

N° d'ordre : 4153

Université des Sciences et Technologies de Lille
Ecole Doctorale Sciences des Matériaux du Rayonnement et de l'Environnement

Fabrication top-down, caractérisation et applications de nanofils silicium

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille
pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université
Spécialité : Sciences des Matériaux

par

François VAURETTE

Soutenue le **22 janvier 2008** devant le jury composé de :

Président :	Tuami LASRI
Rapporteurs :	Thierry BARON Christophe VIEU
Examinateur :	Philippe CORONEL
Directeur de thèse :	Didier STIEVENARD
Codirecteur de thèse :	Bruno GRANDIDIER

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l’Institut d’Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie dirigé par M. Alain Cappy.

Tout d’abord, je tiens à remercier M. Tuami Lasri d’avoir accepté de présider le jury de ma thèse, Messieurs Thierry Baron et Christophe Vieu qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail, ainsi que M. Philippe Coronel qui a accepté de remplir le rôle d’examinateur.

Je voudrais vivement remercier Messieurs Didier Stiévenard et Bruno Grandidier qui m’ont proposé ce sujet de recherche passionnant et qui m’ont fait confiance en me laissant beaucoup de liberté et d’autonomie pour l’organisation de mes recherches. Ils m’ont fait partager leurs connaissances, donner de nombreux conseils, ont été extrêmement disponibles, enthousiastes et sympathiques, et tout cela a été de précieux atouts pour la réussite de ce travail. Je souhaite que de nombreux étudiants puissent bénéficier de leur encadrement.

Je remercie M. Jacques Gautier pour la fourniture des substrats SOI, sans lesquels la thèse n’aurait pu avoir lieu.

Le sujet de ma thèse m’a permis de travailler dans de nombreux environnements. Je tiens à remercier ici toutes les personnes avec lesquelles j’ai eu la chance de travailler.

Messieurs Dominique Deresmes et Jean-Philippe Nys m’ont transmis leurs connaissances sur la microscopie en champ proche et ont toujours été très disponibles. Qu’ils en soient ici remerciés.

Merci à toutes les personnes que j’ai pu côtoyer en salle blanche et qui m’ont appris à me servir des machines ou qui m’ont donné de précieux conseils lors de problèmes technologiques : Marc François, Michel Muller, Christophe Boyaval, Pascal Tilmant, Annie Fattorini, André Leroy, Christiane Legrand, Thomas Gehin, Bertrand Grimbert, Raphaël Aubry ou encore Didier Vandermoere...et d’autres que j’ai peut-être oubliés. J’espère que de nombreux étudiants pourront bénéficier de leurs compétences et de leurs conseils.

Merci également à Sylvie Lepilliet, Elisabeth Delos et Damien Ducatteau qui m’ont permis d’effectuer les mesures électriques en salle de caractérisation dans les meilleures conditions possibles (un merci particulier à Sylvie qui m’a beaucoup aidé pour les mesures à basse température).

Des mesures à basse température ont été faites par Renaud Leturcq et des mesures SIMS par François Jomard, relayées par Jean-Claude Pesant. Je les remercie tous les trois.

Durant ma thèse, j'ai eu la chance d'assurer des TP d'informatique à l'ISEN (Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique). Je tiens à remercier Emmanuel Druon et toute l'équipe informatique de l'ISEN pour leur accueil et la confiance qu'ils m'ont accordée.

Si ces trois ans de thèse resteront inoubliables, c'est aussi grâce aux personnes agréables que j'ai pu côtoyer. Je voudrais commencer par Sophie avec qui j'ai partagé de nombreux moments au labo, en conférences et en dehors du labo. Dans la même promo que nous, je n'oublierai pas Maxime, et notamment le film qu'on a réalisé à Anglet !

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées au labo et qui ont fait que ces trois années se passent si bien. Je ne vais pas citer tous les noms (de peur d'en oublier) mais ils se reconnaîtront, en particulier les membres des équipes Physique, IRI, NanoCMol, Acoustique, Microélec, MicroSystèmes, Anode et Puissance, avec qui j'ai partagé un bureau, des repas ou encore des soirées. Je remercie particulièrement Florence pour sa gentillesse et pour tout ce qu'elle fait pour nous faciliter la vie et nous faire gagner du temps.

Je tiens à saluer toutes les personnes de mon équipe de volley, qui m'ont permis de me dépenser en allant défier nos adversaires.

Un immense merci à tous mes amis (Sophie, Olivier, Jeff, Mike, Auxence, Patrick, Yannick, Séb, David B, Nico, Billel, Caro, David L, Mariusz, Adrien, Benjamin, JF) qui, lors d'un tarot, d'un poker, d'un lasergame ou d'un repas, m'ont permis de me détendre et d'oublier le travail pendant quelques temps.

Enfin, je tiens à adresser un merci particulier à ma famille et notamment à mes parents qui m'ont toujours soutenu et continuent d'être à mes côtés.

Table des matières

Introduction générale	5
I Systèmes 1D à l'échelle nanométrique	7
I.1 Introduction	8
I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques	8
I.2.1 Les grandeurs caractéristiques	8
I.2.2 La quantification de la conductance	10
I.2.3 Le blocage de Coulomb	12
I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques	20
I.3.1 Fabrication par approche bottom-up	21
I.3.1.1 Synthèse par VLS (Vapeur-Liquide-Solide)	21
I.3.1.2 Autres techniques de synthèse	24
I.3.1.3 Techniques d'assemblage des nanofils	27
I.3.2 Fabrication par approche top-down	30
I.3.2.1 Lithographie électronique	31
I.3.2.2 Lithographie en microscopie champ proche	32
I.3.2.3 Le nanoimprint	33
I.3.3 Applications	34
I.3.3.1 En électronique classique : FET, FinFET	34
I.3.3.2 En électronique à un électron : SET	36
I.3.3.3 En électronique numérique : portes logiques, décodeur	37
I.3.3.4 En optoélectronique-photonique	39
I.3.3.5 Capteurs : Détection biologique et chimique	40
I.4 Conclusion	41
Bibliographie	43
II Outils de fabrication et de caractérisation de structures nanométriques	49
II.1 Introduction	50
II.2 Le microscope à force atomique	50
II.2.1 Introduction : la naissance de la microscopie à champ proche .	50
II.2.2 Principe de fonctionnement	51
II.2.3 Les forces mises en jeu, et les différents modes de fonctionnement	52
II.2.4 Les artefacts	55
II.2.5 La nano-oxydation	56
II.3 Le nanomasqueur électronique	57

TABLE DES MATIÈRES

II.4	La gravure plasma par ionisation réactive (RIE)	61
II.4.1	Introduction	61
II.4.2	Génération du plasma	62
II.4.3	Les mécanismes de gravure RIE	63
II.4.3.1	Gravure chimique	63
II.4.3.2	Gravure physique	64
II.4.3.3	Définitions entre la gravure chimique et la gravure physique	64
II.5	La métallisation	65
II.6	Le microscope électronique à balayage	68
II.7	Le SIMS	71
II.8	Bancs de caractérisation électrique	73
II.9	Conclusion	74
	Bibliographie	75
III	Réalisation de structures 1D silicium connectées	77
III.1	Introduction	79
III.2	Choix et préparation du substrat	79
III.2.1	Substrats SOI	79
III.2.1.1	Séparation par implantation d'oxygène, SIMOX . . .	80
III.2.1.2	Le procédé Smart Cut™	80
III.2.1.3	Caractéristiques des substrats SOI utilisés	81
III.2.2	Nettoyage	81
III.3	Lithographie par AFM	83
III.3.1	Mécanisme de l'oxydation du silicium par AFM	83
III.3.2	Champ électrique seuil	84
III.3.3	Cinétique	84
III.3.4	Polarisation continue ou impulsions de tension ?	85
III.3.5	Gravure	86
III.3.6	Résultats	88
III.4	Réalisation par lithographie électronique	93
III.4.1	Description des différents motifs	93
III.4.1.1	Nanofils et croix de longueur fixe	94
III.4.1.2	Nanofils de longueurs et de largeurs variables	94
III.4.1.3	Nanofils gravés localement	95
III.4.1.4	Nanofils pour la détection biologique	95
III.4.2	Les différentes étapes de fabrication	96
III.4.3	Ensemble des étapes nécessaires lors d'une lithographie électronique	96
III.4.4	Les marques de repérage	98
III.4.4.1	Résine utilisée	99
III.4.4.2	Insolation au masqueur électronique et révélation . .	99
III.4.4.3	Gravure des motifs en RIE	99
III.4.5	Réalisation des fils et des électrodes	100
III.4.5.1	La résine utilisée : la HSQ	100
III.4.5.2	Insolation au masqueur électronique	101

TABLE DES MATIÈRES

III.4.5.3 Révélation de la HSQ	104
III.4.5.4 Gravure des nanofils	105
III.4.6 Métallisation	106
III.4.6.1 Les contacts ohmiques	106
III.4.6.2 Métallisation des grilles	111
III.4.7 Gravure locale des nanofils pour former une barrière de potentiel	111
III.5 Conclusion	114
Bibliographie	117
IV Caractérisation électrique des nanofils de silicium	121
IV.1 Introduction	122
IV.2 Le dopage dans les nanofils, quelle signification ?	122
IV.2.1 Généralités	122
IV.2.2 Détermination du dopage des échantillons	123
IV.3 Résistance intrinsèque des nanofils	124
IV.4 Mesures de la résistivité et de la densité de défauts de surface	129
IV.5 Passivation des défauts de surface	134
IV.6 Mesures à basse température	139
IV.6.1 Généralités	139
IV.6.2 Résultats	141
IV.6.2.1 De 325K à 80K	142
IV.6.2.2 De 80K à 4K	144
IV.7 Conclusion	144
Bibliographie	147
V Applications des nanofils et perspectives	149
V.1 Introduction	150
V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur	150
V.2.1 Réalisation de décodeurs avec des nanofils synthétisés par bottom-up (état de l'art)	150
V.2.1.1 Modification chimique des croisements	151
V.2.1.2 Modification du dopage en cours de croissance	152
V.2.2 Utilisation d'un plasma O ₂ local	153
V.2.3 Utilisation d'une gravure locale	156
V.2.4 Perspectives	160
V.3 Mesures sur des croix : possibilité de réalisation d'un commutateur	161
V.3.1 Uniformité du courant dans les structures en croix	161
V.3.2 Effets des grilles latérales	162
V.3.3 Commutateur de courant	163
V.4 Détection biologique à partir de mesures électriques	165
V.4.1 Contexte de l'étude	165
V.4.2 Description du protocole utilisé	166
V.4.3 Résultats obtenus	169
V.4.4 Perspectives	171
V.5 Conclusion	172

TABLE DES MATIÈRES

Bibliographie	175
Conclusion générale	177
A Liste des publications et communications	181
A.1 Liste des publications	181
A.2 Liste des communications	181

Introduction générale

Un nanomètre¹...50000 fois plus petit que l'épaisseur d'un cheveu...Cela correspond aux dimensions des plus petits constituants de la matière. Nous ne pouvons l'observer directement car nos yeux ne sont pas capables de détecter des dimensions inférieures à 400-500 nm, même avec l'aide d'un microscope optique. Pourtant ce monde nous entoure de plus en plus, dans les ordinateurs ou dans les téléphones dans lesquels les composants électroniques sont de plus en plus petits. Comment en est-on arrivé là ?

L'histoire a débuté en 1947 par l'invention du premier transistor bipolaire dans le laboratoire Bell par J. Bardeen, W. Brattain et W. Shockley. Depuis, la taille des transistors n'a cessé de diminuer afin d'augmenter le nombre de composants par puce permettant de diminuer les coûts de production par composant et la rapidité des circuits. Gordon Moore, co-fondateur de la société Intel, a alors observé que le nombre de transistors sur une puce de silicium doublait tous les 18 mois. Ceci a été rendu possible par les progrès effectués en matière de lithographie et d'observation des composants à l'échelle nanométrique. Ainsi, le 8086 d'INTEL, sorti en 1978 comptait 29 000 transistors alors qu'aujourd'hui, les microprocesseurs en dénombrent plus de 120 millions. De plus, le coût associé à la miniaturisation devient de plus en plus élevé et le comportement des transistors est de plus en plus affecté par cette miniaturisation (courant de fuites à travers l'oxyde par effet tunnel par exemple).

Des directions de recherche sont établies par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) pour palier à ce problème. De nouvelles voies de recherche portent sur de nouvelles techniques de fabrication, de nouveaux matériaux ou encore de nouvelles architectures. L'utilisation de nanotubes ou de nanofils est une des voies proposées. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dans laquelle nous allons fabriquer et étudier des nanofils de silicium.

Dans le premier chapitre, nous décrirons les phénomènes de transport pouvant exister dans les systèmes mésoscopiques, puis nous donnerons les différents moyens de fabrication des nanofils. Deux voies distinctes seront présentées : la voie ascendante (ou bottom-up) et la voie descendante (ou top-down). Ensuite, nous décrirons diverses applications réalisées à partir de nanofils.

Ayant choisi de fabriquer les nanofils par une approche top-down, le deuxième chapitre sera consacré à la présentation et à la description des outils de fabrication et de caractérisation, et le troisième chapitre donnera les détails du procédé tech-

¹un nanomètre vaut un milliardième de mètre, soit 10^{-9} m

INTRODUCTION GENERALE

nologique utilisé pour réaliser les nanofils. Deux techniques de lithographie ont été envisagées : la lithographie par AFM et la lithographie électronique. Cette dernière a été préférée à la première pour des raisons de reproductibilité, et l'ensemble des composants (gravure des nanofils, métallisations des contacts et des grilles) ont alors été fabriqués par cette voie. Nous décrirons alors les différents types d'échantillons réalisés, et nous donnerons le détail de chaque étape technologique (type de résines, isolation au nanomasqueur, chimie de gravure, métaux utilisés...).

Enfin, les deux derniers chapitres (4 et 5) présenteront des mesures électriques réalisées sur ces nanofils. Le quatrième chapitre montrera que nous sommes capables de mesurer la densité de défauts de surface ainsi que le niveau de dopage dans les nanofils par de simples mesures $I(V)$. Des mesures à température variable seront également présentées, mettant en évidence l'importance de la diffusion des phonons liés à la surface (et non au volume) des nanofils. Dans le cinquième chapitre, nous présenterons des applications possibles réalisées avec les nanofils pour la nano-électronique et la nano-bio-détection. Il s'agira de la réalisation d'un décodeur, d'un commutateur de courant et d'un capteur biologique.

Chapitre I

Systèmes 1D à l'échelle nanométrique

Sommaire

I.1	Introduction	8
I.2	Transport dans les systèmes mésoscopiques	8
I.2.1	Les grandeurs caractéristiques	8
I.2.2	La quantification de la conductance	10
I.2.3	Le blocage de Coulomb	12
I.3	Les nanofils, systèmes 1D nanométriques	20
I.3.1	Fabrication par approche bottom-up	21
I.3.1.1	Synthèse par VLS (Vapeur-Liquide-Solide)	21
I.3.1.2	Autres techniques de synthèse	24
I.3.1.3	Techniques d'assemblage des nanofils	27
I.3.2	Fabrication par approche top-down	30
I.3.2.1	Lithographie électronique	31
I.3.2.2	Lithographie en microscopie champ proche	32
I.3.2.3	Le nanoimprint	33
I.3.3	Applications	34
I.3.3.1	En électronique classique : FET, FinFET	34
I.3.3.2	En électronique à un électron : SET	36
I.3.3.3	En électronique numérique : portes logiques, décodeur	37
I.3.3.4	En optoélectronique-photonique	39
I.3.3.5	Capteurs : Détection biologique et chimique	40
I.4	Conclusion	41
	Bibliographie	43

I.1 Introduction

Depuis quatre décades, l'industrie des semiconducteurs s'est distinguée par sa rapidité à produire des composants de plus en plus performants. La diminution de la taille des composants est le facteur prépondérant de cette amélioration, permettant une densité d'intégration de plus en plus importante (nombre de composants par puce). Cependant, la lithographie optique classique ne permet pas d'obtenir des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres voire moins. Des solutions alternatives sont établies par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [1] et également par l'ENIAC (European Nanoelectronics Initiative Advisory Council) [2] pour surmonter ce problème. Ainsi, les études actuelles pour «l'après CMOS» portent sur :

- de nouvelles techniques de fabrication (e-beam, nanoimprint,...)
- de nouveaux matériaux (organiques et inorganiques)
- la compréhension du transport électrique dans les nanostructures (transport balistique, effets monoélectroniques, phénomènes quantiques)
- de nouvelles architectures (en 3 dimensions)

La voie que nous avons choisie dans cette thèse est la fabrication de composants à partir de nanofils. Les dimensions de ces derniers étant petites devant les longueurs caractéristiques que sont la longueur d'onde de Fermi, le libre parcours moyen et la longueur de cohérence de phase, des effets quantiques peuvent apparaître. Nous débuterons donc ce chapitre par quelques notions de base sur le transport dans les systèmes de basse dimensionnalité. Nous verrons qu'à ces dimensions, le transport peut devenir un transport monoélectronique et des effets de quantification peuvent se présenter.

Dans un second temps, nous décrirons les différentes façons de fabriquer ces nanofils, soit par une approche bottom-up, soit par une approche top-down. Les différentes techniques existantes dans ces deux approches seront détaillées, et pour terminer, les applications des nanofils seront présentées.

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

I.2.1 Les grandeurs caractéristiques

Il est bien connu que la conductance G d'un système macroscopique de section S et de longueur L obéit à la loi :

$$G = \frac{\sigma S}{L} \tag{I.1}$$

où σ est la conductivité du matériau qui ne dépend pas de ses dimensions. Mais jusqu'à quel point pouvons nous diminuer ces dimensions avant que cette loi ne s'effondre ? Dans les systèmes mésoscopiques (intermédiaire entre microscopiques ($< 1\text{nm}$) et macroscopique ($> 1\mu\text{m}$)), il devient nécessaire de comparer les dimensions du système avec ces 3 longueurs : la longueur d'onde de Fermi, le libre parcours moyen et la longueur de cohérence de phase [3, 4].

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

La longueur d'onde de Fermi (λ_F)

La longueur d'onde de Fermi est la longueur d'onde de de Broglie pour les électrons situés à l'énergie de Fermi. A basse température, le courant est dû principalement aux électrons proches du niveau de Fermi, et par conséquent la longueur d'onde de Fermi devient la longueur pertinente. Cette longueur vaut :

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \quad (\text{I.2})$$

avec k_F le vecteur d'onde de Fermi. Cette longueur est reliée à l'énergie de Fermi, pour un gaz d'électrons libres, par :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (\text{I.3})$$

avec n la densité volumique de charges et m^* la masse effective de l'électron.

Pour donner un ordre de grandeur, en prenant le cas du GaAs (semi-conducteur à gap direct), pour un niveau d'énergie situé à 25 meV au-dessus de E_C (c'est à dire $k_B T$ à 300K) et dans l'approximation du gaz d'électrons libres, nous trouvons une valeur de $\lambda_F \approx 30 \text{ nm}^1$. En revanche, dans un métal, cette longueur est typiquement de l'ordre de la distance entre les atomes, pour le cuivre par exemple ($\rho = 8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) λ_F vaut 0.5 nm.

Le libre parcours moyen (L_m)

Le libre parcours moyen est la longueur moyenne que l'électron peut parcourir dans le matériau sans subir de collisions qui viendraient changer son moment initial. Cette valeur est affectée par les impuretés du cristal, mais également par les phonons (vibrations du réseau). Elle peut atteindre plusieurs microns pour des semi-conducteurs de bonne qualité.

La longueur de cohérence de phase (L_φ)

La longueur de cohérence de phase représente la distance sur laquelle l'électron garde sa mémoire de phase. Les phonons ainsi que les interactions électron-électron ont un effet sur cette longueur. Si la longueur totale de l'échantillon est plus petite que cette longueur, alors les électrons peuvent être décrits comme une fonction d'onde sur tout le système.

Ainsi, la comparaison entre le libre parcours moyen et les dimensions du système étudié va donner lieu à plusieurs régimes de fonctionnement :

- transport diffusif : si les dimensions du système sont beaucoup plus grandes que le libre parcours moyen
- transport balistique : si les dimensions du système sont beaucoup plus petites que le libre parcours moyen

¹la masse effective d'un électron en bas de bande de conduction dans le GaAs vaut : $m^* = 0.066m$

Des effets liés à la diminution des différentes longueurs, rendue possible par les progrès technologiques, ont alors été observés, comme la quantification de la conductance dans les systèmes balistiques ou encore le blocage de Coulomb.

I.2.2 La quantification de la conductance

Nous avons vu que la conductance pour les système macroscopique obéissait à l'équation I.1. Cependant, si cette relation restait vrai quelle que soit la longueur ($L \ll L_m$), la conductance augmenterait indéfiniment. Or, expérimentalement, il a été trouvé qu'il existait une valeur de conductance finie $G_C=77 \mu S$ (résistance équivalente de $12.9 \text{ k}\Omega$) lorsque la longueur du système devenait bien plus petite que le libre parcours moyen [5–7]. Pour expliquer ce phénomène, nous allons prendre un conducteur balistique connecté à deux réservoirs d'électrons (voir fig I.1).

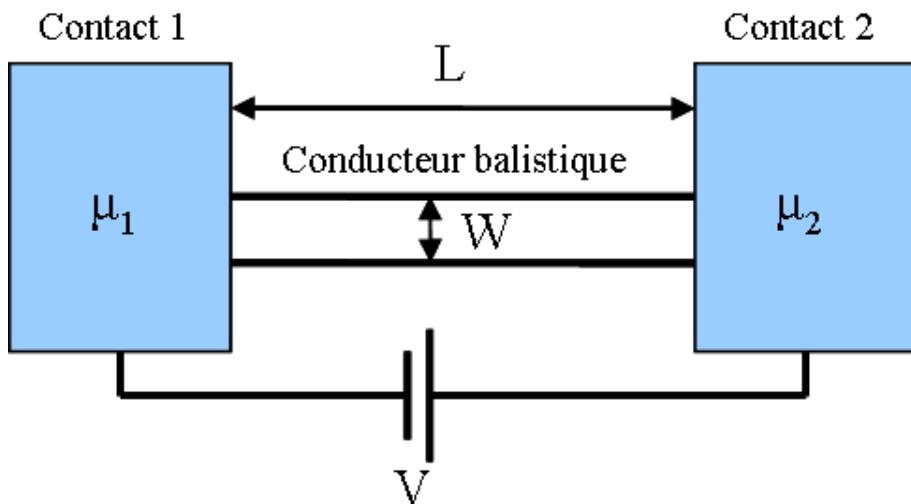


FIG. I.1 – Modèle d'un conducteur balistique

Dans un premier temps, nous allons supposer que le conducteur balistique ne possède qu'un seul canal de transmission, et que la probabilité qu'un électron partant d'une électrode arrive sur l'autre électrode soit de un. De ce fait, le courant est égal à :

$$I = e \int_0^{eV} n(E) v(E) dE \quad (\text{I.4})$$

or la densité d'état par unité de longueur du conducteur vaut :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}} = 2 \left(2\pi \frac{dE}{dk} \right)^{-1} \quad (\text{I.5})$$

et la vitesse d'un électron vaut :

$$v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (\text{I.6})$$

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

Donc en remplaçant les expressions I.5 et I.6 dans I.4, les dérivées par rapport au vecteur d'onde se simplifient et on obtient l'expression du courant suivante :

$$I = \frac{2e^2}{h}V = G_C V \quad (\text{I.7})$$

On retrouve bien une conductance finie G_C de $77 \mu\text{S}$ pour un conducteur balistique. De même, nous pouvons étendre ce résultat si plusieurs modes entrent en jeu dans le courant, et si nous considérons que le nombre de mode (M) est constant sur la plage $\mu_1 - \mu_2$, alors le courant peut s'écrire :

$$I = \frac{2e^2}{h}MV \quad (\text{I.8})$$

Cette résistance vient des interfaces entre le conducteur balistique et les plots de contact, c'est pourquoi nous parlons de cette résistance (G_C^{-1}) comme une résistance de contact. En fait, dans les contacts, le courant est porté par une infinité de modes, alors que dans le conducteur balistique, il n'y a que quelques modes qui contribuent au courant, ce qui requiert une redistribution du courant à l'interface, et qui entraîne une résistance à l'interface. La formule de Laudauer généralise ce phénomène en ajoutant un coefficient de transmission $0 < T < 1$ qui représente la probabilité qu'un électron injecté d'un côté du conducteur soit transmis de l'autre côté [8–10] :

$$G = \frac{2e^2}{h}MT \quad (\text{I.9})$$

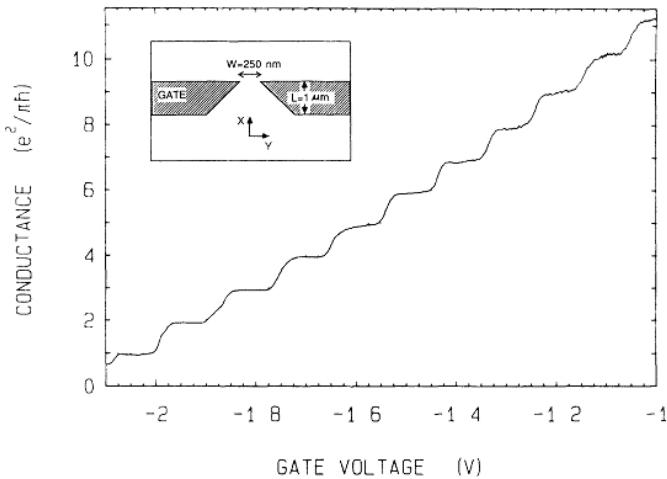


FIG. I.2 – Conductance obtenue par un point de constrictions. Dans l'encart, vue de dessus du dispositif; à $V_g=-0,6\text{V}$, le gaz d'électrons libres sous la grille est déplété et la conduction n'a lieu qu'à travers le point de contact uniquement. En réduisant encore la tension de grille, la largeur du point de contact (W) peut être réduite progressivement, jusqu'à devenir nulle pour une tension de grille de $-2,2\text{V}$. [5]

La première expérience montrant ce phénomène sur des semi-conducteurs a été réalisée par B. J. Van Wees *et al.* en 1988 [5]. Ils ont utilisé une hétérostructure de

GaAs-AlGaAs qui permet d'obtenir à l'interface un gaz bidimensionnel d'électrons qui peut être déplié localement en appliquant une tension négative sur une grille se trouvant à la surface de l'échantillon. Ils ont ainsi réalisé un point de constriction dont la largeur est modifiée par la tension appliquée sur la paire d'électrodes supérieures. La conductance mesurée varie bien de façon discrète en $2e^2/h$ (voir figure I.2). Des résultats similaires ont été reportés la même année par D. Wharam *et al.* [6].

I.2.3 Le blocage de Coulomb

L'effet tunnel

Pour expliquer le phénomène de blocage de Coulomb, il est nécessaire d'introduire le concept de barrière tunnel. En mécanique classique, si l'on considère une barrière de potentiel de hauteur V_0 et un électron ayant une énergie $E < V_0$, l'électron ne pourra pas passer la barrière. La mécanique quantique quand à elle attribue aux électrons une probabilité non nulle de traverser cette barrière en associant une fonction d'onde Ψ obéissant à l'équation de Schrödinger.

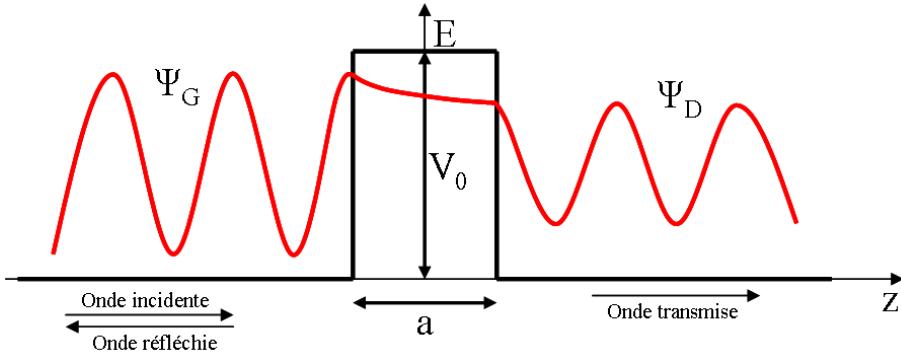


FIG. I.3 – Représentation de l'effet tunnel

Dans le cas unidimensionnel présenté en figure I.3, les solutions de l'équation de Schrödinger donnent pour les régions situées à gauche et à droite de la barrière des ondes progressives :

$$\Psi_G(z) = A \exp(-ikz) + B \exp(ikz) \quad (I.10)$$

$$\Psi_D(z) = A'' \exp(-ikz) \quad (I.11)$$

$$\text{avec } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (I.12)$$

et à l'intérieur de la barrière une onde évanescante :

$$\Psi(z) = A' \exp(-\alpha z) + B' \exp(\alpha z) \quad (I.13)$$

$$\text{avec } \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (I.14)$$

Ainsi, en exploitant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée, on trouve un coefficient de transmission qui caractérise la transparence de

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

la barrière tunnel :

$$T(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \alpha^2}{2\alpha k}\right)^2 \sinh^2(\alpha a)} \quad (\text{I.15})$$

Il faut donc noter que le coefficient de transmission T dépend de la hauteur V_0 et de la largeur a de la barrière de potentiel.

