raman scattering characterization of strain in Ge-Si core-shell nanowires," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, p. 085008, 2012.
- [186] S.-L. Zhang, *et al.*, "Variation of Raman feature on excitation wavelength in silicon nanowires," *Applied physics letters*, vol. 81, pp. 4446-4448, 2002.

- [187] F. Clarke, *et al.*, "A Comparison of Raman and EDXRF Chemical Imaging for Use in Formulation Process Development and Quality Control," *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS-NEW YORK*, vol. 11, p. 1246CD, 2005.
- [188] Z. Iqbal, *et al.*, "Polycrystalline silicon films deposited in a glow discharge at temperatures below 250 C," *Applied physics letters*, vol. 36, pp. 163-165, 1980.
- [189] M. N. Islam and S. Kumar, "Influence of crystallite size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si," *Applied physics letters*, vol. 78, pp. 715-717, 2001.
- [190] H. Xia, *et al.*, "Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 6705-6708, 1995.
- [191] D. Ausserré and M.-P. Valignat, "Surface enhanced ellipsometric contrast (SEEC) basic theory and $\lambda/4$ multilayered solutions," *Optics Express*, vol. 15, pp. 8329-8339, 2007.
- [192] L. Cao, *et al.*, "Enhanced Raman scattering from individual semiconductor nanocones and nanowires," *Physical review letters*, vol. 96, p. 157402, 2006.
- [193] F. J. Lopez, *et al.*, "Diameter and polarization-dependent raman scattering intensities of semiconductor nanowires," *Nano letters*, vol. 12, pp. 2266-2271, 2012.
- [194] C. L. Haynes, *et al.*, "Surface-enhanced Raman spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 338 A-346 A, 2005.
- [195] J. Anaya Calvo, "Transporte térmico y caracterización Raman de Nanohilos Semiconductores de Silicio-Germanio," 2013.
- [196] G. Bronstrup, *et al.*, "Optical properties of individual silicon nanowires for photonic devices," *ACS nano*, vol. 4, pp. 7113-7122, 2010.
- [197] G. S. Doerk, *et al.*, "Single nanowire thermal conductivity measurements by Raman thermography," *ACS nano*, vol. 4, pp. 4908-4914, 2010.
- [198] L. Cao, *et al.*, "Semiconductor nanowire optical antenna solar absorbers," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 439-445, 2010.
- [199] Q. Xiong, *et al.*, "Raman scattering studies of individual polar semiconducting nanowires: phonon splitting and antenna effects," *Applied Physics A*, vol. 85, pp. 299-305, 2006.
- [200] L. Cao, *et al.*, "Optical coupling of deep-subwavelength semiconductor nanowires," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1463-1468, 2011.
- [201] H.-C. Hsu, *et al.*, "Polarized and diameter-dependent Raman scattering from individual aluminum nitride nanowires: The antenna and cavity effects," *Applied physics letters*, vol. 101, p. 121902, 2012.

- [202] L. Cao, *et al.*, "On the Raman scattering from semiconducting nanowires," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, pp. 697-703, 2007.
- [203] G. Chen, *et al.*, "Optical antenna effect in semiconducting nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1341-1346, 2008.
- [204] H. Qi, *et al.*, "Polarization dependence of surface enhanced Raman scattering on a single dielectric nanowire," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 17, 2012.
- [205] H. Wei, *et al.*, "Polarization dependence of surface-enhanced Raman scattering in gold nanoparticle– nanowire systems," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2497-2502, 2008.
- [206] G. Mie, "Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions," *Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions Transl. into ENGLISH from Ann. Phys.(Leipzig), v. 25, no. 3, 1908 p 377-445*, vol. 1, pp. 377-445, 1976.