Double jonction tunnel

Nous pouvons attribuer aux jonctions tunnel des éléments classiques de la théorie des circuits, à savoir une résistance R_t , qui reflète l'opacité de cette barrière, mise en parallèle avec une capacité C , qui exprime le fait que des charges pourront venir s'accumuler contre la barrière. Prenons maintenant le cas de deux jonctions tunnel en série ayant les mêmes caractéristiques (C, R_t) (voir figure I.4).

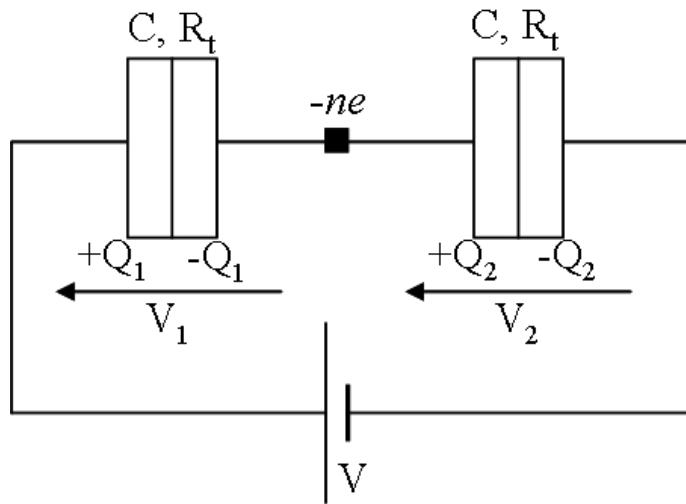


FIG. I.4 – Double jonction tunnel

Nous choisissons le potentiel de référence tel que le nombre d'électrons en excès dans l'îlot soit nul. Si une polarisation $V \neq 0$ est appliquée, le nombre d'électrons en excès dans l'îlot variera de façon discrète $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ grâce à des transferts par effet tunnel à travers l'une ou l'autre des barrières. Les équations de Kirchhoff pour un tel système nous donnent :

$$V_1 = \frac{CV - ne}{2C} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{CV + ne}{2C} \quad (\text{I.16})$$

$$\text{d'où } Q_1 = \frac{1}{2}(CV - ne) \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{1}{2}(CV + ne) \quad (\text{I.17})$$

Ainsi, l'énergie électrostatique stockée dans l'îlot vaut :

$$E_C = \frac{Q_1^2}{2C} + \frac{Q_2^2}{2C} = \frac{1}{4} \left(CV^2 + \frac{(ne)^2}{C} \right) \quad (\text{I.18})$$

Pour que le transfert d'une charge $-e$ intervienne, il faut que le travail effectué par la source soit supérieur ou égal à la variation d'énergie électrostatique dans

CHAPITRE I. SYSTÈMES 1D À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

l'îlot. Comme le système est symétrique, l'ajout d'un électron dans l'îlot correspond à l'apport d'une charge $+e/2$ sur l'électrode 1 par la source. De ce fait, il faut nécessairement :

$$\frac{e}{2}V \geq \frac{e^2}{4C} \quad (I.19)$$

$$V \geq \frac{e}{2C} = \frac{e}{C_\Sigma} \quad (I.20)$$

avec C_Σ la capacité totale du système.

Cette tension de seuil vient du fait qu'il faut fournir une énergie $E_C = \frac{e^2}{2C_\Sigma}$ pour réussir à transférer un électron dans l'îlot comme le montre la figure I.5.

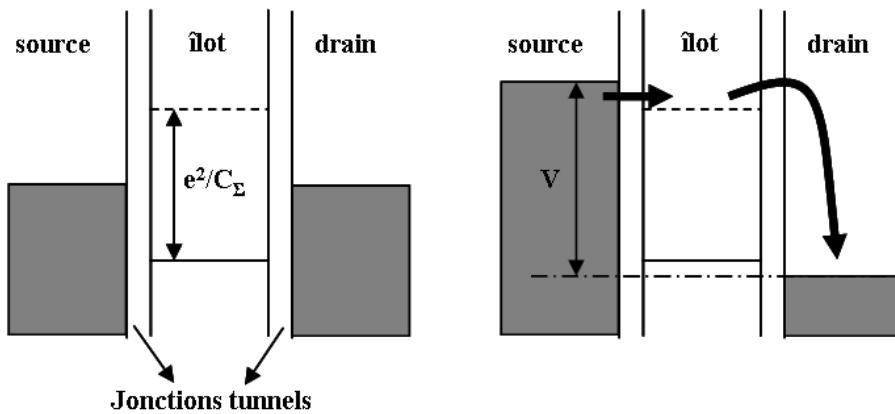


FIG. I.5 – Schéma montrant le blocage de Coulomb à gauche et l'application d'une polarisation permettant le passage de l'électron à droite [11]

Conditions nécessaires pour voir ces effets de blocage de Coulomb

Pour que ces phénomènes soient visibles, il y a deux conditions à respecter.

Tout d'abord, il faut que les fluctuations thermiques de l'énergie soient suffisamment faibles pour ne pas induire de fluctuations de charges. Ceci se traduit par la relation :

$$E_C \gg k_B T \Leftrightarrow C_\Sigma \ll \frac{e^2}{2k_B T} \quad (I.21)$$

Ceci signifie donc que pour observer ces effets à température ambiante ($T=300K$), il faut que la capacité C_Σ soit inférieure à 3 aF. Ainsi, si l'on considère le cas d'une sphère de silicium dans du SiO_2 , le diamètre doit être inférieur à 13 nm².

Ensuite, il faut que les jonctions tunnel confinent suffisamment l'électron dans l'îlot, ce qui veut dire qu'il existe une valeur minimale de R_t . Les fluctuations quantiques sont gouvernées par le principe d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t > \frac{\hbar}{2} \quad (I.22)$$

²La capacité d'une sphère vaut $C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r d$, avec $\epsilon_r = 3.8$ pour le SiO_2

avec Δt correspondant au temps de chargement de l'îlot, c'est à dire $R_t C_\Sigma$, et ΔE à l'énergie de chargement électrostatique $E_C = e^2/(2C_\Sigma)$. Ce qui donne finalement :

$$R_t \gg \frac{\hbar}{e^2} = R_Q \quad (\text{I.23})$$

où R_Q est le quantum de résistance vaut environ $4,1 \text{ k}\Omega$.

Polarisation supérieure au seuil

Dans le cas d'une polarisation supérieure au seuil, c'est-à-dire $|V| > e/C_\Sigma$, lorsqu'un électron aura été transféré dans l'îlot, il sera alors énergétiquement favorable qu'un électron quitte l'îlot par l'autre jonction avant qu'un autre électron ne rentre dans l'îlot. Ainsi, il y aura un ensemble corrélé de transferts par effet tunnel entre les états $n = 0$ et $n = 1$ donnant lieu à un courant non nul et à une caractéristique purement resistive, de pente $1/(2R_t)$ dans le cas d'une jonction symétrique (voir figure I.6).

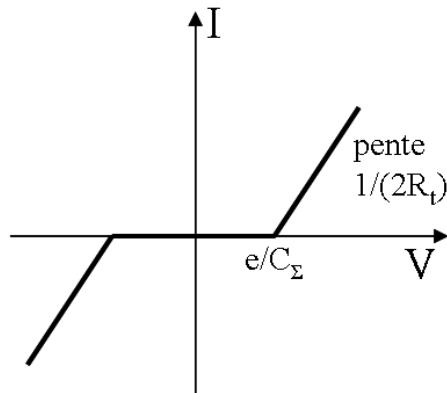


FIG. I.6 – Caractéristique I-V d'une double jonction symétrique

Transistor à un électron

Nous allons maintenant étudier l'effet de la variation d'une tension de grille et de la présence d'une capacité de grille sur le dispositif (voir figure I.7).

Grâce à la capacité de grille C_G , le nombre de charges présentes dans l'îlot peut être contrôlé par la tension V_G .

Dans ces conditions, l'énergie du système est donnée par l'énergie totale de l'îlot contenant n électrons, à laquelle il faut soustraire le travail des sources de tensions. La source étant à la masse, il n'y a que les contributions du drain et de la grille :

$$E(n) = \frac{e^2 n^2}{2C_\Sigma} - e n \left(\frac{C_D V_D + C_G V_G}{C_\Sigma} \right) \quad (\text{I.24})$$

Nous allons maintenant voir comment la conduction électrique peut se faire à travers ce type de structure. Pour avoir un passage de courant de la source vers l'îlot et de l'îlot vers le drain, la condition est :

$$0 \geq E(n+1) - E(n) \geq -eV_D \quad (\text{I.25})$$

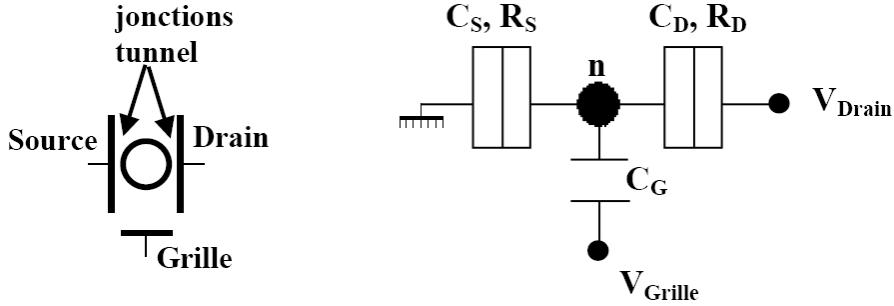


FIG. I.7 – Schéma du transistor à un électron [12]

Ainsi, on obtient :

$$0 \geq e(n + \frac{1}{2}) - C_D V_D - C_G V_G \geq -C_\Sigma V_D \quad (\text{I.26})$$

Ce système d'inéquations donne donc deux conditions de stabilité pour avoir un courant à travers la structure :

$$V_G \geq \frac{e}{C_G} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{C_D}{C_G} V_D \quad (\text{I.27})$$

$$V_G \leq \frac{e}{C_G} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{C_\Sigma - C_D}{C_G} V_D \quad (\text{I.28})$$

De ces inéquations, nous pouvons en déduire deux choses : la périodicité de courant en fonction de la tension de grille et le diagramme de stabilité d'un transistor à un électron.

En effet, dans le cas où la tension de drain est très faible ($V_D \approx 0$), on obtient :

$$V_G \approx \frac{e}{C_G} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I.29})$$

Ainsi, lorsque la tension drain-source est très faible, on peut observer des oscillations de courant en fonction de la tension de grille (voir figure I.8).

Ensuite, en représentant les conditions des inégalités I.27 et I.28 dans le plan (V_G, V_D) , nous obtenons une cartographie de courant appelé diagramme de stabilité (voir figure I.9).

Les régions noires correspondent aux zones où le courant est nul (le nombre d'électron dans l'îlot est constant). Ces zones sont appelées diamants de Coulomb, et leur géométrie permet d'obtenir de nombreuses informations sur les caractéristiques du système. Ainsi, les pentes des diamants correspondent au rapport des différentes capacités du circuit :

$$p_1 = \frac{C_\Sigma - C_D}{C_G} \quad (\text{I.30})$$

$$p_2 = -\frac{C_D}{C_G} \quad (\text{I.31})$$

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

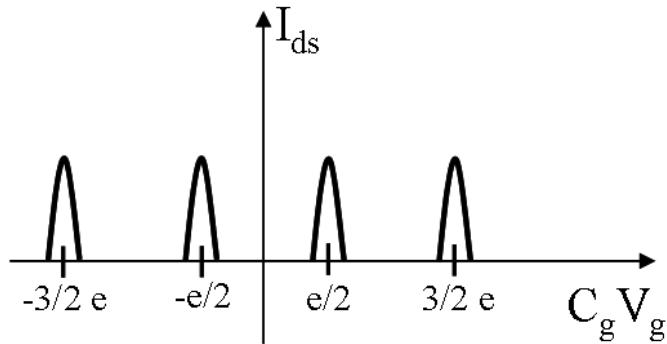


FIG. I.8 – Oscillations de courant pour un transistor à un électron pour une tension de drain fixée

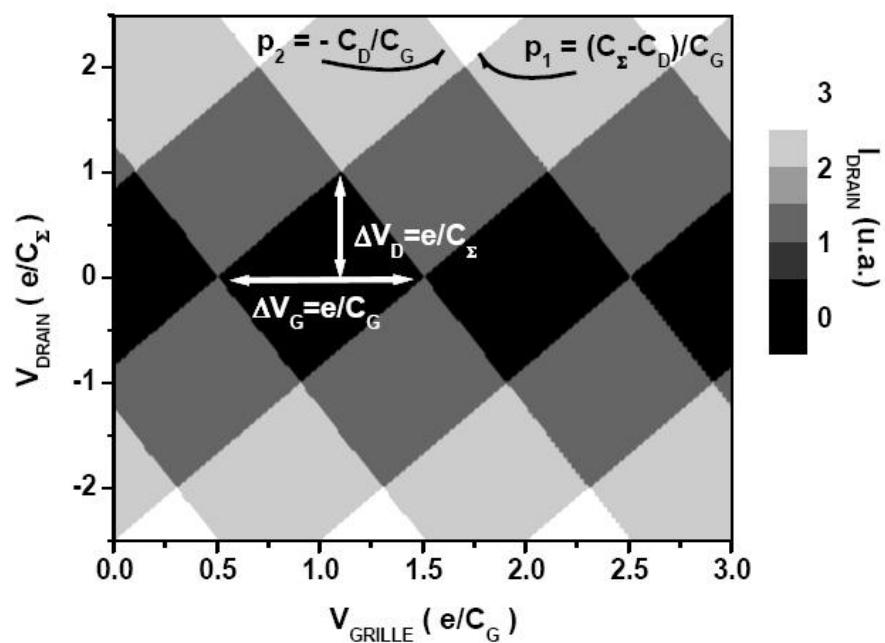


FIG. I.9 – Diagramme de stabilité d'un transistor à un électron [12]

CHAPITRE I. SYSTÈMES 1D À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

La diagonale horizontale des diamants donne la périodicité des pics de courant :

$$\Delta V_G = \frac{e}{C_G} \quad (\text{I.32})$$

Et enfin, la mi-hauteur des diamants, aussi appelée gap de Coulomb, donne l'intervalle de tension de drain pour lequel le courant est nul :

$$\Delta V_D = \frac{e}{C_\Sigma} \quad (\text{I.33})$$

Les premières observations expérimentales d'effets monoélectroniques ont été réalisées (à 1,1K) en 1987 par Fulton et Dolan, dans des transistors à un électron utilisant des jonctions tunnel d'aluminium oxydé [13]. Par la suite, de nombreux exemples de transport mésoscopique dans les semi-conducteurs ont été réalisés. Tout d'abord, dans des hétérostructures de GaAs/AlGaAs [14–16], pour lesquelles le transport électronique se fait dans un gaz bi-dimensionnel d'électrons libres formé par la structure de bande même de l'hétérostructure. Ainsi, les électrons se trouvent dans une zone de GaAs de très bonne cristallinité dans laquelle il n'y a pas de dopants, ce qui permet une mobilité élevée. Kouwenhoven *et al.* ont ainsi obtenu un diagramme de stabilité remarquable sur un point quantique vertical GaAs/AlGaAs (voir figure I.10). Sur ce diagramme, les diamants blancs correspondent aux zones de blocage de Coulomb, c'est à dire que le nombre d'électrons dans l'îlot est constant. Grâce à la tension de grille, le diamètre effectif du disque peut être réduit de quelques centaines de nanomètres à zéro nanomètre, ce qui permet de contrôler le nombre d'électrons présents dans l'îlot, de ~ 70 , jusqu'à zéro. Les diamants pour $N=2, 6$ et 12 sont exceptionnellement larges, et correspondent au remplissage complet des différentes couches de l'îlot 2D. Nous sommes ici en présence d'un véritable «atome artificiel», sur lequel on peut rajouter les électrons un par un.

Par la suite, de nombreuses publications ont montré des effets mono-électroniques dans des dispositifs à base de silicium. Les barrières tunnel y sont définies soit par des barrières réalisées géométriquement [17] ou électrostatiquement [18, 19], soit par les propriétés intrinsèques du matériau. Ainsi, les structures réalisées sont soit des nanofils fortement dopés [20–23], soit des constrictions simples [24], soit des doubles constrictions [17, 25–27]. Pour les nanofils, nous y reviendrons dans la partie application des nanofils en section I.3.3. Vu les faibles dimensions nécessaires pour les jonctions tunnel, les structures à constrictions sont généralement formées à partir de substrat SOI (Silicon On Insulator) par lithographie électronique. Un exemple de double constriction est donné en figure I.11 où Sakamoto *et al.* [17] ont utilisé un film mince de silicium fortement dopé pour obtenir un îlot de silicium d'un diamètre de 45 nm par transfert de masque par lithographie électronique et gravure RIE. Les oscillations de Coulomb en fonction de la tension de grille latérale sont nettement visibles jusqu'à 15K.

Des effets de blocage de Coulomb ont pu être observés à plus haute température, jusqu'à température ambiante. C'est le cas d'un point quantique contrôlé par une grille supérieure réalisé par Ishikuro *et al.* [24] (voir figure I.12). La largeur du point de contact est fonction de la dose d'écriture lors de la lithographie électronique ; jusqu'à 30 nm de large, ils ont observé un comportement normal du type MOSFET,

I.2 Transport dans les systèmes mésoscopiques

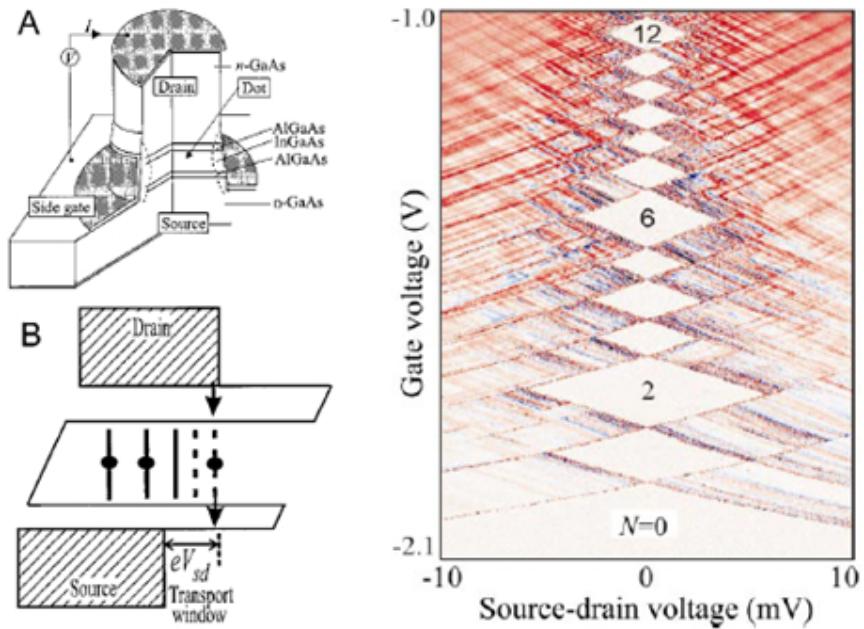


FIG. I.10 – Schéma du point quantique vertical GaAs/AlGaAs (A), du diagramme de bande associé (B) et diagramme de stabilité obtenu [16]

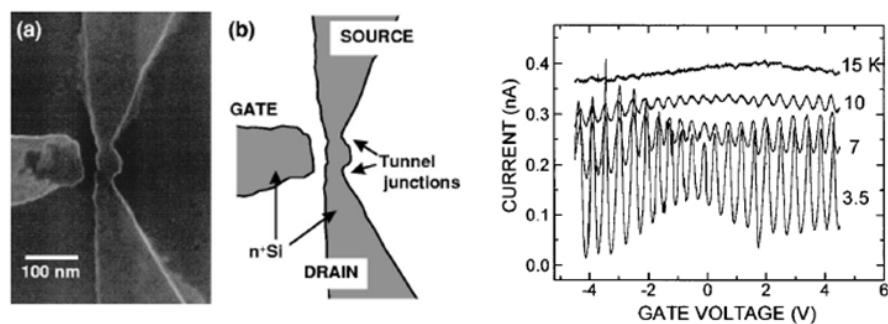


FIG. I.11 – Vue au MEB du transistor à un électron (a) et vue schématique (b). A droite, courbes du courant en fonction de la tension de grille pour différentes températures [17]

même à 4,2K, alors qu'en diminuant encore la largeur, les composants ont montré des effets de blocage de Coulomb, ce qui indique que le canal est séparé par des barrières tunnel. Plus la température augmente, plus les oscillations de Coulomb s'atténuent, mais on les devine encore à 300K.

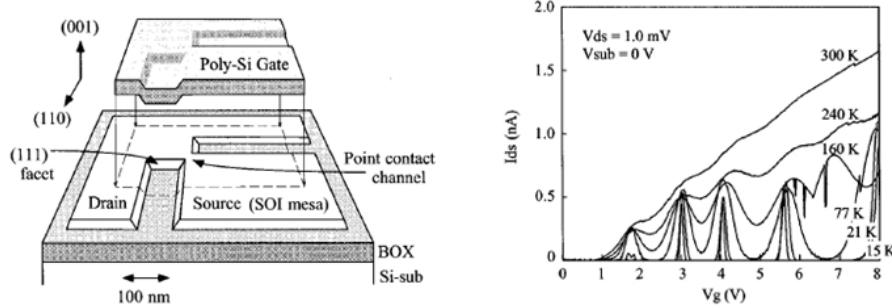


FIG. I.12 – Vue schématique du point de contact en silicium de type MOSFET et courbes de courant en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de température [24]

Ces effets d'électronique à un électron apparaissent lorsque les dimensions des structures deviennent nanométriques. Comme nous l'avons vu précédemment, les nanofils sont une des voies possibles donnée par l'ITRS pour continuer la miniaturisation des composants [1]. Ces nanofils permettent de réaliser à la fois des transistors à effet de champ, mais également des transistors à un électron, ainsi que de nombreuses autres applications (portes logiques, LEDs, biocapteurs,...). Nous allons donc voir maintenant les différentes façons de fabriquer des nanofils, puis nous nous attacherons aux applications possibles pour ces derniers.

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

Pour fabriquer des nanofils, deux grandes approches sont possibles : l'approche top-down ou l'approche bottom-up.

L'approche bottom-up part d'objets de tailles nanométriques pour former une architecture plus complexe par synthèse ou par auto-assemblage. De nombreuses méthodes existent pour former des nanofils par cette approche, la plus utilisée étant la méthode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) que nous décrirons par la suite. Le problème majeur de cette approche réside dans la localisation des nanofils de façon contrôlée, condition nécessaire pour une intégration à grande échelle. Depuis ces dernières années, de nombreux travaux sont menés sur ces nanofils, aussi bien sur la croissance que sur la caractérisation de ces derniers [28–33].

L'approche top-down est l'approche classique utilisée dans la micro-électronique actuelle où la fabrication se fait par lithographie, puis gravure ou métallisation. Cependant, même si les méthodes conventionnelles de lithographie optique ne cessent de s'améliorer, elles ne permettent pas d'obtenir des dimensions de dispositifs de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. D'autres outils sont donc utilisés pour fabriquer ces nanofils (lithographie électronique, lithographie par microscopie champ proche, nanoimprint...).

I.3.1 Fabrication par approche bottom-up

I.3.1.1 Synthèse par VLS (Vapeur-Liquide-Solide)

Les nanofils semi-conducteurs sont généralement synthétisés en employant des nanoparticules métalliques servant de catalyseurs *via* la méthode vapeur-liquide-solide (VLS) (voir figure I.13). Dans ce procédé, les nanoparticules de métal sont chauffées au-dessus de la température eutectique du système métal/semi-conducteur choisi (température minimale à laquelle un mélange de 2 matériaux se comporte comme un corps pur du point de vue de la fusion, c'est à dire que la température reste constante pendant la transformation solide-liquide), et en présence d'une phase vapeur du semi-conducteur, il y a alors formation d'un alliage liquide au sein de la goutte. Par la présence continue du gaz réactif, la concentration du matériau dans la goutte augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation. Dans le cas de la figure I.13, le semi-conducteur est du silicium et la particule métallique est de l'or. Le gaz réactif utilisé est du silane (SiH_4). Comme le montre le diagramme de phase, l'eutectique est situé à 363°C et la concentration de silicium dans l'or est d'environ 19%. Lorsque le seuil de saturation est atteint dans la goutte, il y a une précipitation du silicium à l'interface goutte/substrat, conduisant à la nucléation du silicium solide. Ensuite, la croissance du nanofil continue à l'interface solide-liquide et la goutte reste donc au-dessus. Ainsi, la longueur du nanofil dépendra du temps de la réaction. De plus, en choisissant correctement les conditions de croissance, le diamètre du nanofil est déterminé par la taille de la particule métallique de départ [34]. Enfin, les nanofils sont parfaitement cristallisés (voir figure I.13), et l'orientation dépend de nombreux paramètres de croissance (composition du gaz, température, pression,...) ou encore de leur diamètre [35]. Wu *et al.* ont trouvé que pour des fils de petites tailles (inférieures à 10 nm), la direction privilégiée était la direction $<110>$, alors que pour des fils de grandes tailles, la direction préférentielle est la direction $<111>$.

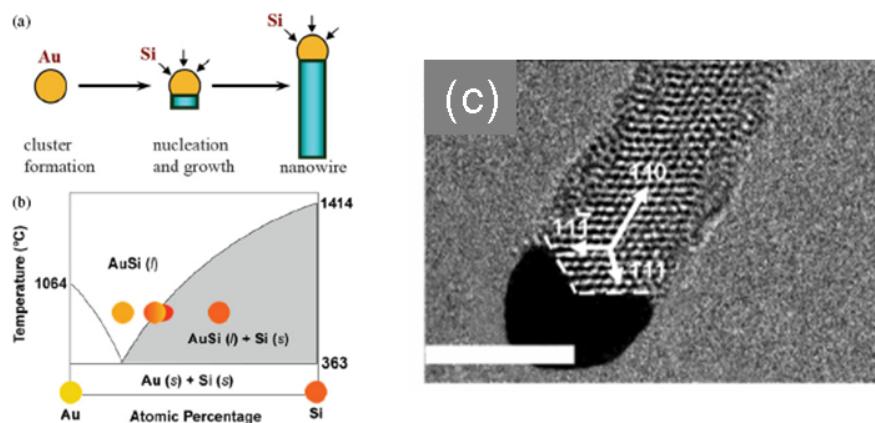


FIG. I.13 – (a) Schéma du processus de croissance VLS d'un nanofil de Si. (b) Diagramme de phase Au-Si (c) Image TEM haute résolution d'un nanofil de silicium avec son catalyseur ; la barre d'échelle vaut 5 nm [31, 35]

Des croissances de nanofils en-dessous la température eutectique ont également

CHAPITRE I. SYSTÈMES 1D À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

été rapportées dans la littérature [36, 37]. Dans ces conditions, le catalyseur peut être soit solide, soit liquide. Kodambaka *et al.* ont récemment publié une étude sur la croissance de nanofils de germanium par catalyseurs d'or suivie in-situ par TEM [37]. Ils ont alors observé que l'état du catalyseur dépendait de la température, de la pression de di-germane et de la taille de la particule. Ils ont également trouvé que la vitesse de croissance lorsque le catalyseur était solide (croissance VSS : Vapeur-Solide-Solide) était 10 à 100 fois plus lente que lors d'une croissance VLS.

Nous avons pris ici des exemples avec un catalyseur d'or. Cependant, pour être compatible avec la technologie CMOS, il faut pouvoir éviter l'or. Ainsi, de nombreux autres métaux ont été étudiés comme catalyseurs (Ag, Fe, Al, Ti,...) [38], mais peu ont donné des résultats aussi bons qu'avec l'or en terme de qualité cristalline, reproductibilité et contrôle de la direction. De même, de multiples nanofils semi-conducteurs de différents types ont été étudiés (IV-IV, III-V, II-VI), comme nous le verrons par la suite (voir figure I.17).

Dans ce mécanisme vapeur-liquide-solide, le matériau semi-conducteur formant le nanofil final peut être généré soit à partir de la décomposition de précurseurs par un procédé CVD comme nous venons de le voir (et c'est la méthode la plus couramment utilisée), soit par des méthodes de transferts d'énergie comme l'ablation laser pulsé ou encore l'épitaxie par jets moléculaires (MBE).

Le dispositif expérimental de la méthode par ablation laser est donné en figure I.14.

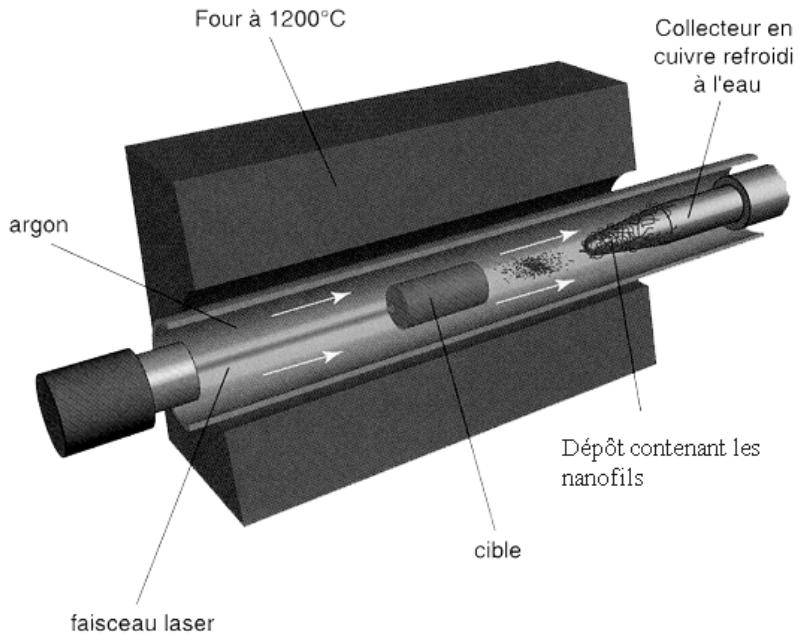


FIG. I.14 – Dispositif expérimental de la méthode par ablation laser

Le laser pulsé permet de chauffer une cible contenant les espèces à déposer qui passent alors sous forme de gaz, et le processus VLS décrit précédemment a donc lieu. Sur le schéma présenté en figure I.14, le laser vient frapper la cible située au milieu du four. La cible (par exemple du $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$) passe sous forme gazeuse et il y a

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

création de nanofils . Ensuite, le flux d'argon permet d'entraîner les nanofils formés qui sont collectés sur la pointe froide située à droite du tube en quartz. Des nanofils de 3 à 43 nm de diamètres sur des longueurs de plusieurs centaines de microns ont ainsi été obtenus [39]. Les nanofils obtenus par cette méthode ont également une très bonne cristallinité comme le montre la figure I.15, obtenue par Morales *et al.* en utilisant une cible de $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ [40].

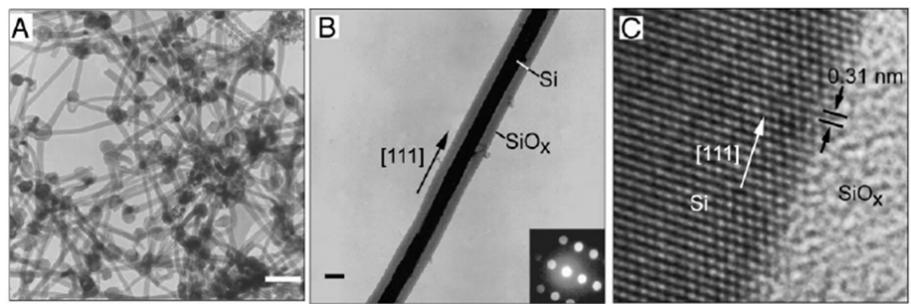


FIG. I.15 – Images TEM et HRTEM à différentes échelles de nanofils de Silicium cristallin entourés d’oxyde de silicium amorphe préparés par ablation laser. Echelle : A->100nm, B->10nm [40]

La croissance MBE consiste à chauffer le matériau (sous forme solide) à déposer afin d'obtenir le gaz précurseur par sublimation (il existe aussi une variante avec des sources gazeuses qui ressemble alors à la CVD). L'aspect le plus important de la MBE est la vitesse de dépôt très faible de l'ordre de l'Angström par seconde. Du fait de cette très faible vitesse, il est nécessaire de travailler sous ultra vide pour éviter d'incorporer des impuretés pendant la croissance (vide de l'ordre de 10^{-10} Torr). Dès 1999, Liu *et al.* ont pu obtenir des nanofils de silicium par cette méthode dont la longueur était indépendante de leur diamètre [41]. En revanche, Werner *et al.* [42] ont récemment observé une légère augmentation du rayon des nanofils lors des 15 premières minutes de croissance, passant de 56 à 64 nm.

Un avantage majeur de la technique VLS est que l'on peut réaliser des hétérostructures radiales et axiales au cours de la croissance en changeant le gaz réactif, et ainsi faire de l'ingénierie de bande dès la synthèse des nanofils. L'hétérostructure radiale correspond à des structures cœur/coquille ou cœur/multi-coquilles dans la direction perpendiculaire à la croissance du nanofil. L'hétérostructure axiale correspond à un changement de matériau selon la direction de croissance du nanofil, avec un diamètre constant pour le nanofil. La figure I.16 présente les modes de croissance de ces hétérostructures [43].

Hétérostructures radiales Les hétérostructures radiales peuvent être obtenues si la dissociation des réactifs est favorisée sur la surface du nanofil (figure I.16(d)), de façon analogue à une croissance couche par couche d'hétérostructures planaires. On peut alors répéter le processus et avoir des multi-couches (figure I.16(f)). Ces structures peuvent permettre de réaliser des transistors à haute mobilité (structure cœur/coquille Ge/Si) [44–46] ou encore des diodes à haut rendement (basé sur des nanofils de GaN avec des multi-coquilles) [47, 48], comme nous le verrons

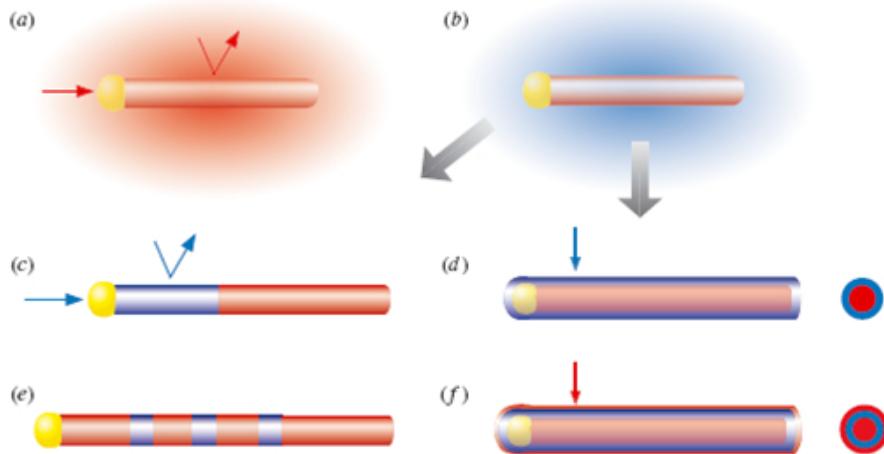


FIG. I.16 – Synthèse d'hétérostructures au sein de nanofils. En (a), croissance 1D du nanofil. En (b), changement de gaz qui permet soit une hétérostructure axiale (c et e) si le gaz réactif est incorporé préférentiellement au niveau du catalyseur, soit radiale (d et f) si le gaz est incorporé sur la surface du nanofil [43]

dans la partie applications. Dans une approche différente, la fabrication de nanofils cœur/coquille Si/SiO₂ permet par la suite en utilisant l'un des matériaux comme matériau sacrificiel de former soit des nanotubes de silice [49], soit de contrôler précisément l'espacement entre des nanofils de silicium [50].

Hétérostructures axiales A la différence des hétérostructures radiales, il faut ici que les différents gaz réactifs réagissent avec le même catalyseur pour permettre la suite de la croissance du nanofil (voir figure I.16(c et e)). Il faut donc trouver un catalyseur qui soit approprié pour la croissance des différents composés sous des conditions similaires. Duan *et al.* ont observé que pour une grande majorité des matériaux III-V et IV, les nanoparticules d'or répondent à cette exigence [51]. Ainsi, de nombreuses hétérostructures axiales ont été réalisées, notamment dans le groupe de Lieber à Harvard. La figure I.17 présente un résumé des différents types de nanofils qu'ils ont réalisés [32].

I.3.1.2 Autres techniques de synthèse

Même si la technique VLS est la plus largement utilisée, d'autres techniques de synthèse de nanofils ont également été explorées.

Basée sur une analogie avec le procédé VLS, Buhro *et al.* ont développé une méthode solution-liquide-solide pour la synthèse de nanofils semi-conducteur III-V cristallin à basse température [52]. Dans ce processus, un métal avec un point de fusion bas est utilisé comme catalyseur, et le nanofil est obtenu à partir de la décomposition chimique d'un organo-métallique (voir figure I.18). Les nanofils obtenus sont généralement cristallins avec des diamètres variant entre 10 et 150 nm et des longueurs de plusieurs micromètres.

Ainsi, par cette méthode, Korgel *et al.* ont pu obtenir des nanofils de silicium sans défaut avec des diamètres uniformes de 4 à 5 nm et des longueurs de plusieurs

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

	Group IV	Group III/V	Group II/VI
Homogeneous Structure (refs. 18, 21-36)	Si Si:B (p-type) Si:P (n-type) Ge Ge:B (p-type) Ge:P (n-type) $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	GaN GaN:Mg (p-type) GaN:Si (n-type) GaN:Mn GaP InP InP:Zn (p-type) InP:Te (n-type) GaAs InAs $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ $\text{InAs}_z\text{P}_{1-z}$	ZnS ZnS:Mn CdS CdS:Mn ZnSe CdSe
Axial Heterostructure (refs. 37-39)	n-Si/p-Si n-Si/i-Si/p-Si (n-Si/n ⁺ -Si) _n Si/NiSi	(GaAs/GaP) _n n-InP/p-InP	
Radial Heterostructure (refs. 40-46)	i-Si/p-Si Si/Ge Ge/Si Si/SiO ₂ Si/Ge/Si i-Si/SiO _x /p-Si p-Si/i-Ge/SiO _x /p-Ge	n-GaN/InGaN/p-GaN n-GaN/InGaN/p-AlGaN/p-GaN n-GaN/(InGaN MQW)/p-AlGaN/p-GaN GaN/AlN/AlGaN	CdS/CdSe Si/CdS

FIG. I.17 – Résumé des nanofils réalisés par l'équipe de Lieber à Harvard. Echelle : 10 nm [32]

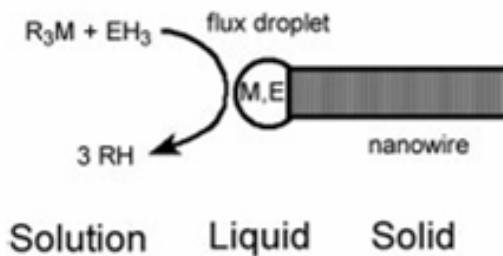


FIG. I.18 – Schéma représentant le mécanisme solution-liquide-solide. R : radical organique, M : particule métallique, E : semi-conducteur [52]

microns [53].

Une autre méthode similaire à la méthode VLS est la méthode solide-liquide-solide. Dans cette approche, le silicium provient non pas de la décomposition du silane, mais du substrat lui-même. Les fils obtenus sont généralement amorphes [54]. La figure I.19 montre les nanofils obtenus avec en encart le spectre EDX montrant la présence de silicium et d'oxygène, attribué à l'oxydation de surface une fois les nanofils mis à l'air.

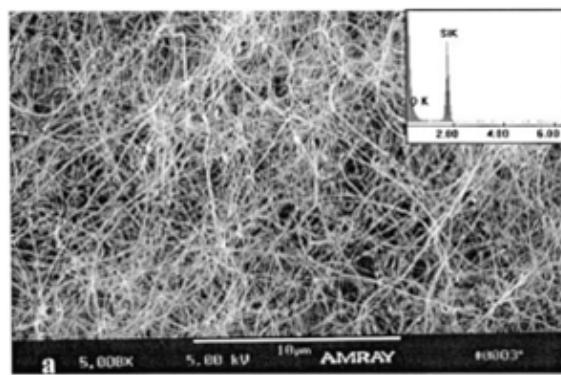


FIG. I.19 – Nanofils de silicium obtenus par la méthode solide-liquide-solide [54]

Les nanofils peuvent aussi être synthétisés par électrodéposition. Il s'agit d'un procédé de croissance à basse température. Des particules chargées en suspension dans un milieu liquide sont attirées vers une électrode sous l'influence d'un champ électrique, et de ce fait, il y a croissance du matériau sur cette électrode. Ainsi, des nanofils de ZnO ont pu être fabriqués par cette méthode [55, 56]. Ces nanofils ont des diamètres de 100 nm et des longueurs de plusieurs microns (voir figure I.20).

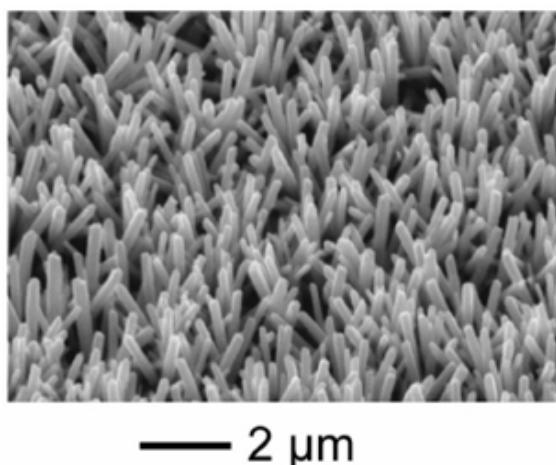


FIG. I.20 – Nanofils de ZnO obtenus par électrodéposition [56]

Il existe encore d'autres méthodes pour réaliser des nanofils, mais elles sont beaucoup moins utilisées. Nous n'en parlerons pas ici, mais la revue de Xia *et al.* [57] ainsi que le chapitre 4 de la référence [58] donnent de nombreuses autres façons de synthétiser des structures 1D.

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

I.3.1.3 Techniques d'assemblage des nanofils

La technique bottom-up permet de synthétiser beaucoup de nanofils à moindre coût, mais pour des applications industrielles, il faut également pouvoir les localiser de façon précise. En effet, la plupart des méthodes donne comme résultat une «soupe» de nanofils qui sont décrochés du substrat par ultra-sons et re-déposer sur un autre substrat par spin-coating pour être étudiés. Ainsi, il faut rechercher les nanofils sur la surface pour pouvoir les contacter de façon individuelle. C'est pourquoi des efforts sont menés sur l'assemblage des nanofils, pour pouvoir contrôler l'alignement et la localisation de ceux-ci. Deux approches sont envisagées : soit la réalisation d'une croissance localisée, soit l'utilisation de techniques d'assemblage post-croissance.

Croissance localisée Une première technique est d'utiliser une membrane poreuse d'alumine par exemple dans laquelle la taille des pores est bien contrôlée pour faire la croissance. Ainsi, lors de la croissance, les nanofils sont guidés dans ces tunnels et ont donc tous la même direction. La figure I.21 présente une image AFM d'une telle membrane.

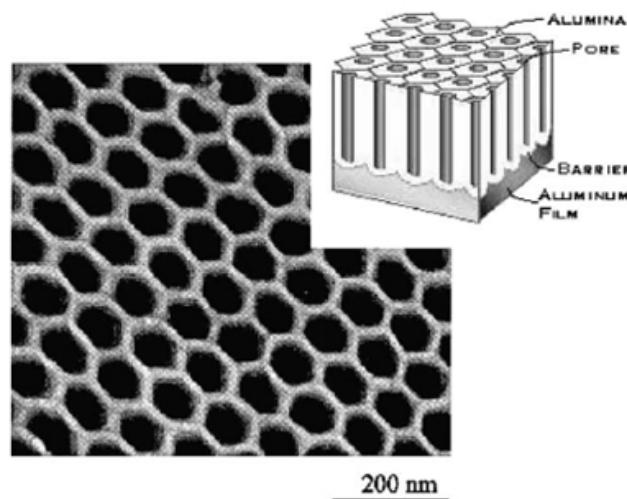


FIG. I.21 – Image AFM d'une membrane d'alumine [59]

La deuxième technique utilisée consiste à localiser les particules métalliques qui servent de catalyseurs de façon précise. Ceci peut être réalisé par lithographie électronique ou par nanoimprint avec lesquels on définit la taille des catalyseurs, et donc la taille des nanofils. La figure I.22 montre un exemple de croissance localisée où des disques d'or, définis par lithographie électronique, ont été déposés avant la croissance [60].

Saif Islam *et al.* ont ainsi fait croître des nanofils horizontaux entre deux plots en déposant les particules métalliques sur l'un des deux plots, de manière à avoir directement les fils connecter par les deux extrémités [61] (voir figure I.23).

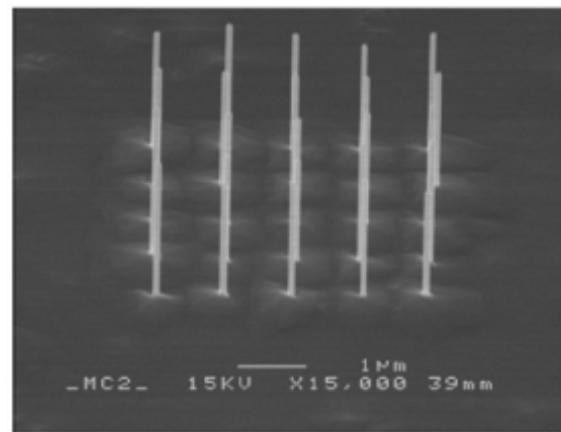


FIG. I.22 – Nanofils d’InAs localisés grâce à un dépôt localisé de disques d’or avant croissance [60]

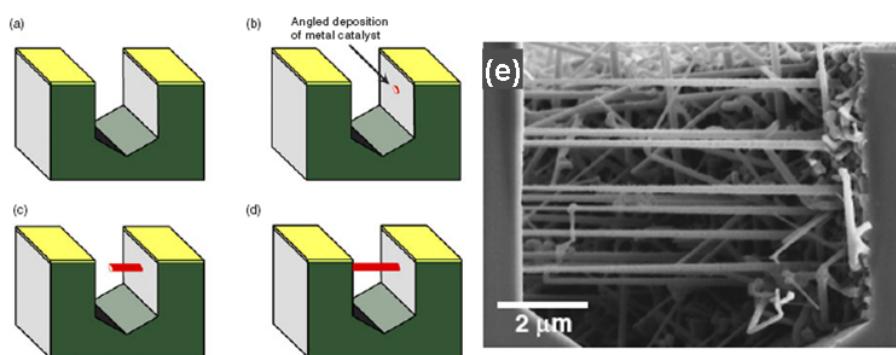


FIG. I.23 – Schéma de la croissance entre deux plots, et image MEB du résultat [61]

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

Assemblage après croissance Dans cette approche, les nanofils sont synthétisés de façon désordonnée. Ensuite, ils sont mis en solution par exemple en les cassant par ultra-sons. Grâce à ce liquide, différentes techniques permettent l’assemblage en grand nombre des nanofils.

La première démonstration réussie d’assemblage de nanofils a été réalisée par Duan *et al.* par une méthode de diélectrophorèse [62]. En déposant une goutte contenant les nanofils au milieu d’électrodes, et en polarisant celles-ci entre 50 et 100V, les nanofils auront tendance à s’aligner selon le champ électrique créé (voir figure I.24(a) et b)). Ainsi, en utilisant plusieurs électrodes, on peut venir aligner les nanofils de façon parallèle (figure I.24(c)) ou même venir croiser les nanofils en appliquant des champs perpendiculaires en deux étapes successives (figure I.24(d)).

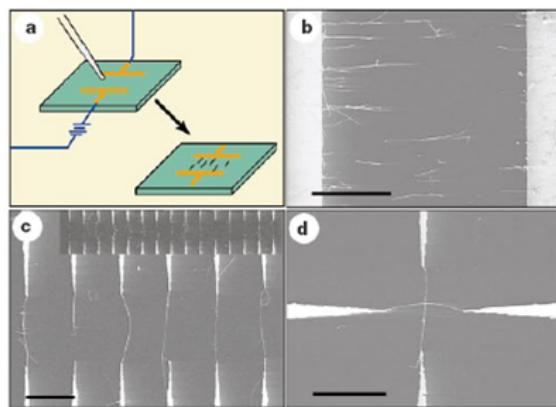


FIG. I.24 – Assemblage par diélectrophorèse [62]

Une autre méthode développée par le groupe de Lieber à Harvard et par celui de Yang à Berkeley est l’assemblage par micro-fluidique. L’alignement des nanofils est obtenu en passant une suspension de nanofils à travers un canal micro-fluidique formé par exemple entre un moule de PDMS (poly(diméthylméthoxysilane)) et le substrat plan. L’alignement peut être étendu sur plusieurs centaines de microns et n’est limité que par la taille du canal fluidique utilisé [63] (figure I.25A). De la même façon que par l’approche électrique, en changeant le sens du flux lors de deux étapes successives, on peut obtenir des nanofils croisés (figure I.25B). La partie C de la figure I.25 montre une image MEB de nanofils croisés obtenus par cette technique.

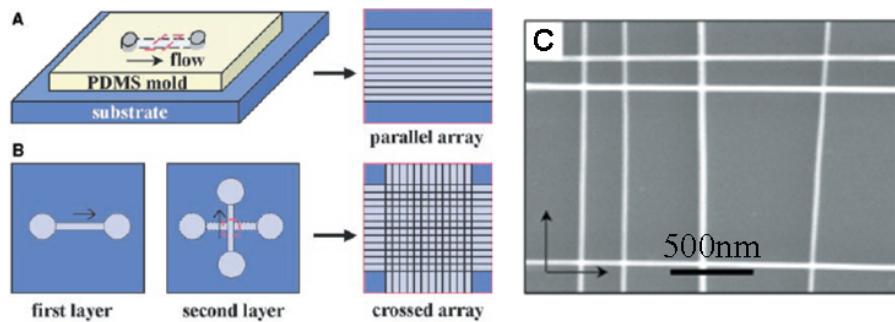


FIG. I.25 – Assemblage par micro-fluidique [63]

Enfin, il existe également la technique de Langmuir-Blodgett pour assembler les nanofils de façon parallèle entre eux. Deux barrières mobiles permettent de compresser le liquide contenant les nanofils ayant pour effets d'aligner ceux-ci entre eux. Ensuite, la couche compressée est transférée au substrat. De façon similaire à la technique micro-fluidique, cette séquence peut être répétée pour obtenir des nanofils croisés [64] (voir figure I.26).

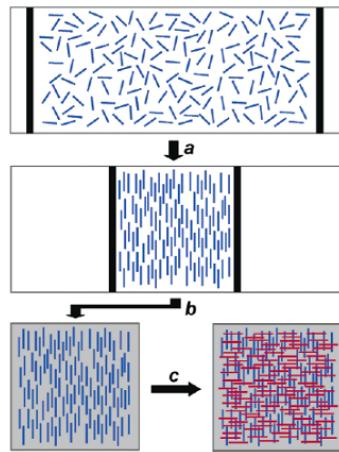


FIG. I.26 – Assemblage par la technique de Langmuir-Blodgett [64]

I.3.2 Fabrication par approche top-down

Nous venons de voir comment synthétiser des nanofils par une approche bottom-up. L'obtention de ces nanofils semi-conducteurs se fait à faible coût, mais deux points clés sont encore à développer : tout d'abord le dopage de ces structures 1D et ensuite, leur assemblage. Ces deux problèmes n'ont pas lieu dans les approches top-down puisque le dopage est le dopage du substrat qui est bien maîtrisé dans la micro-électronique actuelle, et que l'on sait précisément à quel endroit du substrat les nanofils sont fabriqués.

La résolution de la lithographie optique conventionnelle est limitée par le critère de Rayleigh, qui exprime le fait qu'il n'est pas possible de fabriquer des objets plus petits que la longueur d'onde utilisée pour la lithographie³ :

$$d_{min} = k \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (I.34)$$

avec $k=0.7-0.8$, λ est la longueur d'onde du faisceau utilisé lors de l'insolation, et NA est l'ouverture numérique du système optique. L'ouverture numérique est définie par :

$$NA = n \cdot \sin \theta \quad (I.35)$$

avec n l'indice de réfraction du milieu de propagation, généralement égal à 1 (air ou vide), et θ est l'angle maximum du cône du faisceau optique.

³Il existe maintenant des lithographies par immersion qui permettent d'obtenir une résolution inférieure à λ grâce à l'utilisation de liquide (d'indice de réfraction plus élevé) à la place de l'air entre le masque et la résine [65].

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

Pour augmenter la résolution, il faut donc diminuer la distance d_{min} . La marge de manœuvre sur l'ouverture numérique étant limitée, c'est la longueur d'onde du faisceau qui peut permettre de descendre en résolution. Cependant, la majorité des lithographies actuelles (lumière visible, ultraviolet, ultraviolet profond) n'offrent pas la possibilité d'aller en deçà de 50 nm. C'est pourquoi d'autres techniques sont utilisées pour fabriquer des dispositifs de tailles inférieures, par exemple, la lithographie électronique, la lithographie en microscopie champ proche, ou encore le nanoimprint.

Nous allons maintenant décrire brièvement la façon d'obtenir des nanofils par ces 3 approches. Les deux premières seront détaillées plus amplement dans les prochains chapitres.

I.3.2.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique consiste à envoyer des électrons sur une résine sensible aux électrons afin d'en modifier les propriétés structurales. La résolution atteinte ici peut alors être de l'ordre de quelques nanomètres seulement.

Ainsi, pour une résine dite «négative», la région insolée sera polymérisée, ce qui aura pour effet de rendre cette région plus dense. De ce fait, lors de l'étape suivante qui consiste à révéler la résine en plongeant l'échantillon dans un développeur, les régions insolées étant plus denses vont rester sur le substrat alors que les autres régions vont être dissoutes par le développeur. La résine servant alors de masque, une étape de gravure permet de transférer les motifs obtenus au substrat. Cette gravure peut être faite soit par voie humide (par exemple pour le silicium, en utilisant un bain d'hydroxyde de potassium) ou par voie sèche (par exemple une gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) qui permet d'obtenir des flancs de gravure anisotropes). Les différentes étapes sont résumées à la figure I.27, en prenant l'exemple de nanofils de silicium sur SOI (Silicon On Insulator).

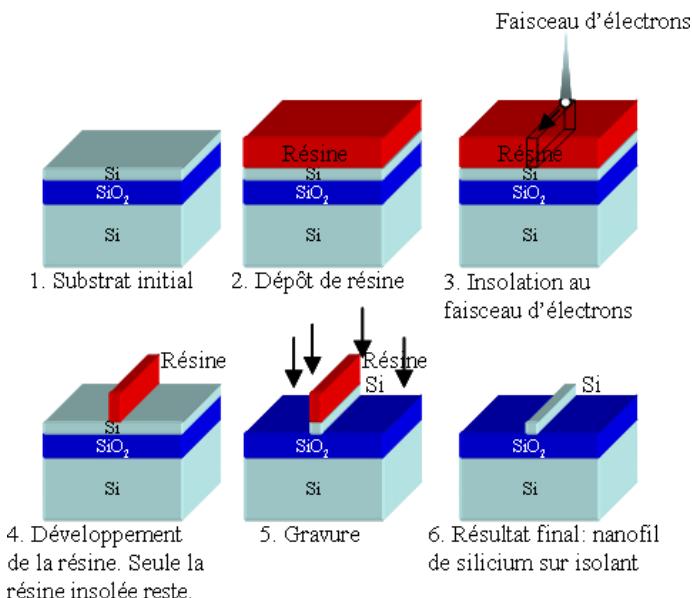


FIG. I.27 – Les différentes étapes de la lithographie électronique pour obtenir un nanofil de silicium à partir d'un substrat SOI

Par cette méthode, des nanofils de silicium avec des largeurs de l'ordre de 10 nm ont pu être obtenus [21] (figure I.28).

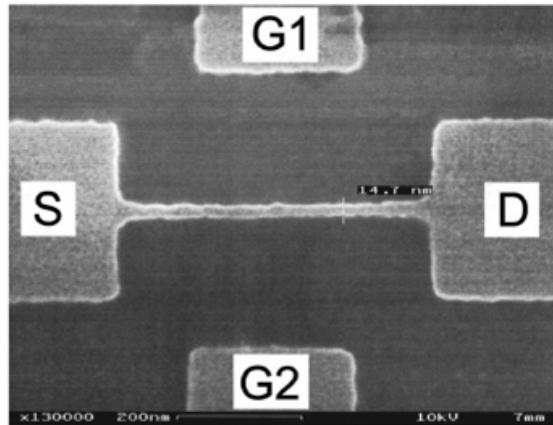


FIG. I.28 – Nanofil de 15 nm de large obtenu par lithographie électronique [21]

I.3.2.2 Lithographie en microscopie champ proche

L'apparition de la microscopie en champ proche (Scanning Probe Microscopy, SPM) en 1982 pour le microscope à effet tunnel (ou Scanning Tunneling Microscope, STM) [66], et en 1986 pour le microscope à force atomique (ou Atomic Force Microscope, AFM) [67] a permis l'observation de surfaces à l'échelle atomique, ainsi que la fabrication d'objets de taille nanométrique [68]. Le principe du STM est d'avoir une pointe métallique fixée à un tripode piézo-électrique permettant le déplacement de celle-ci dans les 3 directions de façon extrêmement précise, de l'ordre de l'angström. Ensuite, une boucle de contre-réaction permet de garder un courant constant entre la pointe et l'échantillon, ce qui donne une image de la topographie de surface. Pour l'AFM, la pointe se trouve au bout d'un levier souple oscillant et la boucle de contre-réaction assure une amplitude d'oscillation constante qui conduit également à une image de la topographie de surface. Ainsi, ces microscopes permettent de venir manipuler des objets de taille nanométrique, mais également de changer les propriétés des matériaux.

Prenons le cas du silicium. Lorsque l'on applique une différence de potentiel suffisamment importante entre la pointe et la surface de l'échantillon, les molécules d'eau présentes en surface vont s'ioniser en ions O^- et OH^- et vont alors diffuser vers l'intérieur du silicium pour former du SiO_2 . Comme l'apex de la pointe est de l'ordre de quelques nanomètres, l'oxydation qui en résulte est du même ordre de grandeur, et l'on peut ainsi obtenir des fils d'oxyde de l'ordre de la dizaine de nanomètres [12, 69–71]. La hauteur de l'oxyde formé étant très faible (de l'ordre du nanomètre), il faut avoir une grande sélectivité entre le silicium et l'oxyde pour permettre le transfert de ce masque au substrat. La gravure RIE n'étant pas suffisamment sélective, c'est une gravure humide au KOH ou au TMAH (Tétra-Méthyle-Amino-Hydroxyde) qui est utilisée. Une fois le fil gravé, un amincissement de celui-ci peut être fait par des cycles d'oxydation-désoxydation. Legrand *et al.* ont obtenu par cette méthode des fils de 10 nm de large sur 5,5 nm de haut [72] (voir figure I.29).

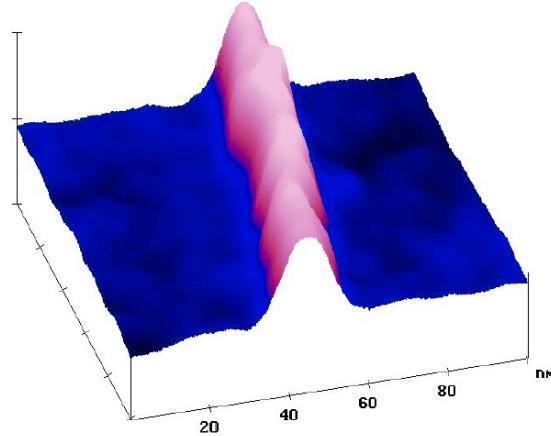


FIG. I.29 – Nanofil de 10 nm de large obtenu par lithographie AFM après des cycles d’oxydation-désoxydation [69]

I.3.2.3 Le nanoimprint

Le principal défaut des lithographies électronique et AFM est leur temps d’écriture. En effet, contrairement à la lithographie optique où l’ensemble du motif est écrit en même temps, l’écriture lors de ces lithographies est séquentielle, ce qui se traduit par des temps d’écriture beaucoup plus long, pouvant atteindre plusieurs heures. D’autres techniques permettant d’obtenir des structures de taille nanométrique de façon beaucoup plus rapide sont utilisées, comme le nanoimprint.

La fabrication par nanoimprint est mécanique et consiste à appuyer un tampon sur un substrat couvert de résine. Ce tampon est fabriqué par des techniques conventionnelles, par exemple par lithographie électronique, puis gravure RIE. Une fois la résine chauffée au-delà de son point de transition vitreuse, le tampon est pressé sur celle-ci, puis il est retiré une fois l’ensemble refroidi (voir figure I.30). Le dessin du tampon se retrouve ainsi formé dans la résine, et il est transféré au substrat par gravure RIE ou par évaporation métallique par exemple.



FIG. I.30 – Etapes de transfert du masque par nanoimprint

L’avantage de cette méthode est qu’elle est extrêmement rapide. En revanche, il est actuellement très difficile de pouvoir aligner plusieurs niveaux entre eux.

Jung et al. ont pu fabriquer un moule en nanofils de silicium de 15 nm de larges espacés de 19 nm. Ainsi, en deux étapes successives par nanoimprint (en transférant les motifs par une évaporation de titane et de platine, puis lift-off), des jonctions de «nanofils» métalliques ayant les mêmes largeurs que le moule ont été fabriquées [73]

(voir figure I.31).

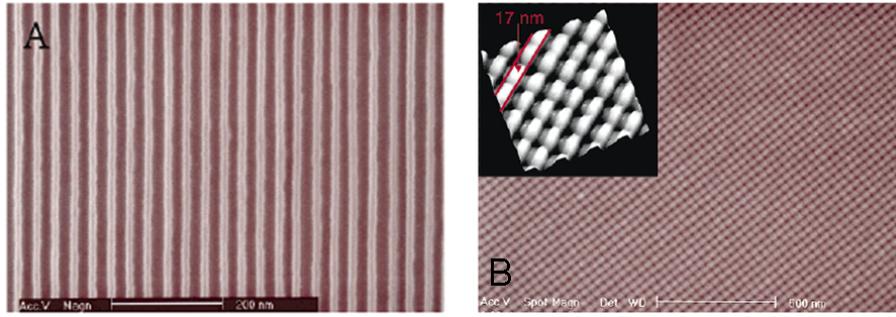


FIG. I.31 – (A) Moule formé par des nanofils de silicium de 15nm de large séparés par 19 nm (B) Réalisation de crossbar métallique par deux étapes successives de nanoimprint [73]

De nombreuses autres techniques physiques existent pour fabriquer des structures de tailles nanométriques et sont détaillées dans le chapitre 7 de la référence [58].

I.3.3 Applications

Après la présentation des techniques de fabrication des nanofils, la dernière partie de ce chapitre donne un panorama de leurs applications, allant de l'électronique classique aux capteurs biologiques en passant par l'électronique à un électron et l'optoélectronique.

I.3.3.1 En électronique classique : FET, FinFET

Dans la technologie planaire du transistor à effet de champ (Field Effect Transistor, FET), la grille servant à dépléter (ou à enrichir) le canal n'agit que d'un seul côté, et dans une seule direction (figure I.32a). En revanche, en utilisant des nanofils, la grille peut enrober le fil soit par trois côtés dans le cas du transistor FinFET (figure I.32b), soit tout autour du fil et de façon homogène dans le cas de transistors verticaux (figure I.32d). Ainsi, l'effet de champ est beaucoup plus prononcé, et conduit à un meilleur contrôle électrostatique de la conductivité dans le canal du transistor. C'est pourquoi de nombreuses études sont menées sur les transistors à effet de champ à base de nanofils.

Sur la figure I.33, nous pouvons voir un exemple de NWFET à base de nanofils de silicium de 20 nm de diamètre de type P [74] et N [75]. Les caractéristiques $I(V_{ds})$, ainsi que les courbes $I(V_g)$ pour $V_{ds}=-1V$ et $1V$ respectivement sont présentées. A partir de cette courbe, une estimation de la mobilité des porteurs peut être donnée par la formule [76] :

$$\frac{dI}{dV_g} = \mu \left(\frac{C}{L^2} \right) V_{sd} \quad (I.36)$$

$$\text{avec } C \cong \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 L}{\ln(2h/r)} \quad (I.37)$$

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

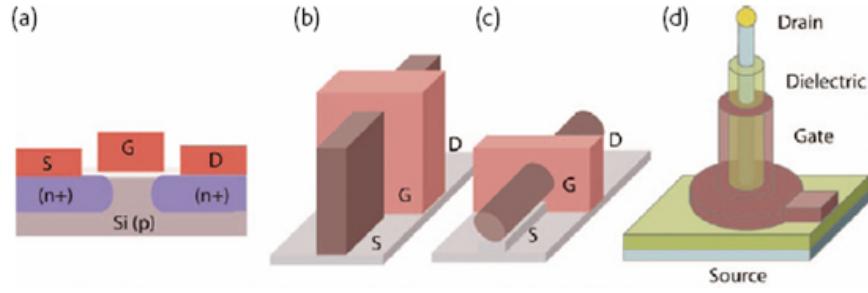


FIG. I.32 – Evolution du transistor à effet de champ. (a)MOSFET classique (b)FinFET (c)NWFET (d)NWFET vertical [33]

Pour le type P, Jin *et al.* ont trouvé une mobilité des porteurs de $307 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, et pour le type N, Zheng *et al.* ont trouvé des mobilités de 95 à $260 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ selon le dopage, similaires à celles du bulk.

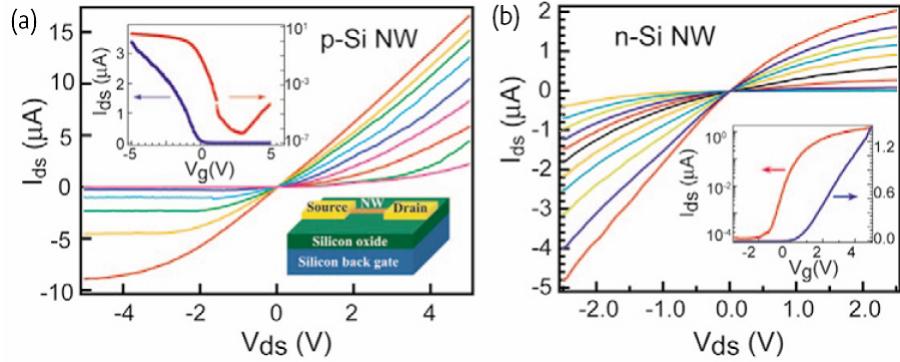


FIG. I.33 – Courbes $I(V_{ds})$ et $I(V_g)$ obtenues sur des transistors à effets de champ à base de nanofils de silicium de type P et N [74, 75]

Comme le rapport surface sur volume devient très grand dans ce type de systèmes, les états d'interface sont très importants. Cui *et al.* [77] ont étudié l'influence du recuit des contacts et de la passivation de surface sur les propriétés des transistors à base de nanofil de silicium. Ainsi, la transconductance moyenne est passée de 45 à 800 nS et la mobilité de 30 à $560 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ en passivant chimiquement la surface. Les performances alors obtenues sont similaires à celles des transistors SOI planaires.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment, des hétérostructures radiales peuvent être créées durant la croissance. Ainsi, des transistors à base de nanofils de Ge/Si en structure cœur/coquille ont été réalisés, et grâce à la structure de bande du silicium et du germanium, un puits quantique pour les trous est créé au cœur du nanofil. Ceci permet d'avoir un libre parcours moyen très long à température ambiante (comme dans les nanotubes de carbone), et devrait permettre un fonctionnement à très haute fréquence (la mobilité trouvée ici est de $730 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, bien plus élevée que dans les systèmes planaires).

D'autres types de transistors à base de nanofils sont étudiés. Des transistors FinFET sont fabriqués par approche top-down [78–80] (lithographie-gravure) et des transistors verticaux par approche bottom-up avec une localisation contrôlée avant

croissance (nanofils d'InAs [60] ou de Si [81]). La figure I.34 montre ces deux types de réalisation.

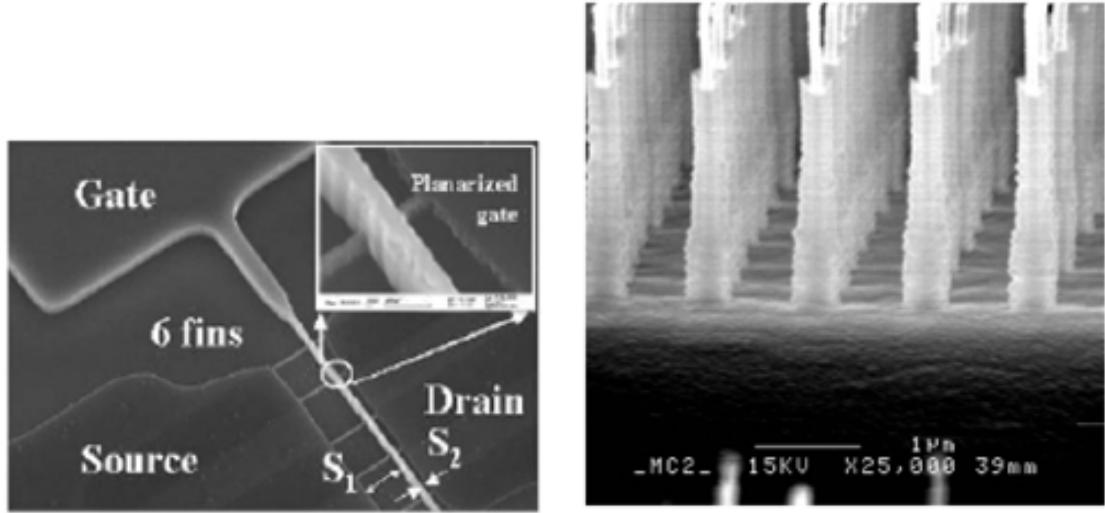


FIG. I.34 – A gauche, images MEB d'un transistor FinFET réalisé sur un substrat SOI [78]. A droite, transistor vertical à base de nanofil d'InAs [60]

I.3.3.2 En électronique à un électron : SET

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu que lorsque les dimensions du système devenait de l'ordre de quelques nanomètres, des effets de blocage de Coulomb pouvaient apparaître. Ainsi, les nanofils peuvent servir à fabriquer des transistors à un électron.

Zhong *et al.* ont synthétisé par VLS des nanofils de silicium de 3 nm de diamètre. En étudiant le transport à basse température sur des longueurs de 50 à 400 nm, ils ont alors observé des phénomènes de blocage de Coulomb [82]. L'image I.35 à gauche montre des diamants de Coulomb observés à 1,5K sur un fil dont la séparation entre la source et le drain était de 100nm. Les auteurs attribuent les lignes parallèles aux côtés des diamants au passage des électrons par effet tunnel résonant par les niveaux excités du nanofil quantique. A droite, pour un fil de 50 nm de long et à 4,2K, ils ont obtenu un diagramme de stabilité d'un «atome artificiel», comme pour la figure I.10, avec l'ajout progressif d'électrons dans le nanofil, totalement déplié pour une tension de grille supérieure à 5,5V.

En 2005, Yang *et al.* ont également réalisé des transistors à un électron à partir cette fois de nanofils de 17 nm de diamètre [83]. Lors de la croissance, le dopage du nanofil a été changé pour permettre la formation de deux barrières tunnel au sein du nanofil. Ainsi, une boîte quantique a été fabriquée au milieu du nanofil, donnant des caractéristiques de blocage de Coulomb.

D'autres transistors à un électron ont été fabriqués de façon reproductible par une approche top-down [23]. La figure I.36a montre un schéma de la structure. Deux espaces en nitrure de chaque côté de la grille permettent de protéger le fil lors de la forte implantation nécessaire pour les contacts. Ainsi, une modulation de

I.3 Les nanofils, systèmes 1D nanométriques

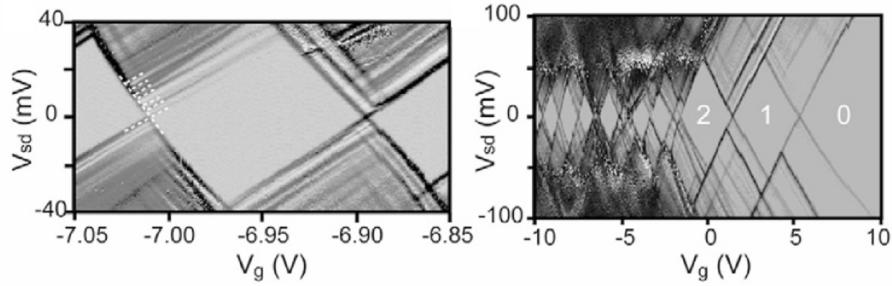


FIG. I.35 – Diamants de Coulomb pour un fil de silicium de 3 nm de large à 1,5K et 4,2K [82]

dopage est créée le long du fil et les espaces vont servir de barrières tunnel, comme le montre la figure I.36b, lorsque l'on applique une polarisation sur la grille. Le diagramme de stabilité obtenu à 1K montre des diamants parfaitement périodiques (voir figure I.36c).

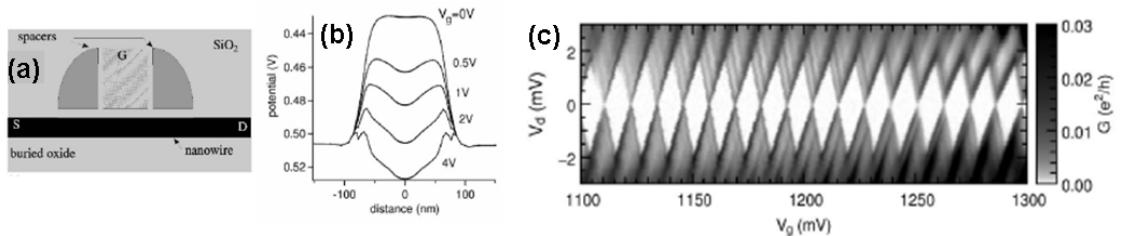


FIG. I.36 – (a)Schéma du transitor à un électron. (b)Potentiel calculé lors de l'application d'une tension de grille : les espaces forment des barrières tunnel. (c)Diagramme de stabilité à 1K [23]

I.3.3.3 En électronique numérique : portes logiques, décodeur

Des architectures plus complexes que des transistors peuvent être fabriqué en formant des jonctions entre deux fils ou plus de types différents. De cette façon, des diodes [62], des portes logiques [84] ou encore des décodeurs [83, 85] ont pu être fabriqués.

Des transistors à base de nanofils croisés peuvent être configurés en utilisant un nanofil comme canal, et le second nanofil croisé comme une électrode de grille, séparés par une fine couche de SiO_2 présente à la surface des nanofils et servant d'oxyde de grille. Ainsi, en utilisant un nanofil de silicium de type P comme canal et plusieurs nanofils de GaN de type N comme grilles, Huang *et al.* ont pu fabriquer des portes logiques ET, OU et OU EXCLUSIF. L'exemple d'une porte OU EXCLUSIF (NOR) est présenté en figure I.37.

En allant plus loin dans les systèmes de nanofils croisés, Zhong *et al.* ont réalisé un décodeur 4x4 avec des nanofils de Si/SiO_2 [85]. Les sorties du décodeur sont les canaux actifs des transistors et les entrées sont les nanofils servant d'électrodes de grille. Pour pouvoir adresser spécifiquement chaque sortie en fonction des entrées,

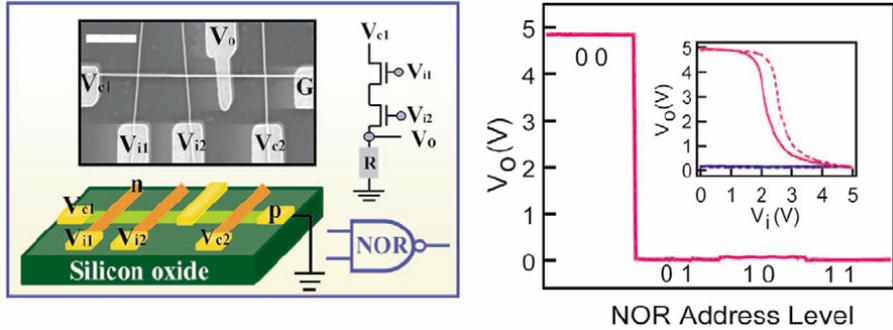


FIG. I.37 – A gauche : schéma et image MEB d'une porte OU EXCLUSIF, échelle : $1\mu\text{m}$. A droite : table de vérité obtenue [84]

certains croisements des nanofils sont modifiés chimiquement, ce qui provoque un décalage de la tension de seuil de 5V à 1.5V. Ce décalage est attribué à la passivation des défauts de surface par la chimie effectuée. Ainsi, en appliquant sur une entrée une tension de 2.5V, les croisements où la modification chimique a eu lieu rendront le nanofil de sortie non passant, alors que pour ceux où il n'y a pas eu de modification, le nanofil restera passant. On peut alors sélectionner chacune des sorties de façon indépendante, en fonction des croisements où les modifications chimiques sont faites. La figure I.38 montre le schéma d'un décodeur 4x4 avec une modification chimique sur les croisements de la diagonale, une image MEB de la structure réalisée, et les chronogrammes d'entrées/sorties associés.

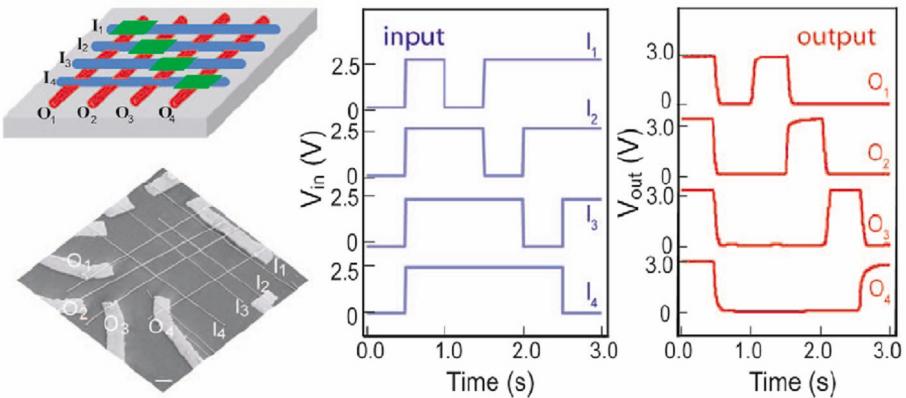


FIG. I.38 – Schéma, image MEB et chronogrammes d'un décodeur 4x4 réalisé par modification chimique des croisements de la diagonale. Echelle de l'image MEB : $1\mu\text{m}$ [85]

Le problème de cette modification chimique est qu'elle n'est pas stable. En revanche, en 2005, ils ont réalisé un système crossbar 2x2 en utilisant des nanofils avec une modulation de dopage axiale [83]. Deux grilles métalliques supérieures ont été déposées sur deux nanofils avec une modulation de dopage réalisée pendant la croissance, de type n^+/n . Ainsi, la grille se trouvant sur une section du fil de type n^+ n'agira pas sur la conduction de celui-ci, alors que si elle se trouve au-dessus d'une section de type n , elle pourra pincer le canal et rendre le transistor non passant (voir

figure I.39).

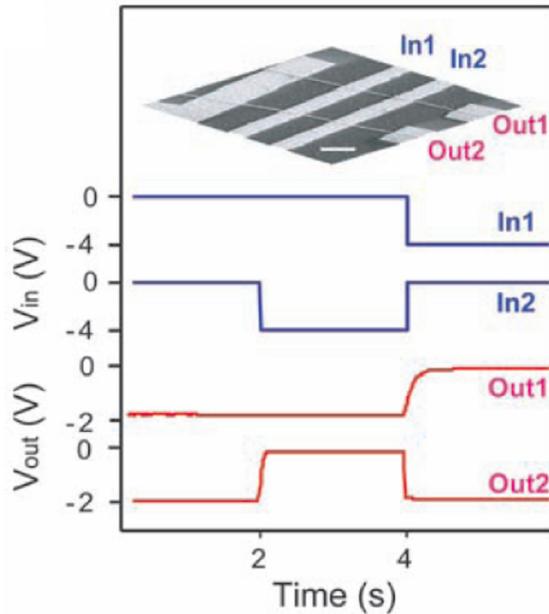


FIG. I.39 – Image MEB et chronogrammes d'un décodeur 2x2 réalisé par modulation de dopage. Echelle : 1 μ m [83]

I.3.3.4 En optoélectronique-photonique

Les hétérostructures radiales offrent des opportunités pour l'optoélectronique, puisque les matériaux actifs de type N et P nécessaires dans ces dispositifs peuvent être incorporés en tant que cœur et coquille au sein d'un même nanofil. Qian *et al.* ont montré la possibilité de réaliser ces structures à partir de nanofils à base de matériau III-N dopé, dans des hétérostructures cœur/multi-coquille [48]. Un cœur de GaN de type N et une coquille extérieure de GaN de type P servent de couches d'injection d'électrons et de trous. Une coquille en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ permet d'avoir un puits quantique à gap modulable pour la recombinaison radiative des porteurs injectés, et une couche d'AlGaN est incorporée pour augmenter le confinement des porteurs et des photons dans la couche active d'InGaN. La figure I.40a montre la structure du nanofil ainsi que le diagramme de bande associé. Les caractéristiques de courant en fonction de la tension pour ces nanofils avec des contacts séparés sur le type P et le type N montre la rectification de courant attendue pour une diode p-n (figure I.40b). En polarisation directe, le dispositif donne une forte émission de lumière, dont la couleur dépend de la composition en Indium définie durant la synthèse (figure I.40c). En augmentant la composition de la coquille d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, de 1% à 35%, l'émission varie de 367 nm à 577 nm, couvrant la région des courtes longueurs d'onde du spectre visible, du violet au jaune (figure I.40d).

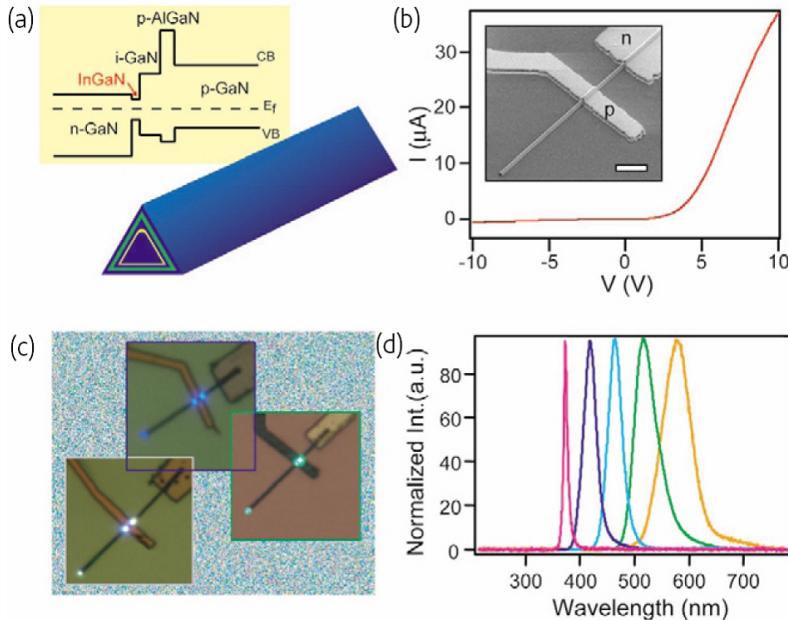


FIG. I.40 – (a) Schéma de la structure radiale et du diagramme de bande associé. (b) I-V avec des contacts sur le cœur de type N et sur la coquille externe de type P. Echelle de l'image MEB : 2 μm . (c) Images d'électroluminescence de trois dispositifs avec une composition en Indium de 15% (bleu), 30% (vert) et 35% (jaune). (d) Spectres d'électroluminescence pour 5 dispositifs avec 1%, 10%, 20%, 25% et 35% d'Indium (de gauche à droite) [48]

I.3.3.5 Capteurs : Détection biologique et chimique

Pour finir, comme le rapport surface sur volume est très grand pour les nanofils comparé au substrat massif, la conduction dans les nanofils va être très sensible à l'environnement dans lequel ils se trouvent. Grâce à cette propriété, les nanofils peuvent servir de sonde pH, de détecteur de protéines [86–88], d'ADN [89] ou de virus [90]. Nous allons prendre le cas de la détection de marqueurs protéiques présents lors d'un cancer.

La conversion d'un transistor à base de nanofil en un capteur pour la détection de marqueurs présents lors d'un cancer consiste à fonctionnaliser la surface des nanofils (de silicium dans ce cas) avec des groupements terminaux permettant de greffer par la suite des récepteurs spécifiques sur le nanofil. Ensuite, le marqueur réagira uniquement avec le récepteur qui lui est spécifique, ce qui changera la conductance du nanofil. Ainsi, Zheng *et al.* ont étudié trois types de marqueurs présents lors d'un cancer en même temps (Prostate Specific Antigen, Carcinoembryonic Antigen et Mucin-1) sur trois nanofils avec des récepteurs différents, spécifiques à chaque marqueur (figure I.41). Comme le montre la conductance des nanofils en fonction du temps, la conductance de chaque nanofil varie uniquement lors de l'introduction de son marqueur spécifique, et la détection peut se faire jusqu'à des concentrations de l'ordre du pico-gramme par millilitre.

I.4 Conclusion

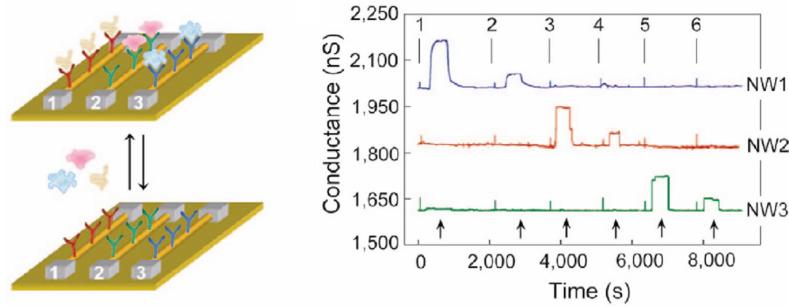


FIG. I.41 – Schéma d'un ensemble de 3 nanofils présentant des récepteurs spécifiques à 3 marqueurs présents lors d'un cancer différents et conductance en fonction du temps des 3 nanofils. Les marqueurs sont introduits de façon séquentielle : (1)0.9ng/ml PSA, (2)1.4pg/ml PSA, (3)0.2ng/ml CEA, (4)2pg/ml CEA, (5)0.5ng/ml mucin-1, (6)5pg/ml mucin-1 [88]

I.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que lorsque les dimensions du système étudié deviennent nanométriques ou inférieures aux grandeurs caractéristiques que sont la longueur d'onde de Fermi, le libre parcours moyen et la longueur de cohérence de phase, des effets quantiques peuvent apparaître. Ainsi, une quantification de la conductance ou des effets de blocage de Coulomb sont observés dans de tels systèmes.

Allant toujours vers la miniaturisation des composants, une nouvelle voie de recherche concerne les nanofils. La fabrication de ceux-ci peut se faire soit par bottom-up, soit par top-down.

Dans l'approche bottom-up, de nombreuses techniques de synthèse sont utilisées, la technique VLS (Vapeur-Liquide-Solide) étant la plus répandue. La taille du catalyseur détermine le diamètre du nanofil, et la longueur est maîtrisée par les conditions de croissance (pression, température, temps). De plus, il est possible de former des hétérostructures radiales ou axiales lors de la croissance ce qui offre de grandes possibilités en termes d'ingénierie de bande.

Dans cette approche, il est nécessaire d'assembler les nanofils. Ceci peut être fait soit avant la croissance, en utilisant une membrane poreuse ou en localisant de façon contrôlée les précurseurs métalliques, soit après la croissance. Dans ce cas, les nanofils se trouvant dans un solvant sont déposés sur les surfaces par diélectrophorèse, par micro-fluidique ou par la technique de Langmuir-Blodgett.

Pour l'approche top-down, la lithographie optique conventionnelle ne permettant pas d'obtenir des dimensions de tailles nanométriques, les techniques utilisées sont la lithographie électronique, la lithographie par AFM et le nanoimprint. La formation d'un masque (soit une résine, soit un oxyde) au-dessus du substrat permet de protéger le matériau lors d'une étape de gravure nécessaire à la formation des nanofils. Ensuite, le masque est enlevé, laissant apparaître le nanofil.

Ces nanofils ont de très nombreuses applications et c'est ce qui en fait l'attrait.

CHAPITRE I. SYSTÈMES 1D À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

Ainsi, des transistors à effet de champs de même que des transistors à un électron ont été réalisés à base de nanofils, pouvant concurrencer les technologies planaires. Des circuits logiques et des architectures crossbar permettant la réalisation de décodeurs avec de très grandes densité d'intégration ont été fabriqués. De plus, la capacité d'obtenir des hétérostructures radiales au cours de la croissance a permis de fabriquer des LEDs au sein d'un même nanofil. Pour finir, dû au grand rapport surface sur volume, les nanofils offrent la possibilité d'obtenir des capteurs permettant de déceler des composés en concentration très faible, ce qui pourrait jouer un grand rôle dans le domaine de la santé dans le futur.

Vu les problèmes d'assemblage et de dopage pour les nanofils synthétisés par voie bottom-up, et vu les progrès technologiques de ces dernières années pour obtenir des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, nous avons décidé de fabriquer des nanofils de silicium par une approche top-down. Le chapitre suivant présentera les outils permettant la fabrication et la caractérisation des nanofils, puis le chapitre 3 sera consacré à la réalisation technologique proprement dite.

Bibliographie

- [1] <http://www.itrs.net/links/2005itrs/erd2005.pdf>.
- [2] <http://www.eniac.eu/web/sra/cmos.php>.
- [3] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [5] B.J. van Wees, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson *et al.* Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, 60 :848, 1988.
- [6] D.A. Wharam, T.J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper *et al.* One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21 :L209, 1988.
- [7] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh. Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction. *Physica C*, 191 :485, 1992.
- [8] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research & Development*, 1 :223, 1957.
- [9] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, 21 :863, 1970.
- [10] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research & Development*, 32 :306, 1988.
- [11] Vincent Brasseur and Thomas Kairet. Cours à l'université catholique de Louvain : Le blocage de coulomb et le transistor à un électron, 2001.
- [12] Irina stefana Ionica. *Effet de champ et blocage de Coulomb dans des nanostructures de silicium labores par microscopie force atomique*. PhD thesis, Institut national polytechnique de grenoble, 2005.
- [13] T.A. Fulton and G.J. Dolan. Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 59 :109, 1987.
- [14] A.T. Johnson, L.P. Kouwenhoven, W. de Jong, N.C. van der Vaart *et al.* Zero-dimensional states and single electron charging in quantum dots. *Physical Review Letters*, 69 :1592, 1992.
- [15] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage *et al.* Shell filling and spin effects in a few electron quantum dot. *Physical Review Letters*, 77 :3613, 1996.

- [16] L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto *et al.* Excitation spectra of circular, few-electron quantum dots. *Science*, 278 :1788, 1997.
- [17] T. Sakamoto, H. Kawaura, and T. Baba. Single-electron transistors fabricated from a doped-si film in silicon-on-insulator substrate. *Applied Physics Letters*, 72 :795, 1998.
- [18] A. Fujiwara, H. Inokawa, K. Yamazaki, H. Namatsu *et al.* Single electron tunneling transistor with tunable barriers using silicon nanowire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 88 :053121, 2006.
- [19] N.M. Zimmerman, A. Fujiwara, H. Inokawa, and Y. Takahashi. Electrostatically gated si devices : Coulomb blockade and barrier capacitance. *Applied Physics Letters*, 89 :052102, 2006.
- [20] R.A. Smith and H. Ahmed. Gate controlled coulomb blockade effects in the conduction of a silicon quantum wire. *Journal of Applied Physics*, 81 :2699, 1997.
- [21] A. Tilke, R. H. Blick, H. Lorenz, J. P. Kotthaus *et al.* Coulomb blockade in quasimetallic silicon-on-insulator nanowires. *Applied Physics Letters*, 75 :3704, 1999.
- [22] A. T. Tilke, F. C. Simmel, R. H. Blick, H. Lorenz *et al.* Coulomb blockade in silicon nanostructures. *Progress in Quantum Electronics*, 25 :97, 2001.
- [23] M. Hofheinz, X. Jehl, M. Sanquer, G. Molas *et al.* Simple and controlled single electron transistor based on doping modulation in silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 89 :143504, 2006.
- [24] Hiroki Ishikuro and Toshiro Hiramoto. Quantum mechanical effects in silicon quantum dot in a single-electron transistor. *Applied Physics Letters*, 71 :3691, 1997.
- [25] Lei Zhuang, Lingjie Guo, and Stephen Y. Chou. Silicon single-electron quantum-dot transistor switch operating at room temperature. *Applied Physics Letters*, 72 :1205, 1998.
- [26] T. Koester, F. Goldshmidtboeing, B. Hadam, J. Stein *et al.* Direct patterning of single electron tunneling transistors by high resolution electron beam lithography on highly doped molecular beam epitaxy grown silicon films. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16 :3804, 1998.
- [27] T. Koester, F. Goldshmidtboeing, B. Hadam, J. Stein *et al.* Coulomb blockade effects in a highly doped silicon quantum wire fabricated on novel molecular beam epitaxy grown material. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 :465, 1999.
- [28] Charles M. Lieber. Nanoscale science and technology : building a big future from small things. *MRS Bulletin*, 28 :486, 2003.
- [29] L. Samuelson, M.T. Björk, K. Deppert, M. Larsson *et al.* Semiconductor nanowires for novel one-dimensional devices. *Physica E*, 21 :560, 2004.
- [30] B. Yu and M. Meyyappan. Nanotechnology : role in emerging nanoelectronics. *Solid-State Electronics*, 50 :536, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [31] Wei Lu and Charles M. Lieber. Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39 :R387, 2006.
- [32] Yat Li, Fang Qian, Jie Xiang, and Charles M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today*, 9 :18, 2006.
- [33] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery *et al.* Nanowire-based one-dimensional electronics. *Materials Today*, 9 :28, 2006.
- [34] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, J. Wang *et al.* Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 78 :2214, 2001.
- [35] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet *et al.* Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *NanoLetters*, 4 :433, 2004.
- [36] V. Schmidt and U. Gosele. How nanowires grow. *Science*, 316 :698, 2007.
- [37] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, and F.M. Ross. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science*, 316 :729, 2007.
- [38] P. Nguyen, H.T. Ng, and M. Meyyappan. Catalyst metal selection for synthesis of inorganic nanowires. *Advanced Materials*, 17 :1773, 2005.
- [39] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, D.P. Yu *et al.* Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. *Applied Physics Letters*, 72 :1835, 1998.
- [40] A.M. Morales and C.M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279 :208, 1998.
- [41] J.L. Liu, S.J. Cai, G.L. Jin, S.G. Thomas *et al.* Growth of si whiskers on au/si(111) substrate by gas source molecular beam epitaxy (mbe). *Journal of Crystal Growth*, 200 :106, 1999.
- [42] P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert *et al.* On the formation of si nanowires by molecular beam epitaxy. *International Journal of Materials Research*, 97 :1008, 2006.
- [43] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 :1247, 2004.
- [44] W. Lu, J. Xiang, B.P. Timko, Y. Wu *et al.* One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 :10046, 2005.
- [45] Jie Xiang, Wei Lu, Yongjie Hu, Yue Wu *et al.* Ge/si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 441 :489, 2006.
- [46] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, and C.M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420 :57, 2002.
- [47] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang *et al.* Gallium nitride-based nanowire radial heterostructures for nanophotonics. *NanoLetters*, 4 :1975, 2004.
- [48] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C-Y Wen *et al.* Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *NanoLetters*, 5 :2287, 2005.
- [49] R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue *et al.* Fabrication of silica nanotube arrays from vertical silicon nanowire templates. *Journal of the American Chemical Society*, 125 :5254, 2003.

- [50] D. Whang, S. Jin, and C.M. Lieber. Nanolithography using hierarchically assembled nanowire masks. *NanoLetters*, 3 :951, 2003.
- [51] X. Duan and C.M. Lieber. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Advanced Materials*, 12 :298, 2000.
- [52] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano *et al.* Solution-liquid-solid growth of crystalline iii-v semiconductors : an analogy to vapor-liquid-solid growth. *Science*, 270 :1791, 1995.
- [53] X. Lu, T. Hanrath, K.P. Johnston, and B.A. Korgel. Growth of single crystal silicon nanowires in supercritical solution from tethered gold particles on a silicon substrate. *NanoLetters*, 3 :93, 2003.
- [54] H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang, D.P. Yu *et al.* Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism. *Chemical Physics Letters*, 323 :224, 2000.
- [55] T. Pauperté and D. Lincot. Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 75 :3817, 1999.
- [56] R. Konenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder *et al.* Thin film semiconductor deposition on free-standing zno columns. *Applied Physics Letters*, 77 :2575, 2000.
- [57] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu *et al.* One-dimensional nanostructures : synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 15 :353, 2003.
- [58] Guozhong Cao. *NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, 2004.
- [59] M. Zheng, L. Zhang, X. Zhang, J. Zhang *et al.* Fabrication and optical absorption of ordered indium oxide nanowire arrays embedded in anodic alumina membranes. *Chemical Physics Letters*, 334 :298, 2001.
- [60] T. Bryllert, L-E. Wernersson, T. Löwgren, and L. Samuelson. Vertical wrapped nanowire transistors. *Nanotechnology*, 17 :S227, 2006.
- [61] M. Saif Islam, S. Sharma, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams. Ultrahigh-density silicon nanobridges formed between two vertical silicon surfaces. *Nanotechnology*, 15 :L5, 2004.
- [62] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang *et al.* Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409 :66, 2001.
- [63] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C.M. Lieber. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 291 :630, 2001.
- [64] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, and C.M. Lieber. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *NanoLetters*, 3 :1255, 2003.
- [65] M. Switkes and M. Rothschild. Immersion lithography at 157 nm. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19 :2353, 2001.
- [66] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49 :57, 1982.

BIBLIOGRAPHIE

- [67] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56 :930, 1986.
- [68] D. Stiévenard and B. Legrand. Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Progress in Surface Science*, 81 :112, 2006.
- [69] Bernard Legrand. *Elaboration et caractrisation physique par microscopies champ proche de nanostructures semi-conductrices*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille Flandres-Artois, 2000.
- [70] Nicolas Clément. *Nanocircuits en silicium sur isolant élaborés par microscopie force atomique*. PhD thesis, Université de la méditerranée, Aix-Marseille II, 2003.
- [71] N. Clément, D. Tonneau, B. Gely, H. Dalaporta *et al.* High aspect ratio nano-oxidation of silicon with noncontact atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21 :2348, 2003.
- [72] B. Legrand and D. Stiévenard. Nanooxidation of silicon with an atomic force microscope : a pulsed voltage technique. *Applied Physics Letters*, 74 :4049, 1999.
- [73] G.Y Jung, E. Johnston-Halperin, W. Wu, Z. Yu *et al.* Circuit fabrication at 17 nm half-pitch by nanoimprint lithography. *NanoLetters*, 6 :351, 2006.
- [74] S. Jin, D. Whang, M.C. McAlpine, R.S. Friedman *et al.* Scalable interconnection and integration of nanowire devices without registration. *NanoLetters*, 4 :915, 2004.
- [75] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, and C.M. Lieber. Synthesis and fabrication of high-performance n-type silicon nanowire transistors. *Advanced Materials*, 16 :1890, 2004.
- [76] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C.M. Lieber. Gallium nitride nanowire nano-devices. *NanoLetters*, 2 :101, 2002.
- [77] Yi Cui, Zhaojun Zhong, Deli Wang, Wayne U. Wang *et al.* High performance silicon nanowire field effect transistors. *NanoLetters*, 3 :149, 2003.
- [78] Y-K. Choi, T-J. King, and C. Hu. Nanoscale cmos spacer finfet for the terabit era. *IEEE Electron Device Letters*, 23 :25, 2002.
- [79] Julien Penaud. *Contributions à la conception et à la réalisation de transistors MOS à grille multiple*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2006.
- [80] Frédérique Fruleux. *Conception, élaboration et caractérisation de dispositifs CMOS émergents : une nouvelle approche d'intégration de transistors multi-grilles de type FinFET*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [81] J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *NanoLetters*, 6 :973, 2006.
- [82] Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, and C.M. Lieber. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *NanoLetters*, 5 :1143, 2005.
- [83] C. Yang, Z. Zhong, and C.M. Lieber. Encoding electronic properties by synthesis of axial modulation-doped silicon nanowires. *Science*, 310 :1304, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [84] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Yi Cui, Lincoln J. Lauhon *et al.* Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294 :1313, 2001.
- [85] Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M.W. Bockrath *et al.* Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems. *Science*, 302 :1377, 2003.
- [86] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective selection of biological and chemical species. *Science*, 293 :1289, 2001.
- [87] Eric Stern, James F. Klemic, David A. Rutenberg, Pauline N. Wyrembak *et al.* Label-free immunodetection with cmos-compatible semiconducting nanowires. *Nature*, 445 :519, 2007.
- [88] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang *et al.* Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology*, 23 :1294, 2005.
- [89] J-I Hahm and C.M. Lieber. Direct ultrasensitive electrical detection of dna and dna sequence variations using nanowire nanosensors. *NanoLetters*, 4 :51, 2004.
- [90] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali *et al.* Electrical detection of single viruses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101 :14017, 2004.

Chapitre II

Outils de fabrication et de caractérisation de structures nanométriques

Sommaire

II.1	Introduction	50
II.2	Le microscope à force atomique	50
II.2.1	Introduction : la naissance de la microscopie à champ proche	50
II.2.2	Principe de fonctionnement	51
II.2.3	Les forces mises en jeu, et les différents modes de fonctionnement	52
II.2.4	Les artefacts	55
II.2.5	La nano-oxydation	56
II.3	Le nanomasqueur électronique	57
II.4	La gravure plasma par ionisation réactive (RIE)	61
II.4.1	Introduction	61
II.4.2	Génération du plasma	62
II.4.3	Les mécanismes de gravure RIE	63
II.4.3.1	Gravure chimique	63
II.4.3.2	Gravure physique	64
II.4.3.3	Différences entre la gravure chimique et la gravure physique	64
II.5	La métallisation	65
II.6	Le microscope électronique à balayage	68
II.7	Le SIMS	71
II.8	Bancs de caractérisation électrique	73
II.9	Conclusion	74
	Bibliographie	75

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

II.1 Introduction

Nous avons choisi pour notre étude la réalisation de nanofils de silicium par approche top-down. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la lithographie optique ne permet pas de fabriquer des composants de taille inférieure à la centaine de nanomètres. Nous avons donc envisagé deux voies de fabrication : la lithographie par microscope à force atomique, et la lithographie électronique. La réalisation de dispositifs de cette taille nécessite de travailler dans un environnement contrôlé. De nombreuses machines vont être utiles pour réaliser et observer ces structures. L'IEMN possède 1700m² de salle blanche dans laquelle se trouvent un ensemble d'équipements dédiés à la fabrication nanotechnologique.

Nous allons donc présenter dans ce chapitre les différents outils qui ont été utiles à la fabrication et à l'observation des nanofils de silicium. Nous commencerons par le microscope à force atomique qui est le seul outil servant à la fois pour la fabrication et pour la caractérisation de l'échantillon. Ensuite, nous décrirons les machines nécessaires à la réalisation des nanofils par lithographie électronique, dans l'ordre des étapes technologiques : le masqueur électronique, la gravure plasma par ionisation réactive (gravure sèche) et la métallisation. Enfin, nous terminerons par la présentation des outils utilisés pour la caractérisation des composants : le microscope électronique à balayage, permettant l'observation topographique de l'échantillon, le SIMS, qui permet de vérifier le profil de dopage de nos substrats, et les bancs de caractérisation électrique, servant à mesurer le transport électronique dans les dispositifs finaux.

II.2 Le microscope à force atomique

II.2.1 Introduction : la naissance de la microscopie à champ proche

C'est en 1982 que G. Binnig et H. Rohrer ont inventé dans le laboratoire d'IBM Zürich le premier des microscopes à sonde locale, à savoir le microscope à effet tunnel ou «Scanning Tunneling Microscope» (STM) [1, 2]. Ils ont d'ailleurs reçu le Prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Son principe repose sur le passage d'un courant par effet tunnel entre une pointe métallique et une surface conductrice ou semi-conductrice lorsque la distance pointe-surface est de l'ordre du nanomètre. Comme le courant mesuré dépend de la distance entre la pointe et la surface de façon exponentielle, la résolution obtenue avec ce microscope est inférieure au nanomètre et permet alors l'étude de la topographie des surfaces à l'échelle atomique. De plus, des études physiques du matériau analysé comme la spectroscopie de la densité d'états de surface sont également possibles [3, 4]. Au-delà de la révolution que cette invention a provoquée dans le domaine de la microscopie et de la physique des surfaces, ce nouvel instrument a amené les bases pour le développement des microscopes à sondes locales. Ainsi, en 1986 apparaît le microscope à force atomique [5] ou «Atomic Force Microscope» (AFM) qui présente le grand avantage de pouvoir étudier également des matériaux isolants. De plus, les applications dépassent le cadre de la simple imagerie topographique de surface. La microscopie à force atomique

II.2 Le microscope à force atomique

permet, à l'échelle nanométrique, de sonder les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, électrostatiques d'une surface, ainsi que d'effectuer des modifications chimiques comme l'oxydation locale pour la réalisation de masques pour la gravure.

Le paragraphe suivant présentera le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique, puis nous verrons les différentes forces de surface mises en jeu lors de ce fonctionnement. Ensuite, quelques artefacts liés à la pointe ou aux actionneurs piézo-électriques seront brièvement discutés. Pour terminer, la dernière partie sera consacrée à la nano-oxydation montrant la possibilité d'utiliser un AFM comme moyen de fabrication de structures nanométriques.

II.2.2 Principe de fonctionnement

Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est représenté à la figure II.1.

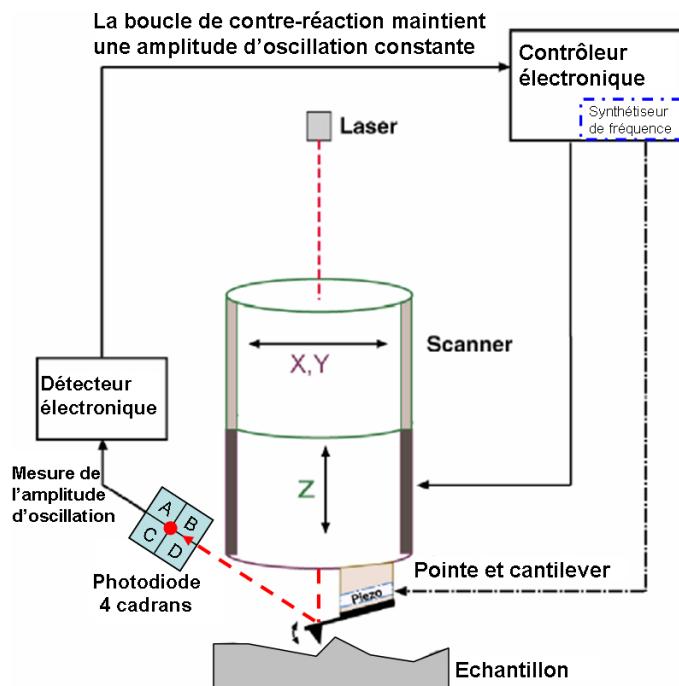


FIG. II.1 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Un AFM est constitué d'une pointe fine de forme pyramidale supportée par un levier, appelé cantilever en anglais. Un système de positionnement piézo-électrique situé soit sous l'échantillon à étudier, soit au niveau de la pointe, permet les déplacements dans les 3 dimensions. Le coefficient de déformation d'une céramique piézo-électrique étant très faible (typiquement de l'ordre de 10nm.V^{-1}), associées à un dispositif de commande ayant une résolution du millivolt, ces céramiques permettent d'obtenir une résolution de l'ordre du centième de nanomètre. Les forces agissant entre la pointe et la surface, provoquent des déflexions du levier supportant la pointe dans la direction z, qui sont enregistrées en fonction de la position en x et y. La détection des déflexions du levier est assurée dans notre cas par une méthode optique (il existe d'autres systèmes de détection comme la piézo-résistivité ou le

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

«tuning fork», mais ils sont moins utilisés). En effet, un faisceau laser est focalisé sur la face arrière du levier et réfléchi via un miroir vers un détecteur composé d'une photodiode à quatre cadrants. Chaque cadran délivre une tension proportionnelle à sa surface éclairée, on peut ainsi suivre les mouvements verticaux et horizontaux du faisceau laser associés respectivement aux déflections et torsions du levier. Une boucle de contre-réaction permet d'annuler ces déflections via une régulation de la position verticale de la pointe dans le but de ramener le faisceau au centre de la photodiode. L'image topographique de l'échantillon est alors donnée par une échelle de couleur, avec pour convention généralement d'avoir un creux représenté par une zone sombre, et une protubérance par une tache claire.

Principalement utilisé au début pour la topographie de surface, l'AFM a connu plus tard 2 types de développements :

- comme outil de mesure des propriétés magnétiques et électriques des surfaces (MFM, EFM, KFM,...)
- comme outil pour manipuler des objets ou induire des modifications de surface (voir II.2.5)

II.2.3 Les forces mises en jeu, et les différents modes de fonctionnement

Les différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface sont présentées en figure II.2. Parmi elles, trois forces vont intervenir fortement lors du fonctionnement de l'AFM pour l'observation de surfaces : les forces de Van der Waals, les forces capillaires et les forces de répulsion inter atomique [6].

- Les forces capillaires sont liées à la condensation de molécules d'eau entre la pointe et la surface ou à la présence d'un film d'eau recouvrant la surface ou la pointe. Ces forces attractives trouvent leur origine dans la tension superficielle du ménisque d'eau formé dans l'espace pointe - surface. Ces forces dix fois plus intenses que celles de Van der Waals, apparaissent quand la distance pointe-surface est comprise entre 10 et 200 nm.
- Les forces de Van der Waals apparaissent lorsque l'espace pointe-surface est de quelques nanomètres et produisent une faible interaction. Elles sont attractives et trouvent leur origine dans les interactions dipôle - dipôle.
- Les forces de répulsion inter atomique, dites aussi forces Coulombiennes, apparaissent pour de petites distances pointe - surface (inférieures au nanomètre) et résultent des interactions entre nuages électroniques pointe - surface.

Entre deux atomes, le potentiel empirique employé pour décrire l'effet combiné de la répulsion de coeur et de la force de Van der Waals est habituellement le potentiel de Lennard-Jones [7] :

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (\text{II.1})$$

où ϵ et σ sont respectivement l'énergie d'attraction et le rayon de coeur répulsif, et R est la distance entre atomes. L'allure du potentiel de Lennard-Jones est représentée sur la figure II.3, elle souligne l'existence d'une branche attractive (utilisée dans le mode non-contact) et d'une branche répulsive (utilisée dans le mode contact).

II.2 Le microscope à force atomique

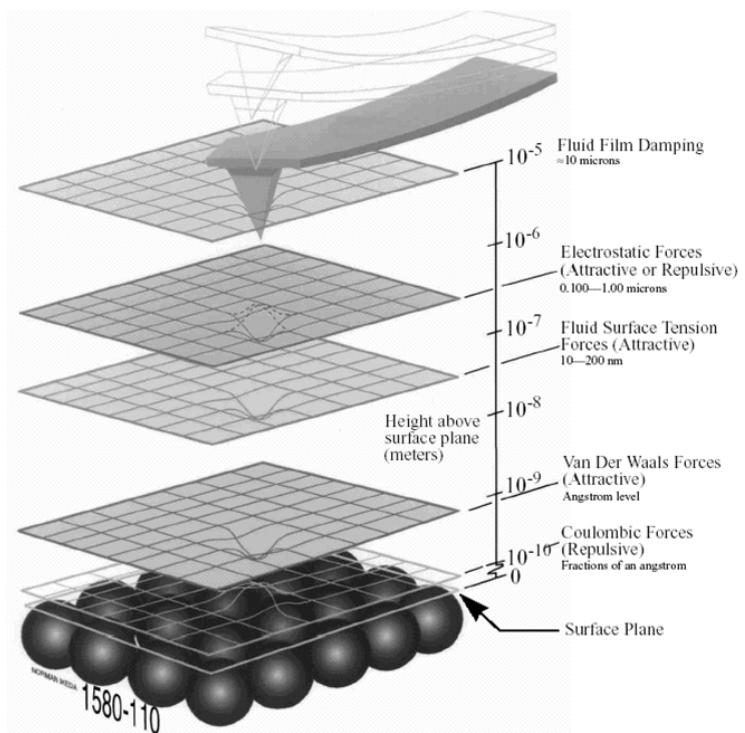


FIG. II.2 – Représentation des différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface

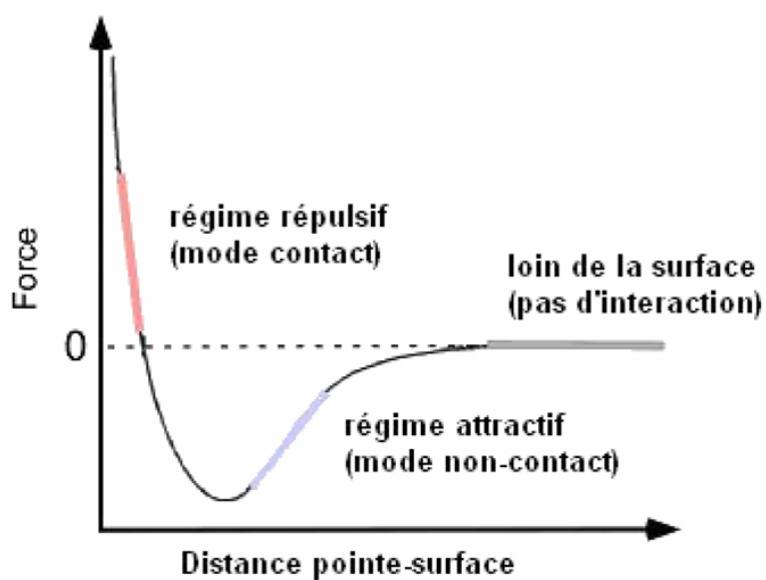


FIG. II.3 – Potentiel de Lennard-Jones représentant les différents régimes d'interactions entre la pointe et la surface

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

Ainsi, pour étudier une surface à l'aide d'un AFM, trois modes d'imagerie sont possibles : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent.

Le mode contact

Dans le mode contact, la pointe est toujours maintenue en contact avec la surface et les forces agissant entre la pointe et la surface sont à l'origine de la déflexion du levier et donc d'une déviation du faisceau laser. Une force de référence est associée à une déflexion nulle du levier. Ainsi, durant le balayage, la force mesurée (i.e. la déflexion du levier) est comparée à la force de référence et la boucle de contre réaction annule l'erreur en modifiant la position en z de l'échantillon. La déflexion du levier est donc utilisée comme valeur de consigne pour la régulation, et les déplacements en z de l'échantillon (par l'intermédiaire des tensions appliquées sur le système de déplacement piézo-électrique) sont alors enregistrés en chaque couple de points (x,y), et ils sont interprétés comme la topographie de la surface analysée.

Cette méthode n'est pas adaptée à l'étude de surfaces fragiles qui peuvent être endommagées par les forces de friction qui sont très importantes dans ce mode d'utilisation.

Le mode non-contact

En mode non-contact les interactions pointe-surface se situent dans le régime attractif. Une cale piézo-électrique placée sous le levier permet de faire osciller ce dernier proche de sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude. La détection des interactions est basée sur les variations de la fréquence d'oscillation du levier. Les forces d'interactions en mode non contact sont de l'ordre du piconewton, c'est pourquoi l'utilisation de ce mode nécessite de travailler dans un environnement contrôlé : faible bruit et faible pollution, c'est à dire dans un environnement ultravide.

Le mode contact intermittent

Le mode contact intermittent ou mode «tapping™» est un compromis entre le mode contact et le mode non contact. Les interactions pointe-surface oscillent entre le régime attractif et le régime répulsif. Comme pour le mode non contact, une cale piézo-électrique placée sous le levier permet de faire osciller ce dernier proche de sa fréquence de résonance (cette fréquence varie selon la longueur et le type de levier utilisé). Il faut que l'amplitude des oscillations soit suffisamment importante pour que la pointe ne reste pas «collée» sur la surface à cause de la force d'adhésion. Dans ce mode, la pointe vient donc en contact avec la surface à chaque oscillation, d'où le nom de contact intermittent. Le paramètre d'asservissement dans ce mode est l'amplitude d'oscillation de la pointe. En effet, celle-ci change en fonction de la topographie, et la boucle de contre réaction permet de maintenir l'amplitude initiale constante en modifiant la position en z de l'échantillon. Ce mode présente l'avantage de pouvoir imager presque tous types de surface sans les endommager et aussi de retarder la détérioration des pointes et donc de prolonger leur durée de vie.

Ce mode est le plus couramment utilisé et différentes données peuvent être acquises pendant le balayage. Nous pouvons non seulement obtenir une image topographique de la surface, mais il est également possible de mesurer la différence de

II.2 Le microscope à force atomique

phase entre les oscillations délivrées par le matériau piézo-électrique et les oscillations détectées. Cette donnée procure des informations sur les propriétés d'élasticité et de viscosité de la surface.

L'AFM utilisé pour cette étude est un modèle commercial : le Dimension 3100 fabriqué par Veeco Instruments, et équipé d'une électronique de contrôle Nanoscope IV. Les tubes piézo-électriques déplacent la sonde AFM et non pas l'échantillon, ce qui présente l'avantage de pouvoir balayer des surfaces plus larges. En effet, les tubes en céramique piézo-électrique supportent mal la torsion et doivent par conséquent être peu chargés, ce qui est incompatible avec le balayage d'échantillons de grande taille. Avec ce système de balayage par la pointe, la taille maximale de balayage est de 100 par 100 μm^2 . A ces dimensions, les céramiques piézo-électriques sont fortement non-linéaires et présentent une hystérésis non négligeable. Il convient donc de les corriger avec une procédure propre au constructeur. En revanche, le scanner Z possède lui une course maximale de 7 μm environ. A cette taille, on considère que les effets non-linéaires sont négligeables, il n'est donc aucunement corrigé, mais seulement calibré sur un réseau. Le microscope est isolé des vibrations acoustiques (de l'ordre du kHz) et terrestres (de l'ordre de l'Hz) d'une part grâce à un caisson, et d'autre part à un marbre posé sur un gel de polymères, le tout monté sur une table à coussin d'air. Enfin, la caméra optique, couplée à la platine de déplacement permettent de se positionner avec une précision de l'ordre du micron sur un échantillon. L'instrument est présenté sur la figure II.4.

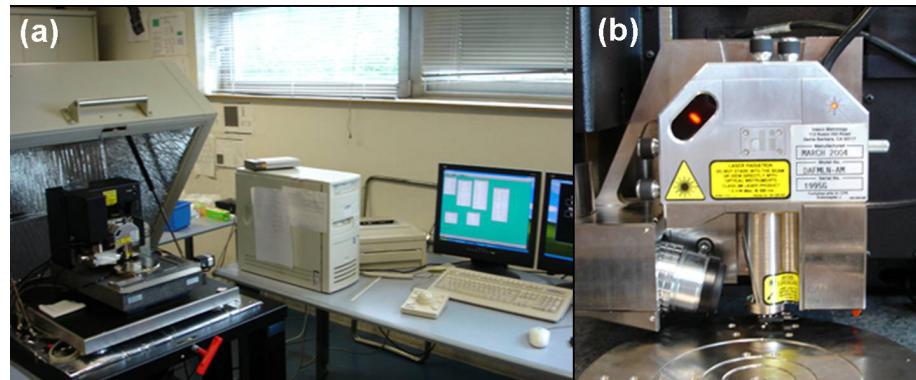


FIG. II.4 – Photographie du Dimension 3100. (a) Vue d'ensemble. (b) Vue du scanner

II.2.4 Les artefacts

Les forces mises en jeu et la taille des motifs à scanner étant très faibles, de nombreux artefacts peuvent exister lors de la mesure. Tout d'abord, la convolution de la pointe avec la forme de l'échantillon est la plus courante. Elle survient de manière sensible lorsque les objets présents sur la surface ont des dimensions inférieures ou comparables à celle de l'apex de la pointe. Il en découle plusieurs conséquences : la largeur d'un motif observé à l'AFM ne correspond pas forcément à la largeur réelle, il faut tenir compte du rayon de courbure de la pointe (voir figure II.5a). Ensuite, si l'apex est plus grande que la taille des motifs imaginés, la convolution peut

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

entièrement cacher les motifs (figure II.5c). Une image MEB d'une pointe AFM typique est donnée en figure II.6.

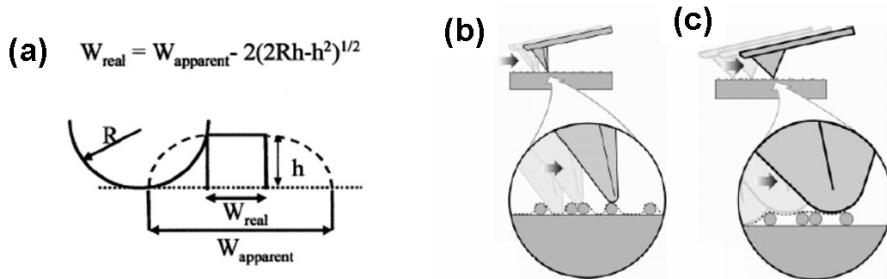


FIG. II.5 – (a)Expression de la largeur réelle en fonction de la largeur apparente et des dimensions du motif [8]. (b)Cas où la pointe est suffisamment fine pour que la convolution n'affecte pas trop les images. (c)Cas où le diamètre des pointes est trop grand par rapport aux motifs observés, cachant entièrement les motifs.

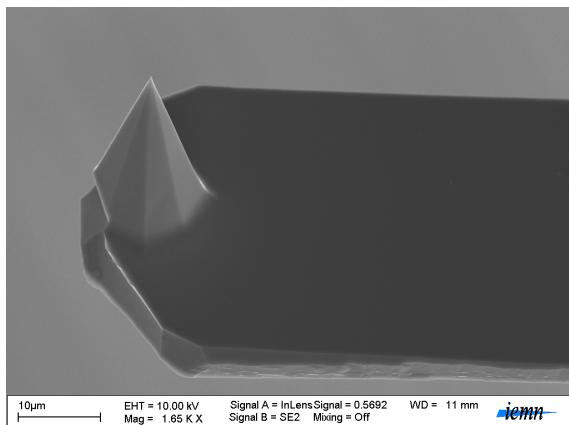


FIG. II.6 – Image MEB d'une pointe AFM

De plus, des artefacts peuvent être liés aux actionneurs piézo-électriques qui présentent des non-linéarités ainsi que des effets d'hystérésis dans leurs déplacements.

Enfin, l'ensemble du dispositif est sensible aux dérives thermiques et mécaniques, ainsi qu'aux perturbations acoustiques et électromagnétiques. Des précautions expérimentales ainsi que les traitements des données obtenues permettent d'éliminer la plupart de ces artefacts.

II.2.5 La nano-oxydation

La microscopie à champ proche a permis d'atteindre la résolution atomique. De ce fait, l'idée qui s'est naturellement imposée peu de temps après l'invention de ces microscopes fut de les utiliser pour modifier les surfaces à la même échelle. L'idée de la nano-oxydation repose sur l'application d'une tension entre une pointe conductrice d'un microscope à champ proche et d'une surface conductrice en environnement atmosphérique. Cette tension permet la formation d'oxyde sur la surface localisée

II.3 Le nanomasqueur électronique

sous la pointe par effet électrochimique. En effet, les molécules d'eau présentent dans le ménisque qui se forme entre la pointe et la surface vont s'ioniser, se diriger vers l'anode (le silicium dans notre cas, en appliquant une tension positive sur le substrat, la pointe étant à la masse) et y réagir pour former un oxyde (voir figure II.7).

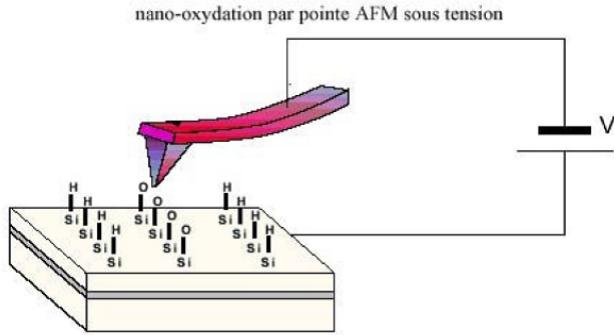


FIG. II.7 – La nano-oxydation du silicium s'obtient à l'air en appliquant une différence de potentiel entre la pointe AFM et le substrat (tension inférieure sur la pointe)

La première expérience de ce genre a été faite avec un STM sur une surface de silicium en 1990 par Dagata *et al.* [9]. Cette technique a ensuite été étendue à l'AFM [10], outil plus adapté grâce à sa plus grande facilité d'utilisation à l'air par rapport au STM. Par la suite, cette technique d'anodisation par SPM s'est étendue à différentes surfaces, notamment aux métaux en couche ultra mince (quelques nanomètres) tels le niobium [11], le titane [12] ou encore l'aluminium [13]. Cette oxydation peut se faire en mode contact ou en mode non-contact, ce dernier mode présentant l'avantage de moins abîmer les pointes mais requiert l'application de tensions plus élevées. Grâce à cette technique de lithographie sur du silicium, des motifs d'oxyde de dimensions nanométriques peuvent être réalisés. Ces motifs d'oxyde peuvent ensuite servir de masque pour obtenir des nanostructures de silicium.

Une étude plus détaillée sur le mécanisme d'oxydation, la tension à appliquée et la cinétique sera donnée dans le chapitre suivant.

L'AFM peut donc nous servir à la fois pour la topographie des échantillons, mais également pour créer des structures nanométriques comme nous le verrons dans le chapitre suivant. L'autre voie envisagée en parallèle pour créer les nanofils de silicium est l'utilisation de la lithographie électronique.

II.3 Le nanomasqueur électronique

Le principe de la lithographie électronique a été expliqué dans le chapitre I, au paragraphe I.3.2.1 (page 31). La première expérience d'écriture avec un faisceau électronique date de la fin des années 1960 [14]. Le diamètre de spot du faisceau d'électrons étant de quelques nanomètres seulement, cet outil est le plus performant pour la fabrication de structures aussi petites que 3 à 5 nm [15, 16]. L'écriture étant séquentielle, le temps d'écriture peut être très long, pouvant atteindre plusieurs

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

heures. De ce fait, les rendements de production présentés par cette technologie sont faibles et ont un impact direct sur les coûts des dispositifs. C'est pourquoi cette technologie est principalement utilisée dans les laboratoires. Cependant, pour pallier à ce problème de productivité, des systèmes à faisceaux multiples ont été montrés, permettant d'écrire plusieurs champs en même temps, et de ce fait, améliorer le temps d'écriture. En 2005, Van Bruggen *et al.* ont présenté un système à 100 faisceaux d'électrons, rendant cette technologie plus compétitive [17].

Nous allons donc voir maintenant les différentes parties du bâti, le principe de fonctionnement du nanomasqueur électronique et ses caractéristiques, et nous verrons dans le chapitre suivant les effets du faisceau d'électrons sur la résine.

Le nanomasqueur électronique utilisé et décrit ici est le nanomasqueur EBPG 5000+ de Vistec Lithography Inc.(figure II.8).

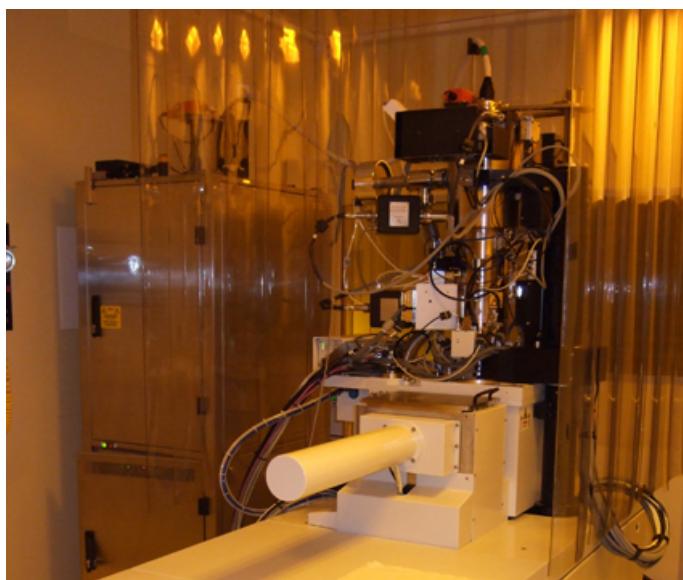


FIG. II.8 – Photographie du nanomasqueur EBPG 5000+ de Vistec lithography Inc.

Le bâti est constitué (voir synoptique en figure II.9) : d'un sas d'introduction (1), d'une chambre où l'échantillon est placé lors de l'écriture (2), et de la colonne électronique et du canon à électrons (3). Le vide dans l'ensemble de ce bâti est assuré par des pompes turbo-moléculaires et des pompes ioniques. Ainsi, le vide au sein de la colonne électronique est inférieure à 4.10^{-7} Torr, et au niveau du canon à 1.10^{-9} Torr. Dans la chambre, le vide est de l'ordre de 10^{-6} Torr.

Le système utilisé pour la formation du faisceau électronique et pour l'écriture est composé de 4 parties : une source d'électrons (canon à électrons), une colonne électronique (qui sert à former le faisceau), une platine mécanique permettant de déplacer le substrat et un ordinateur de contrôle. La figure II.10 présente un schéma de la colonne complète du nanomasqueur. Comme nous le verrons par la suite (voir II.6), la colonne d'un nanomasqueur électronique ressemble à celle d'un microscope électronique à balayage.

En haut de la colonne se trouve le canon à électrons. Il existe 2 familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons : l'émission thermo-électronique et l'émission par effet de champ. L'émission thermo-électronique utilise

II.3 Le nanomasqueur électronique

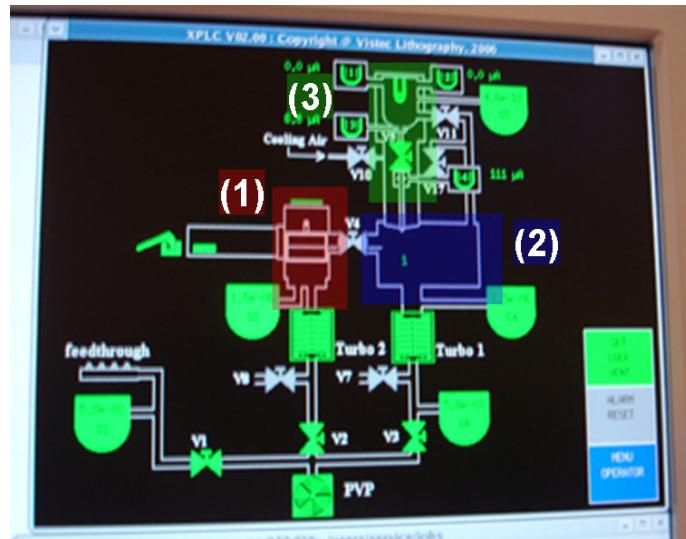


FIG. II.9 – Synoptique du bâti complet du nanomasqueur

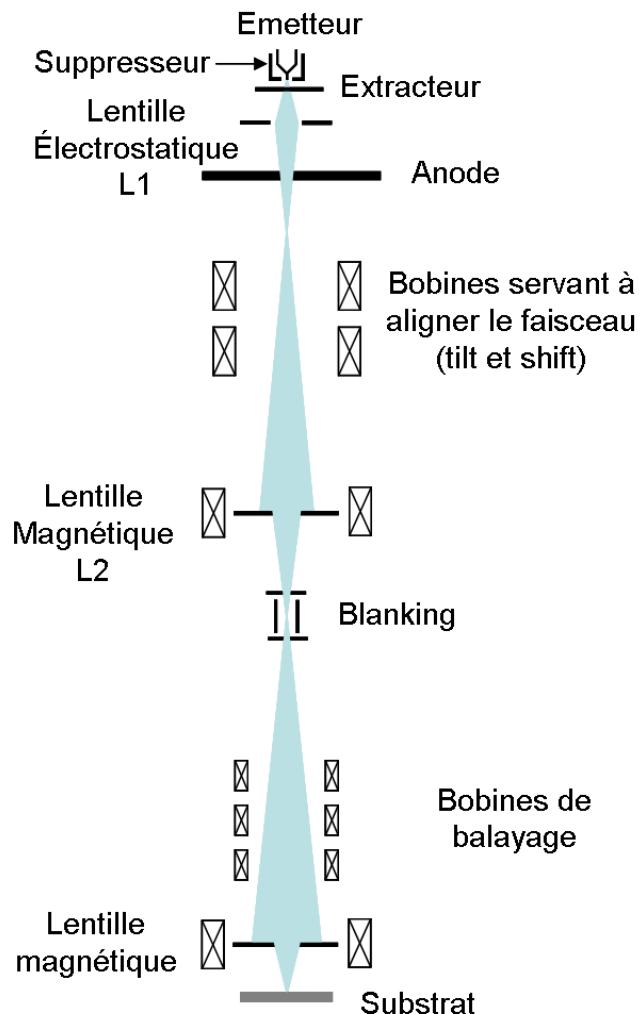


FIG. II.10 – Schéma de la colonne du nanomasqueur électronique

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

des filaments de tungstène ou des pointes en LaB_6 qui de part leur faible travail de sortie vont permettre d'extraire facilement les électrons de la cathode par chauffage. Pour le canon à émission de champ, le principe est d'utiliser une cathode en tungstène en forme de pointe très fine et d'appliquer un fort champ électrique entre la pointe et une électrode. On produit ainsi, par «effet de pointe», un champ électrique très intense à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Cette technique permet d'obtenir une source virtuelle beaucoup plus petite que celle obtenue par un canon thermo-électronique et c'est pourquoi elle est maintenant beaucoup plus utilisée.

Dans le cas de l'EBPG5000+, le faisceau d'électrons est généré par un procédé d'émission de champ assisté thermiquement, permettant d'extraire plus facilement les électrons. Le champ électrique est produit entre l'émetteur (pointe en tungstène) et l'extracteur (la tension mise sur la cathode est de 20kV, 50kV ou 100kV). Le suppresseur est une électrode entourant la cathode sauf au niveau de la pointe, utilisée afin de supprimer l'émission d'électrons par le côté de la tige. Une source virtuelle d'électrons d'environ 20 nm est ainsi créée. Une électrode supplémentaire permet de focaliser le faisceau qui est ensuite accéléré via l'anode.

Dans la suite de la colonne, des bobines et des lentilles servent à aligner le faisceau et à le focaliser correctement, permettant d'obtenir une taille de spot sur l'échantillon pouvant atteindre 5 nm pour de faibles courants. Les lentilles L1 et L2 jouent un rôle équivalent au zoom pour un microscope optique, ce sont elles qui vont permettre de définir le courant du faisceau. La zone de «blanking» sert à couper le faisceau en appliquant un champ électrique transverse, permettant de déplacer l'échantillon sans risque d'écriture sur la résine. Enfin, lors de l'écriture, le faisceau sera défléchi par des bobines magnétiques situées juste avant la dernière lentille de focalisation. Ces bobines ne peuvent pas défléchir le faisceau sur toute la surface de l'échantillon, et le masque à écrire est donc coupé en plusieurs champs, dont la taille maximum dépend de l'énergie des électrons utilisée. Au sein de ces «champs nanomasqueur», le masque est découpé en trapèzes. En effet, pour gagner du temps et garder une haute précision, deux systèmes de bobines indépendantes sont utilisées : un système plus lent pour la déflection principale au sein du champ entier (forte déflection), et un système plus rapide pour l'écriture des trapèzes (faible déflection). Une fois un champ écrit, la platine portant le substrat se déplace au champ suivant.

Afin d'assurer une bonne focalisation du faisceau sur l'échantillon lors de l'écriture, un interféromètre laser est utilisé pour mesurer les variations de hauteur, par rapport à la hauteur de référence du porte-échantillon. La figure II.11 présente un porte-échantillon pour un substrat 3 pouces.

Des ressorts permettent de venir plaquer le substrat sur des butées (1) se trouvant dans le même plan que les marques de calibration se situant en haut du porte-échantillon (2). A côté de ces marques se trouvent une cage de Faraday (3) qui permet de mesurer le courant du faisceau. Au niveau de l'échantillon, les charges sont évacuées par deux pattes métalliques (4) que l'on vient poser à la surface du substrat. Enfin, une vis micrométrique (5) est utilisée pour pouvoir tourner légèrement le substrat par rapport au porte-échantillon. En effet, si la réalisation du dispositif nécessite plusieurs étapes de lithographie électronique, il est nécessaire d'aligner les différents niveaux entre eux. Des marques de repérage (typiquement des marques de

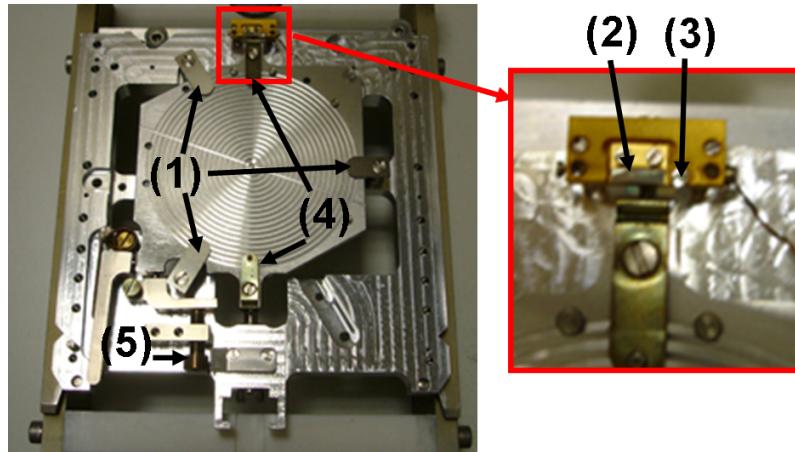


FIG. II.11 – Photographie d'un porte-échantillon 3 pouces, montrant le plan de focalisation, la cage de faraday et la vis micrométrique permettant l'alignement des marques de repérages

8 µm de côté) sont donc réalisés lors de la première lithographie. Ensuite, il faut aligner ces marques avec un microscope optique avec une erreur maximum de 0,1° pour que le nanomasqueur arrive à corriger les erreurs de rotation. Pour repérer ces marques, le nanomasqueur est utilisé comme un microscope électronique à balayage, avec une détection des électrons rétro-diffusés. Avec ce nanomasqueur, l'alignement des différents niveaux se fait en principe à ± 30 nm près.

Une fois la résine insolée et révélée comme nous le verrons dans le chapitre 3, le transfert du masque au substrat peut avoir lieu soit par gravure, soit par métallisation. Nous allons donc voir maintenant le principe de la gravure ionique réactive, puis le principe de la métallisation.

II.4 La gravure plasma par ionisation réactive (RIE)

II.4.1 Introduction

La gravure plasma est une technique de gravure sèche (par opposition à la gravure humide) dans laquelle interviennent les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Il s'agit donc d'une gravure à la fois physique et chimique que l'on appelle RIE pour Reactive Ion Etching en anglais.

Elle a initialement été inventée dans les années 60, dans le but d'éliminer des couches de matériaux, par exemple pour supprimer les couches de résines photosensibles par un plasma d'oxygène. Une autre utilisation consiste à transférer des motifs de résine dans le substrat. Celle-ci n'a été développée que dans le milieu des années 70, avec l'apparition du nitrite de silicium comme couche de passivation [18]. Ainsi, la gravure humide du nitrite dans des bains de H_3PO_4 portés à hautes températures (140°C-200°C) qui attaquait trop sévèrement les résines a été remplacée par une gravure plasma. Le mélange de tétrafluorométhane (CF_4) et de dioxygène (O_2) a montré les premiers résultats encourageants pour la gravure des couches de

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

nitrure [18].

Le bâti de gravure utilisé lors de cette étude est le modèle Plasmalab 80 Plus d’Oxford Instruments. Une photographie de ce bâti est présentée en figure II.12.



FIG. II.12 – Photographie du bâti de plasma RIE

Pour que la gravure fonctionne correctement, deux étapes sont nécessaires. Tout d’abord, il y a la formation du plasma par un champ électromagnétique, et ensuite, la gravure du matériau de façon physico-chimique.

II.4.2 Génération du plasma

Le schéma d’un bâti de gravure RIE est donné en figure II.13.

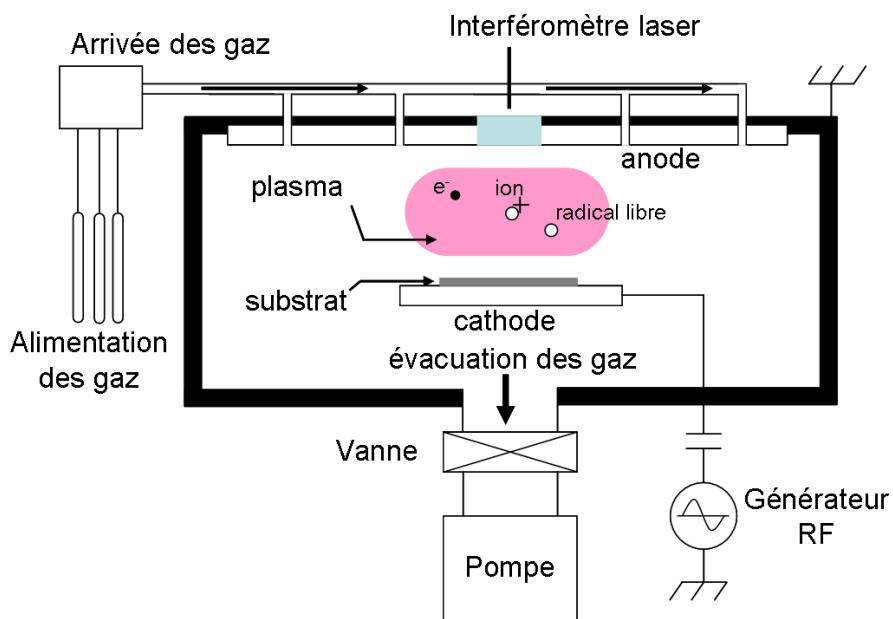


FIG. II.13 – Schéma d’un bâti de plasma RIE

Plusieurs lignes de gaz sont prévues pour permettre de les mélanger selon le type de matériau et de gravure à effectuer. L’enceinte est amenée à basse pression, entre 5

II.4 La gravure plasma par ionisation réactive (RIE)

mTorr et 1 Torr, en ajustant la position de la vanne située juste avant la pompe. Le plasma est obtenu dans le système en appliquant un fort champ électromagnétique sur l'électrode sur laquelle se trouve le substrat. Le champ est à une fréquence de 13.56 MHz et la puissance appliquée varie de quelques dizaines à quelques centaines de Watts. Le champ électrique oscillant vient dissocier et ioniser les molécules du gaz en leur arrachant des électrons, ce qui crée le plasma.

Au cours de ce processus, un gaz moléculaire (prenons l'exemple du chlore : Cl_2) se transforme d'abord en espèce atomique (dissociation Cl^{\bullet} , éq. II.2) puis est ensuite ionisé (ionisation Cl^+ , éq. II.3) lorsque les collisions entre les atomes sont en mesure de libérer les électrons les plus extérieurs.



Le phénomène de dissociation qui intervient pour des énergies d'électrons faibles, entraîne l'apparition de radicaux libres Cl^{\bullet} . Ces espèces très réactives interviennent dans le processus de gravure chimique.



La réaction d'ionisation forme des ions Cl^+ qui vont agir lors de la gravure physique.

Le plasma résultant consiste alors en un mélange de plusieurs espèces chimiques hautement réactives : particules neutres, ions positifs (atomes ou molécules qui ont perdu un ou plusieurs électrons) et électrons, qui peuvent ensuite réagir avec la surface du substrat pour former des produits volatiles qui sont évacués par le système de pompage.

II.4.3 Les mécanismes de gravure RIE

Comme nous venons de le voir, le plasma généré contient des espèces très réactives qui vont réagir chimiquement avec la surface de l'échantillon, mais également des particules ionisées qui donneront lieu à une attaque physique de la surface par bombardement ionique. Le réglage des différents paramètres (pression, puissance, température, polarisation, chimie) permet de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure.

II.4.3.1 Gravure chimique

Le principe du procédé de gravure chimique est présenté sur la figure II.14. Ce procédé commence comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent (II.4.2) par la génération (1) des radicaux libres pouvant attaquer chimiquement la couche puis la diffusion (2) de ces espèces réactives vers la surface de la couche à graver. Ensuite, ces particules viennent s'adsorber à la surface (3) et réagissent chimiquement avec le matériau de surface (4). Le matériau produit par la réaction doit être volatile pour pouvoir quitter la surface. Enfin, les deux dernières étapes, la désorption et la diffusion (5), permettent d'évacuer les composés volatiles à l'extérieur du matériau, puis de l'enceinte.

Ces réactions chimiques, entre le gaz et l'échantillon produisent donc une gravure sélective et isotrope.

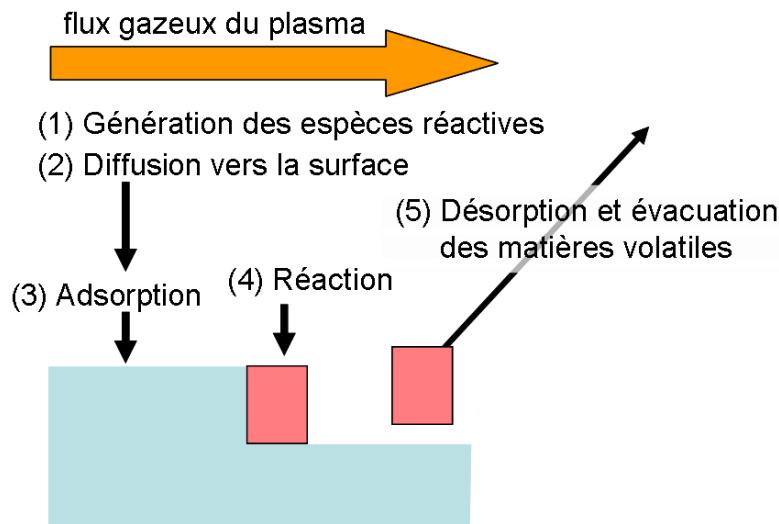


FIG. II.14 – Mécanismes chimiques ayant lieu lors d'une gravure plasma RIE

II.4.3.2 Gravure physique

La gravure physique est quant à elle issue de l'interaction mécanico-physique entre les ions formés par le plasma et la surface du matériau. Dans chaque cycle du champ, les électrons sont électriquement accélérés vers le haut et vers le bas de la chambre, touchant quelque fois l'enceinte de la chambre ou l'électrode de support de l'échantillon. Comme l'enceinte de la chambre est à la masse, si les électrons arrivent sur celle-ci, ils retournent simplement à la masse, n'affectant pas l'état électrique du système. Cependant, l'électrode inférieure étant isolée électriquement pour le niveau continu, les électrons qui s'y absorbent y créent une charge négative (typiquement autour de quelques centaines de volts). Comme les ions créés dans le plasma sont plus lourds, ils bougent relativement moins en réponse au champ électrique, et de ce fait, le plasma développe une charge positive [19, 20].

A cause de cette différence de tension, les ions positifs sont accélérés et bombardent la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique élevée. Une partie de cette énergie est transférée aux atomes de surface de l'échantillon entraînant la gravure du matériau.

La gravure physique n'est donc pas sélective, mais elle est anisotrope (des flancs parfaitement verticaux peuvent être obtenus en privilégiant cette gravure mécanique).

II.4.3.3 Différences entre la gravure chimique et la gravure physique

Comme nous venons de le voir, la gravure chimique est isotrope et sélective, alors que la gravure physique est anisotrope et non sélective. Cela va donc se traduire par une sous-gravure importante si la gravure est plutôt chimique (II.15a), et par la gravure de tous les matériaux, y compris de la résine protectrice pour la gravure physique(II.15b).

Ainsi, une forte pression et une température élevée favorisent le processus chimique. En effet, le libre parcours moyen des particules est directement lié à la pres-

II.5 La métallisation

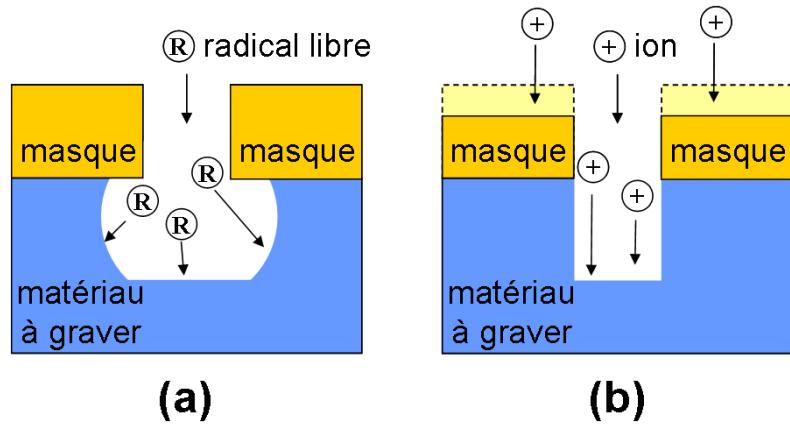


FIG. II.15 – Différence entre les deux mécanismes de gravure dans un plasma RIE.
(a)Gravure chimique qui est isotrope. (b)Gravure physique (bombardement ionique) qui est anisotrope.

sion. Lorsqu'elle augmente, les espèces sont plus nombreuses et les collisions sont donc plus fréquentes. De plus, les particules auront tendance à perdre leur énergie cinétique et à être déviées de la direction verticale, favorisant alors une gravure chimique. Au contraire, la combinaison d'une tension de polarisation élevée et d'une pression faible augmente le bombardement mécanique.

Les conditions de gravure dans un système RIE dépendent donc fortement de nombreux paramètres tels que la pression, le débit des gaz ou la puissance du générateur RF. De plus, un choix approprié des gaz réactifs (bromés, fluorés, chlorés...), permet de graver une large gamme de matériaux. Nous verrons dans le chapitre suivant les conditions de gravure du silicium.

Enfin, le réacteur est équipé d'un système de contrôle de gravure ou plus exactement de fin de gravure. Il s'agit d'un interféromètre laser dont la période du signal détecté change lors d'un changement d'espèces gravées. Nous pouvons alors déterminer précisément la fin de gravure à condition d'avoir une couche d'arrêt sur l'échantillon, comme c'est le cas par exemple pour graver le silicium supérieur d'un substrat SOI.

II.5 La métallisation

La métallisation est un procédé qui consiste à déposer de manière contrôlée un métal ou un alliage. Il s'agit d'un dépôt de film fin pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Il existe deux grandes catégories de techniques de dépôt, en fonction du processus qui a lieu, physique ou chimique. Il s'agit donc de dépôts physiques en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) et de dépôts chimiques en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

La CVD est utilisée pour déposer ou faire croître une couche de matériau solide sur un substrat à partir de gaz spécifiques par réactions chimiques. Le substrat est placé dans un réacteur où des gaz réactifs sont introduits en quantité contrôlée. Il existe différentes formes de CVD. Parmi elles, la LPCVD (Low-Pressure CVD) qui

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

permet de réduire le taux d'impuretés non voulues et améliore l'uniformité du film sur le substrat. Cependant, il faut généralement chauffer l'échantillon à des températures élevées, ce qui peut poser des problèmes lors de la fabrication de composants. Une autre méthode couramment utilisée est la PECVD (Plasma-Enhanced CVD). Cette méthode utilise un plasma (de la même façon que dans un bâti de gravure RIE, cf. II.4.2) pour augmenter le taux de réaction chimique des gaz précurseurs. Cette technique permet d'effectuer des dépôts à plus basse température. Tous les métaux ne peuvent pas être déposés par CVD puisqu'il faut une réaction chimique à partir de gaz précurseurs qui permette d'obtenir le matériau voulu. Généralement, les matériaux déposés par ces techniques sont le polysilicium, l'oxyde de silicium ou le nitrate de silicium.

Pour les dépôts métalliques, la technique PVD est donc la plus adaptée. Les deux principales techniques de PVD sont la pulvérisation cathodique et l'évaporation.

La pulvérisation cathodique repose sur un plasma de gaz neutre (typiquement de l'argon) qui vient frapper le matériau cible provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui pourront se déposer sur le substrat. La figure II.16a montre le schéma de principe de cette technique. Un gaz neutre est introduit dans une enceinte contrôlée en pression et le fort champ électrique entre la cathode (cible) et l'anode (substrat) vient ioniser ce gaz (typiquement, la distance entre l'anode et la cathode est de quelques centimètres pour une tension de 3 à 4 kV, et la pression résiduelle d'argon est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} Torr). Ces ions positifs sont attirés par la cathode et viennent donc bombarder le matériau cible, et arrachent de celui-ci les atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Le résultat de cette technique donne un dépôt conforme (voir figure II.17a), c'est-à-dire que tous les flancs de la résine vont être recouverts de métal. Ceci est intéressant dans le cas où l'on veut par exemple réaliser la grille d'un transistor FinFET [21], mais dans notre cas, il faut éviter d'avoir du métal sur les flancs verticaux de la résine afin de faciliter le lift-off.

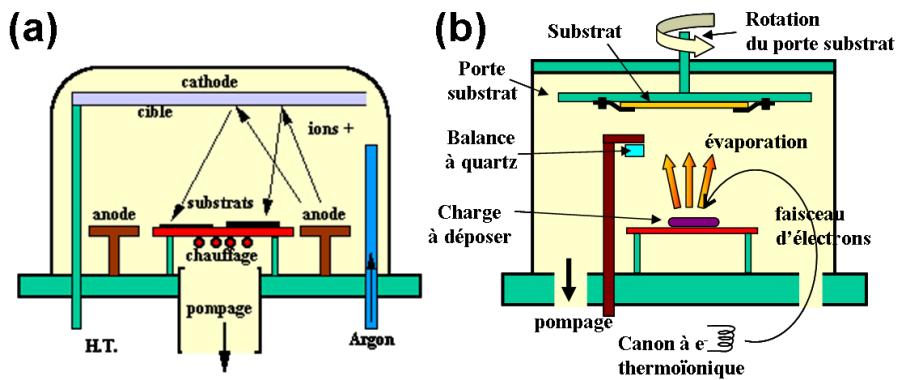


FIG. II.16 – Schémas représentant des bâts de métallisation (a)Pulvérisation cathodique. [22] (b)Evaporation.

La technique de dépôt la mieux adaptée à notre réalisation est donc l'évaporation. En effet, celle-ci donne un dépôt directionnel, ce qui facilite l'étape de lift-off (voir II.17b). La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer un matériau qui, vaporisé, va se condenser sur le substrat (voir

II.5 La métallisation

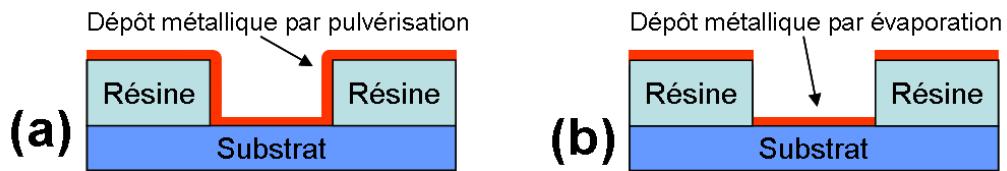


FIG. II.17 – Schémas représentant la différence de métallisation entre la pulvérisation cathodique (a) et l'évaporation (b).

figure II.16b). Dans notre cas, le métal à déposer est chauffé par bombardement électronique. Des électrons sont émis par effet thermo-électronique à partir d'un filament de tungstène chauffé et attirés vers la cible, par une différence de potentiel de 10kV. De plus, la trajectoire des électrons est courbée à 270° depuis le canon jusqu'à la cible (voir schéma II.16b). Cela permet d'éviter que le filament du canon ne soit exposé au flux métallique. Le substrat étant à une température moins élevée, le métal vaporisé va venir se condenser sur celui-ci. De plus, afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variation d'épaisseur), le substrat tourne en permanence. Enfin, pour contrôler l'épaisseur des couches déposées, une balance à quartz est utilisée. La fréquence d'oscillation du quartz varie en fonction de la couche déposée (la balance est exposée de la même manière que le substrat à la vapeur du métal), et on peut donc remonter à la quantité de matière déposée. Le bâti utilisé pour cette étude est un modèle PLASSYS MEB 550 S dont la photographie est présentée en figure II.18. Ce modèle possède également un canon à argon qui permet un décapage de la surface à métalliser juste avant le dépôt pour améliorer l'adhérence de celui-ci.



FIG. II.18 – Photographie du bâti de métallisation par évaporation

Une fois que l'échantillon est fabriqué, il faut le caractériser. Pour cela, nous avons déjà vu que le microscope à force atomique était un outil permettant d'obtenir des informations sur les hauteurs des motifs. Le microscope électronique à balayage

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

permet quand à lui, de façon très rapide, de nous renseigner sur la largeur des motifs.

II.6 Le microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscope en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, ré-émet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne. Ensuite, il fallut attendre 1942 pour que celui-ci soit développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires de la Radio Corporation of America aux Etats-Unis. Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons (détecteur Everhart-Thornley en 1960) et grâce aux recherches d'Oatley et de ses collaborateurs à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Le principe du MEB consiste à balayer par lignes successives la surface d'un échantillon avec un faisceau focalisé d'électrons. Sous l'impact du bombardement électronique, des particules sont émises par l'échantillon (voir figure II.20) puis recueillies sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'objet (bien sûr, aujourd'hui, l'écran cathodique est remplacé par une acquisition numérique sur ordinateur). La figure II.19 présente le schéma de la colonne d'un microscope électronique à balayage.

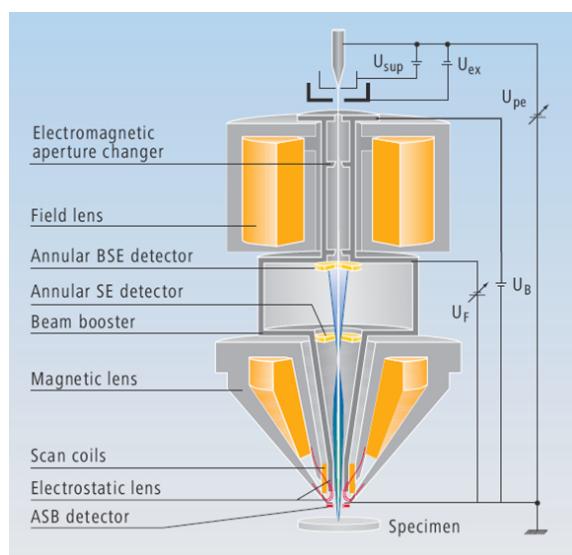


FIG. II.19 – Représentation schématique de la colonne du microscope électronique à balayage utilisé pour cette étude (Ultra 55, Zeiss)

En haut de la colonne se trouve le canon à électrons dont le principe a déjà été exposé au paragraphe II.3.

II.6 Le microscope électronique à balayage

Ensuite, les électrons sont accélérés par un champ électrique et entrent dans la colonne électronique composée de lentilles, servant à la focalisation du faisceau, des bobines de balayage et des détecteurs. Les électrons arrivant sur la surface vont alors interagir avec la matière, provoquant l'émission de nombreuses particules présentées en figure II.20.

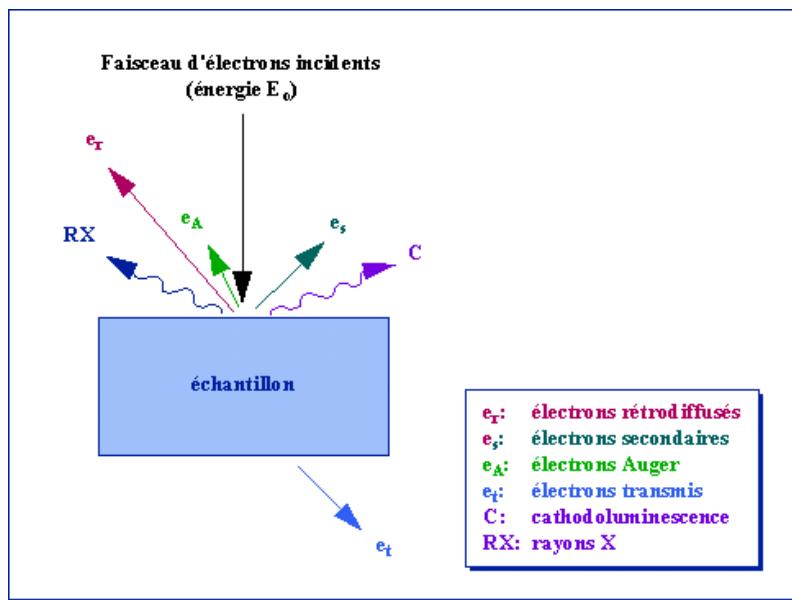


FIG. II.20 – Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Tous ces processus d'émission prennent place dans un volume appelé « poire de diffusion » (figure II.21) dont la forme dépend principalement de l'énergie des électrons incidents et du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon.

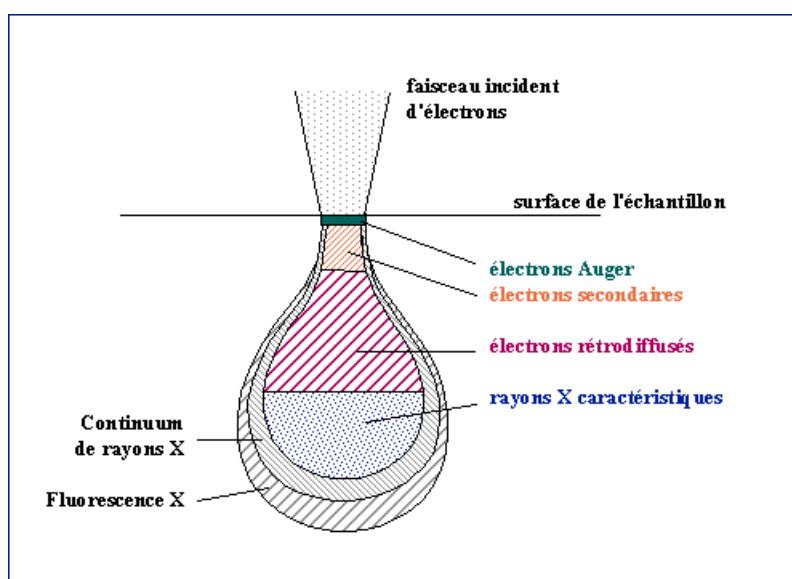


FIG. II.21 – Poire de diffusion

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

Dans ce volume, les différentes particules émises seront utilisées en fonction de l'expérience menée pour former des images ou effectuer des analyses physico-chimiques. Les particules émises par les atomes sous un faisceau d'électrons sont présentées en figure II.22 : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X.

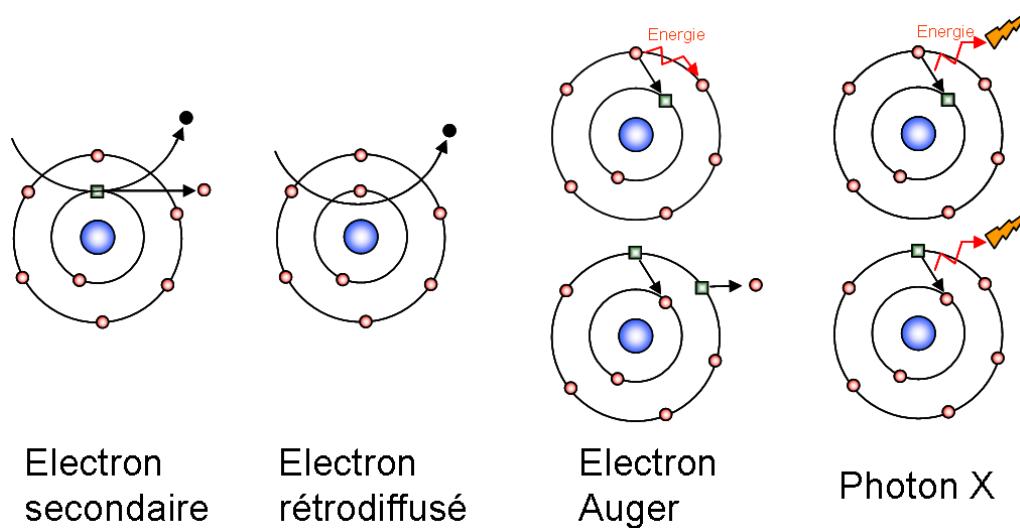


FIG. II.22 – Interaction électrons/matière : rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de valence de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier que l'on appelle électron secondaire. Ces électrons ont une faible énergie (<50 eV) et une profondeur d'échappement d'environ 10 nm (voir figure II.21). De ce fait, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et la moindre variation va modifier notablement la quantité d'électrons collectés, ce qui permet d'obtenir une image topographique de l'échantillon, avec une très bonne résolution (3 à 5 nm).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils ont une énergie très élevée et peuvent donc provenir d'une profondeur plus importante, rendant la résolution relativement faible. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon (les atomes les plus lourds ré-émettent plus d'électrons que les atomes plus légers), ce qui permet d'obtenir des images de composition chimique de l'échantillon.

Pour finir, les électrons Auger et les rayons X donneront aussi des informations sur la nature chimique des atomes constituant l'échantillon. En effet, ces particules proviennent de la désexcitation d'un électron d'une couche supérieure venant combler la lacune créée par un électron d'une couche profonde initialement éjecté par un électron primaire. L'énergie perdue par cet électron périphérique pendant cette transition peut soit être donnée à un autre électron d'une orbite plus externe qui sera alors éjecté (électron Auger), soit elle sera émise sous forme de photon X. Ces

II.7 Le SIMS

particules sont caractéristiques de l'élément émetteur ainsi que du type de liaison chimique.

Dans notre étude, le MEB est utilisé pour l'observation de la topographie de surface et la détection se fait donc par les électrons secondaires. La figure II.23 présente le MEB utilisé pour cette étude (ULTRA 55 de Zeiss). Le vide à l'intérieur du bâti est maintenu à 3.10^{-5} Torr par un système de pompage. Le MEB se trouve au sein de la salle blanche afin de prévenir les risques de contamination des échantillons à l'air ambiant.



FIG. II.23 – Photographie du MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique rapide à mettre en oeuvre qui permet d'obtenir des résultats en un temps très court (formation d'une image MEB en moins d'une minute). Nous l'utilisons donc très souvent pour valider les différentes étapes technologiques pour contrôler les dimensions latérales des motifs ou l'alignement des différents niveaux.

II.7 Le SIMS

Le SIMS (Spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou Secondary Ion Mass Spectrometry en anglais) est une technique analytique qui détecte des concentrations très faibles de dopants et impuretés. Le SIMS consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires. Des ions secondaires issus de la pulvérisation de l'échantillon sont extraits et analysés par un spectromètre de masse. Le SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques [23]. On distingue deux types d'analyses par SIMS : le SIMS statique qui permet d'analyser la première couche atomique de la surface, et le SIMS dynamique qui est utilisé pour l'analyse d'un substrat, par exemple dans notre cas pour connaître le profil de dopage dans un matériau.

Les premières observations de la pulvérisation ionique ont été faites par J.J. Thomson en 1910. Mais ce n'est qu'en 1949 que les travaux fondamentaux du SIMS furent effectués par Herzog et Viehböck à l'université de Vienne en Autriche. Au

CHAPITRE II. OUTILS DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DE STRUCTURES NANOMÉTRIQUES

début des années soixante, deux projets d'instruments SIMS ont été développés de façon indépendante : un projet américain, dirigé par Liebl et Herzog, qui fut financé par la NASA au GCA Corp (Massachusetts) ayant pour but d'analyser les roches de la lune, et un projet français qui fut initié à l'université d'Orsay par Raimond Castaing. Les deux instruments furent ensuite industrialisés respectivement par GCA Corp et Cameca, qui est toujours impliquée dans les instruments SIMS [24].

Le principe du SIMS repose sur l'analyse d'ions secondaires issus de l'interaction entre un faisceau d'ions incidents et une cible solide. Des ions primaires (typiquement Ar^+ , O_2^+ ou Cs^+), de quelques keV d'énergie, pénètrent dans le solide-cible où une série d'événements intervient (voir figure II.24).

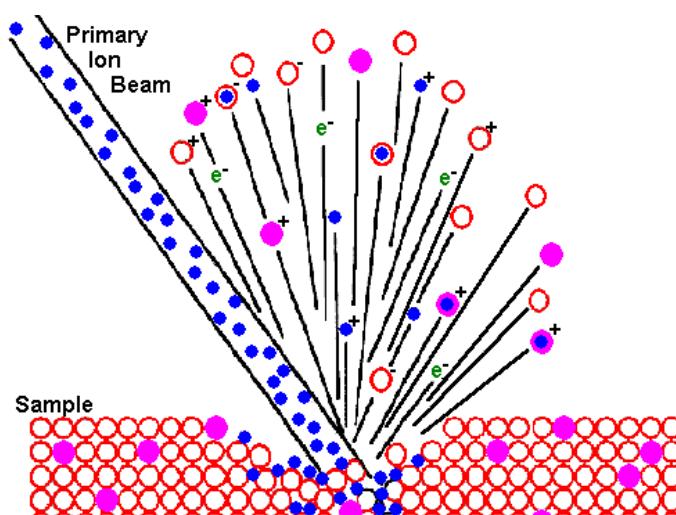


FIG. II.24 – Représentation des événements qui interviennent lors du bombardement d'une cible solide par des ions incidents.

Des ions secondaires sont alors émis hors de la surface (atomes seuls ou agrégats). Ces ions positifs ou négatifs seront alors différenciés et identifiés par le rapport m/e (masse sur charge) dans un spectromètre de masse. Le SIMS permet de mesurer tous les éléments du tableau périodique, même en quantité très faible.

Le résultat obtenu lors d'une expérience SIMS pour mesurer un profil de dopage est un graphique représentant un nombre de coups par seconde, en fonction du temps de la mesure. Pour obtenir un profil de concentration (nombre de dopants par cm^3 en fonction de la profondeur), deux étapes supplémentaires sont nécessaires. Tout d'abord, à la fin de l'expérience, la profondeur du cratère formé est mesuré au profilomètre afin de déterminer la vitesse d'érosion, et donc de remonter à la profondeur d'analyse. Ensuite, selon les conditions d'expérience, les intensités mesurées ne seront pas les mêmes. Par exemple, le rendement de pulvérisation (quantité de particules émises sous l'impact d'un ion incident) varie en fonction des ions primaires utilisés. C'est pourquoi, pour obtenir une information quantitative sur le niveau de dopage, il est nécessaire de réaliser des étalons qui seront analysés par SIMS avec exactement les mêmes paramètres.

Les analyses SIMS ont été faites par François Jomard au Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse, à Meudon.

II.8 Bancs de caractérisation électrique

Une fois les dispositifs terminés, les propriétés de transport des nanofils sont étudiées par des caractérisations électriques de type courant-tension.

Ces mesures ont été effectuées grâce à un pico-ampèremètre HP4145B de marque Hewlett-Packard (ayant une résolution maximale de 1 pA), relié à un banc de mesures. L'excitation en tension provient du HP4145B qui possède quatre sources indépendantes, dont la résolution maximale est de 1mV. Cet appareil est interfacé à un ordinateur via une carte GPIB et piloté par une application créée pour automatiser les courbes courant-tension (I-V) et courant-temps (I-t) (logiciel Labview™). Labview est un logiciel de programmation graphique permettant entre autre de contrôler les appareils électroniques. La figure II.25 montre à gauche la partie programmation graphique de Labview, et à droite l'interface utilisateur permettant de piloter le pico-ampèremètre HP 4145B pour une mesure courant-tension.

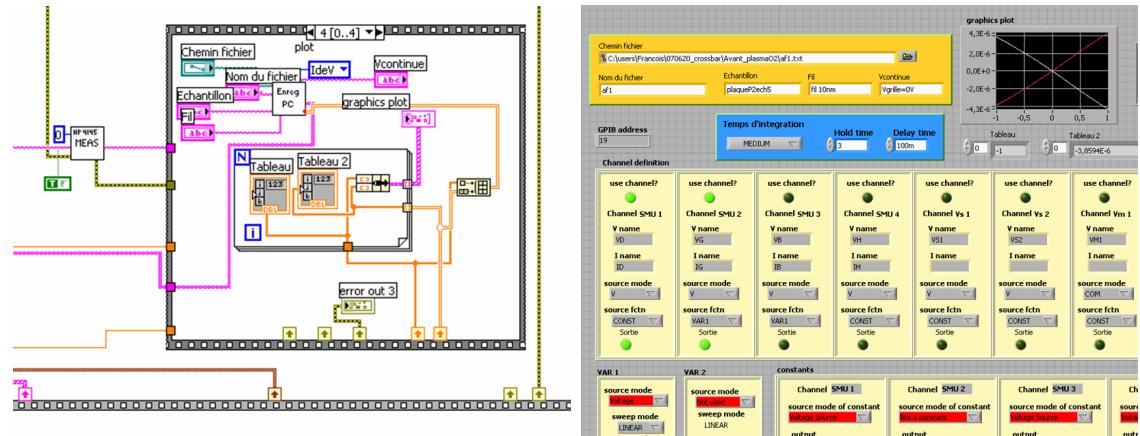


FIG. II.25 – Logiciel Labview™ utilisé pour les mesures électriques. A gauche, la fenêtre de programmation graphique. A droite, l'interface utilisateur I-V utilisée pour piloter le pico-ampèremètre HP4145B.

Les mesures ont principalement été réalisées sur deux bancs de mesures présentés en figure II.26. Le banc de gauche permet d'utiliser quatre pointes en tungstène pour des mesures à l'air libre. Celui de droite a été utilisé pour les mesures à basse température. Dans ce bâti, deux pointes DC seulement peuvent être montées. Une pompe turbo-moléculaire est utilisée pour faire le vide dans le bâti et l'échantillon peut ainsi être porté à une température de 78K en utilisant de l'azote liquide.

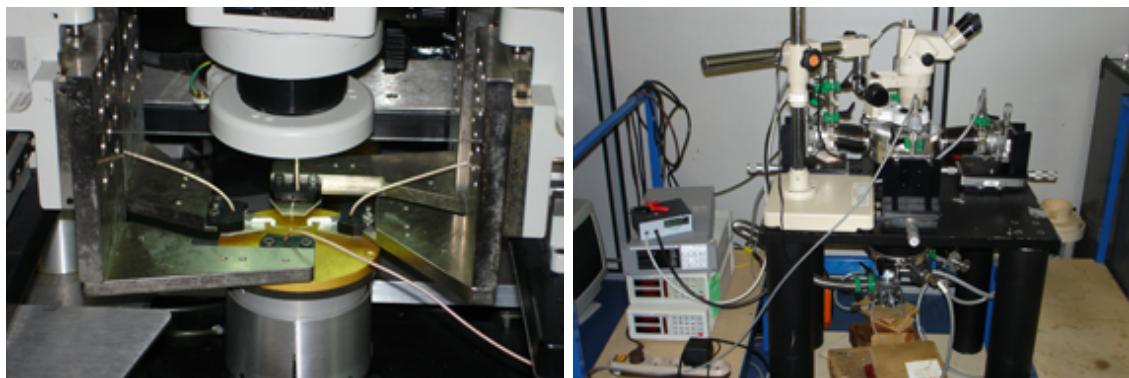


FIG. II.26 – Photographie des bancs de mesures. A gauche, mesures à l'air libre. A droite, mesures sous vide et à basse température.

II.9 Conclusion

Nous avons vu les outils permettant la fabrication et la caractérisation de structures nanométriques telles que les nanofils de silicium. De nombreuses machines sont indispensables pour réaliser ces dispositifs : le microscope à force atomique ou le nanomasqueur électronique servant à la réalisation du masque, puis les bâtis de gravure RIE, pour graver les nanofils, et de métallisation pour permettre les contacts ohmiques.

Pour observer la topographie des échantillons, deux appareils sont utilisés. Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir rapidement des informations sur les dimensions latérales des motifs, ainsi que sur l'alignement des différents niveaux. Le microscope à force atomique sert à avoir une image en trois dimensions des dispositifs. On peut ainsi mesurer des épaisseurs, et avoir une image topographique de la surface sans avoir recours au MEB. En effet, de part son principe de fonctionnement, l'observation de résine électro-sensible n'est pas possible par MEB, et donc l'utilisation de l'AFM est indispensable.

Enfin, des outils utilisés pour les caractérisations électriques ont été présentés. Il s'agit du SIMS permettant d'obtenir le profil de dopage de nos substrats, et des bancs de mesures électriques qui servent à la caractérisation du transport dans nos structures.

Le prochain chapitre sera consacré à la réalisation technologique des nanofils de silicium. Les deux voies envisagées pour la fabrication seront présentées avec les résultats obtenus et les différents paramètres utilisés seront décrits et commentés.

Bibliographie

- [1] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49 :57, 1982.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7x7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 50 :120, 1983.
- [3] R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein. Atom-selective imaging of the gaas(110) surface. *Physical Review Letters*, 58 :1192, 1987.
- [4] Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein. Local state density and long-range screening of adsorbed oxygen atoms on the gaas(110) surface. *Physical Review Letters*, 58 :1668, 1987.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56 :930, 1986.
- [6] Ricardo García and Rubén Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47 :197, 2002.
- [7] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. DUNOD, 7eme edition, 1998.
- [8] Ricardo García, Montserrat Calleja, and Heinrich Rohrer. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy : Field-induced formation of nanometer-size water bridges. *Journal of Applied Physics*, 86 :1898, 1999.
- [9] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans *et al.* Modification of hydrogen-passivated silicon by scanning tuneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 56 :2001, 1990.
- [10] E.S. Snow and P.M. Campbell. Fabrication of si nanostructures with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 64 :1932, 1994.
- [11] E.S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendell, F.A. Buot *et al.* A metal/oxide tunneling transistor. *Applied Physics Letters*, 72 :3071, 1998.
- [12] A.E. Gordon, R.T. Fayfield, D.D. Litfin, and T.K. Higman. Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13 :2805, 1995.
- [13] E.S. Snow, D. Park, and P.M. Campbell. Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 69 :269, 1996.
- [14] T.H.P. Chang and W.C. Nixon. Electron beam formation of 800 angströms wide aluminium lines. *Journal of Scientific Instruments*, 44 :231, 1967.
- [15] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen *et al.* Electron beam lithography : resolution limits and applications. *Applied Surface Science*, 164 :111, 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [16] S. Yasin, D.G. Hasko, and H. Ahmed. Fabrication of <5nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water :isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development. *Applied Physics Letters*, 78 :2760, 2001.
- [17] M.J. van Bruggen, B. van Someren, and P. Kruit. Development of a multi-electron-beam source for sub-10 nm electron beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 23 :2833, 2005.
- [18] S.M. Sze. *VLSI Technology*. McGraw-Hill International Editions, New York, 2eme edition, 1988.
- [19] K. Köhier, J.W. Coburn, D.E. Horne, E. Kay *et al.* Plasma potentials of 13.56-mhz rf argon glow discharges in a planar system. *Journal of Applied Physics*, 57 :59, 1985.
- [20] A. Ganguli and R.D. Tarey. Understanding plasma sources. *Current Science*, 83 :279, 2002.
- [21] Julien Penaud. *Contributions à la conception et à la réalisation de transistors MOS à grille multiple*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2006.
- [22] Olivier Bonnaud. Module pédagogique d'initiation à la microélectronique. <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr>.
- [23] J. Grimblot. *L'analyse de surfaces des solides*. MASSON, Paris, 1995.
- [24] <http://www.cameca.fr/index.html>.

Chapitre III

Réalisation de structures 1D silicium connectées

Sommaire

III.1 Introduction	79
III.2 Choix et préparation du substrat	79
III.2.1 Substrats SOI	79
III.2.1.1 Séparation par implantation d'oxygène, SIMOX	80
III.2.1.2 Le procédé Smart Cut™	80
III.2.1.3 Caractéristiques des substrats SOI utilisés	81
III.2.2 Nettoyage	81
III.3 Lithographie par AFM	83
III.3.1 Mécanisme de l'oxydation du silicium par AFM	83
III.3.2 Champ électrique seuil	84
III.3.3 Cinétique	84
III.3.4 Polarisation continue ou impulsions de tension ?	85
III.3.5 Gravure	86
III.3.6 Résultats	88
III.4 Réalisation par lithographie électronique	93
III.4.1 Description des différents motifs	93
III.4.1.1 Nanofils et croix de longueur fixe	94
III.4.1.2 Nanofils de longueurs et de largeurs variables	94
III.4.1.3 Nanofils gravés localement	95
III.4.1.4 Nanofils pour la détection biologique	95
III.4.2 Les différentes étapes de fabrication	96
III.4.3 Ensemble des étapes nécessaires lors d'une lithographie électronique	96
III.4.4 Les marques de repérage	98
III.4.4.1 Résine utilisée	99
III.4.4.2 Insolation au masqueur électronique et révélation	99
III.4.4.3 Gravure des motifs en RIE	99
III.4.5 Réalisation des fils et des électrodes	100

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

III.4.5.1 La résine utilisée : la HSQ	100
III.4.5.2 Insolation au masqueur électronique	101
III.4.5.3 Révélation de la HSQ	104
III.4.5.4 Gravure des nanofils	105
III.4.6 Métallisation	106
III.4.6.1 Les contacts ohmiques	106
III.4.6.2 Métallisation des grilles	111
III.4.7 Gravure locale des nanofils pour former une barrière de potentiel	111
III.5 Conclusion	114
Bibliographie	117

III.1 Introduction

Ce chapitre va décrire les réalisations technologiques effectuées au cours de cette thèse.

La première partie présentera le substrat utilisé, le SOI (Silicon On Insulator), sa fabrication, ainsi que les étapes de nettoyage effectuées avant toute expérience.

Les deux parties suivantes décriront la fabrication de nanofils par deux techniques différentes : la lithographie par AFM et la lithographie électronique.

La lithographie par AFM permet, grâce à l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et le substrat, de créer un oxyde. Nous verrons comment ce processus fonctionne et quels sont les paramètres nécessaires pour obtenir la croissance de cet oxyde. Celui-ci servira ensuite de masque lors d'une gravure humide au KOH pour transférer les motifs dans le substrat. Nous montrerons enfin les résultats obtenus par cette technique, avec ses avantages et ses inconvénients.

La deuxième voie qui a été envisagée et préférée à la première pour la réalisation de nos dispositifs finaux est la lithographie électronique. En effet, les progrès de la technique ont permis d'atteindre une résolution inférieure à 10 nm dès 1993 [1].

Une résine électro-sensible déposée sur le substrat est insolée aux endroits voulus par un faisceau d'électrons qui aura pour effet de modifier ses propriétés structurales. Ainsi, lors d'une étape de développement, les motifs seront révélés, puis ils seront transférés au substrat par gravure ou par métallisation. Nous présenterons donc dans cette troisième partie les différents masques réalisés pour obtenir des nanofils de tailles variées ainsi que les grandes étapes de fabrication. Nous détaillerons ensuite chacune de ces étapes en donnant les paramètres utilisés pour les réaliser.

III.2 Choix et préparation du substrat

Afin de réaliser nos nanostructures, des tests préliminaires ont été faits sur des substrats de silicium massif. Cependant, pour les dispositifs finaux, il est nécessaire de pouvoir isoler les différents nanofils entre eux et également par rapport au substrat. Pour cela, nous avons utilisé des substrats de silicium sur isolant (Silicon On Insulator, SOI). Nous allons maintenant détailler le principe de fabrication et les propriétés des substrats SOI, puis nous verrons le nettoyage utilisé avant chaque expérience pour obtenir un substrat parfaitement propre.

III.2.1 Substrats SOI

Le SOI est une structure composée d'une couche supérieure de silicium sur une couche d'isolant électrique. Cette technologie est utilisée à la base pour améliorer les caractéristiques des transistors à effet de champ. En effet, pour les transistors à effet de champ fabriqués sur substrat massif, le transport électronique ne se fait que dans le premier micromètre du silicium (soit moins de 1% de l'épaisseur totale de la plaquette), et le reste du substrat est responsable d'effets parasites. Ainsi, l'utilisation d'une couche isolante entre la couche active et le substrat élimine ces effets parasites. De ce fait, cette technologie permet de nombreuses améliorations :

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

augmentation de la densité d'intégration (car les dispositifs sont isolés entre eux), diminution des courants de fuite, vitesse de fonctionnement supérieure...

Cette technologie a démarré en 1963 par le silicium sur saphir (Silicon On Saphire, SOS). La couche supérieure de silicium est obtenue par croissance hétéroépitaxiale, entraînant un nombre important de défauts et de contraintes dans le silicium, ce qui induit une dégradation des caractéristiques du transport électronique dans cette couche. A partir des années 1980 d'autres technologies utilisant le dioxyde de silicium comme couche isolante sont apparues. Parmi elles, deux sont couramment employées et commercialisées à grande échelle : la séparation par implantation d'oxygène (SIMOX) et le collage de deux substrats de silicium préalablement oxydés, utilisant le procédé Smart CutTM.

III.2.1.1 Séparation par implantation d'oxygène, SIMOX

Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1977. Elle consiste à planter des ions d'oxygène dans un substrat de silicium. Cette implantation est suivie d'un recuit haute température qui permet la synthèse de l'oxyde de silicium. Cependant, cette méthode conduit à une densité de dislocations importante dans la couche supérieure de silicium.

III.2.1.2 Le procédé Smart CutTM

Ce procédé Smart CutTM a été élaboré en 1991 par Michel Bruel au CEA-LETI à Grenoble. Il a fait l'objet d'un brevet qui est utilisé aujourd'hui par la société SOITEC de Grenoble, le fournisseur le plus important dans le monde de substrats SOI. La figure III.1 présente les étapes de fabrication de substrats Unibond® qui utilise ce procédé [2].

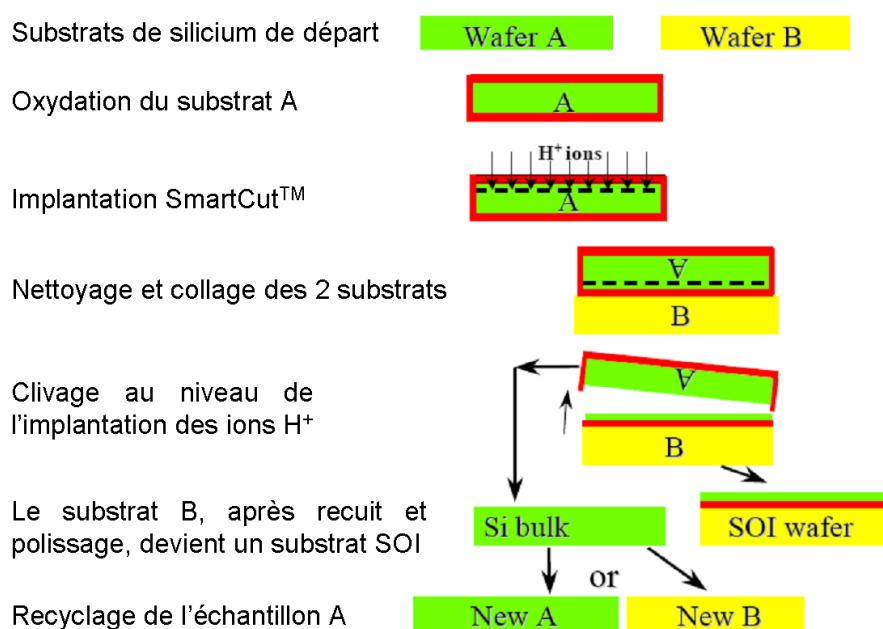


FIG. III.1 – Principe de fabrication du SOI Unibond® par le procédé Smart CutTM [2]

III.2 Choix et préparation du substrat

La première étape consiste à oxyder thermiquement un substrat de silicium. Ensuite, une implantation d'ions H⁺ (protons) est effectuée à travers la couche d'oxyde, ce qui va entraîner dans le silicium une couche de fissurations à une profondeur donnée par l'énergie des protons. Une fois ce substrat préparé, on vient le coller sur un substrat de silicium vierge. Cette étape se fait par chauffage sous l'action des forces de Van der Waals. Ensuite, lorsque la température diminue, le substrat implanté vient se scinder au niveau de la zone d'implantation et laisse ainsi un film fin de silicium monocristallin. Le substrat SOI obtenu est ensuite traité, poli et recuit pour assurer un film de silicium et une qualité de surface comparable au substrat de silicium original. L'autre échantillon est réutilisé pour former d'autres substrats SOI.

Cette technique permet d'obtenir des substrats SOI avec des épaisseurs de silicium et d'oxyde de silicium variables. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde est déterminée par l'oxydation thermique lors de la première étape, et l'énergie d'implantation des ions H⁺ ainsi que le polissage (ou alors une étape d'oxydation sacrificielle) permettent d'obtenir des épaisseurs de silicium inférieures à 100 nm, jusqu'à 10 nm. De plus, la cristallinité de ces deux couches est bien meilleure que celle obtenue par SIMOX.

III.2.1.3 Caractéristiques des substrats SOI utilisés

Pour nos travaux, les substrats SOI proviennent du CEA-LETI et sont issus du procédé Smart Cut™. Les épaisseurs sont les suivantes :

- silicium → 18 nm
- oxyde → 147 nm
- silicium bulk → 700 μm

Le silicium est orienté selon la direction <100> et deux types de dopage ont été utilisés : un dopage au BF₂ pour le type P et un dopage à l'As pour le type N. Pour cela, des implantations à 10¹⁵ cm⁻² avec une énergie de 5keV à travers un oxyde écran de 2 nm ont été réalisées. Un recuit à 950 °C sous N₂ pendant 10 secondes a ensuite été effectué pour la guérison des défauts et l'activation des dopants. Le dopage résultant est de 1.10²⁰ cm⁻³.

Enfin, l'épaisseur de la couche superficielle de silicium a été cartographiée par le constructeur et est présentée sur la figure III.2. Pour le substrat de type N, l'épaisseur moyenne du film de silicium vaut 177.15 ± 13.56 Å, et pour le type P, 179.22 ± 9.08 Å. Comme nous pouvons le voir, les variations d'épaisseur sont assez faibles et ne sont pas significatives sur de courtes distances.

III.2.2 Nettoyage

Les surfaces des échantillons utilisés, qu'il s'agisse d'un substrat de silicium massif ou d'un substrat SOI, sont naturellement oxydées à l'air libre. De plus, divers contaminants organiques, particules de poussière ou éclats de silicium issus de l'opération de découpe sont présents en surface.

Afin d'avoir une surface parfaitement propre, il faut donc, avant toute expérience, effectuer une étape de nettoyage. Celle-ci se décompose en 3 phases :

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

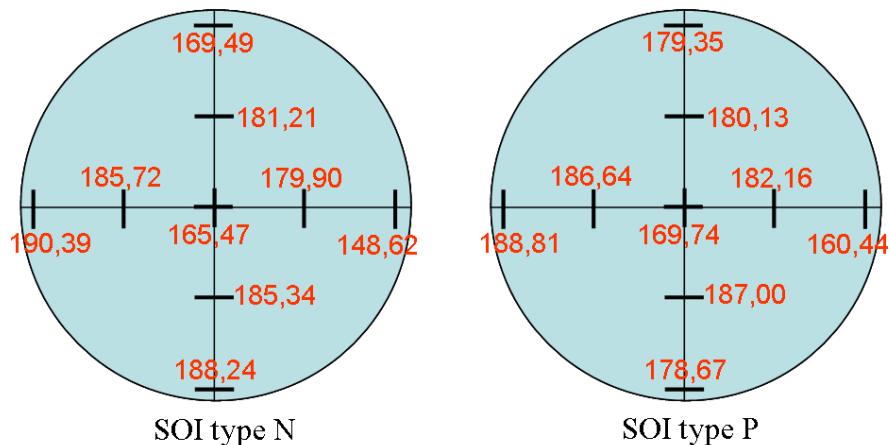


FIG. III.2 – Cartographie de l'épaisseur du film mince sur les substrats de 200 mm de diamètre. Les épaissseurs sont données en Å.

1. Bain d'acétone avec agitation ultrasonore (10 min), suivi d'un rinçage dans un bain d'alcool isopropylique, puis un bain d'eau DI. Cette étape sert à dégraisser l'échantillon et à enlever les plus grosses particules présentes en surface (ex : poussières).
2. Elimination des résidus organiques à l'aide d'un mélange appelé «piranha», composé d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (1 :1) pendant 1 min, puis rinçage à l'eau DI.
3. Désoxydation de la surface dans un bain d'acide fluorhydrique 1% pendant 1 min puis rinçage à l'eau DI.

La rugosité de surface suite à ce traitement a été mesurée par AFM et nous obtenons couramment une rugosité moyenne de 0,4 nm. L'image III.3 montre l'état de la surface juste après le nettoyage. Comme nous pouvons le voir, la surface est propre, sans résidus organiques.

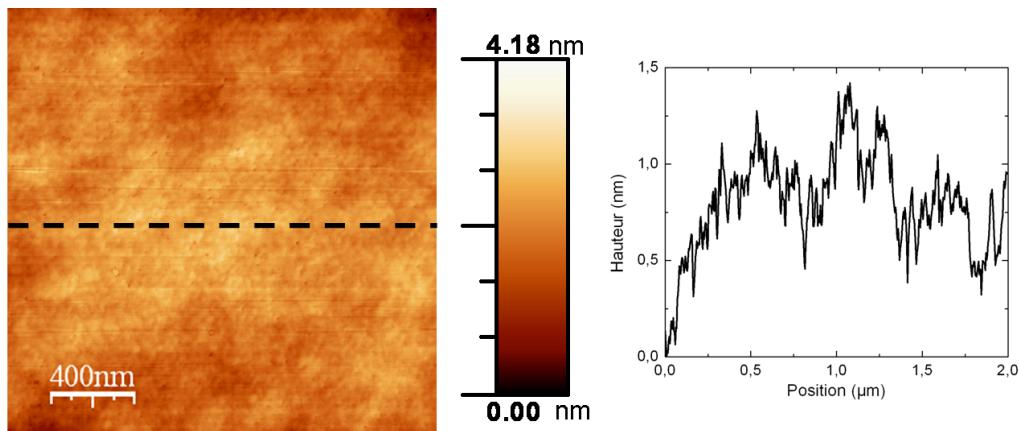


FIG. III.3 – Image AFM obtenue juste après nettoyage et profil mesuré au centre de l'image.

A partir de ces substrats SOI, deux voies de fabrication pour les nanofils ont été

III.3 Lithographie par AFM

envisagées : la lithographie par AFM ou la lithographie électronique.

III.3 Lithographie par AFM

Grâce au microscope à force atomique, un oxyde de silicium peut être réalisé qui servira de masque lors d'une étape de gravure. Nous allons maintenant décrire le mécanisme, la cinétique ainsi que les différents paramètres essentiels pour la réalisation d'un oxyde par AFM. Puis nous montrerons que l'épaisseur de l'oxyde créé est suffisante pour résister à une gravure humide, et enfin, nous verrons les résultats obtenus par cette technique.

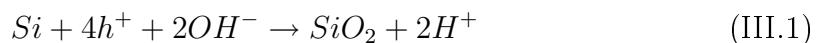
III.3.1 Mécanisme de l'oxydation du silicium par AFM

Le mécanisme d'oxydation par AFM a été longuement étudié depuis la première réalisation de lignes d'oxyde par SPM en 1990 par Dagata *et al.* à l'aide d'un STM, à l'air libre [3]. Cette connaissance est en effet essentielle pour pouvoir optimiser la vitesse d'oxydation, la reproductibilité, ou encore obtenir des motifs de taille minimale.

En 1994, Snow *et al.* proposent une première explication du mécanisme d'oxydation : la croissance de l'oxyde en surface proviendrait d'une électrolyse en solution [4]. Dans le processus d'oxydation anodique, les ions O⁻ se combinent avec les trous dans le silicium pour former des liaisons Si-O à la surface du silicium. De plus, comme un comportement similaire a été observé sur un substrat de type P et un substrat de type N, le facteur limitant la croissance ne vient pas de la génération des trous, mais de celle des ions O⁻. Après la formation d'un oxyde initial (1nm), ils ont observé que la vitesse de croissance diminuait, impliquant que l'oxydation est limitée par la diffusion des ions O⁻ à travers la couche d'oxyde pour atteindre la surface de silicium.

La même année, Tsau *et al.* ont montré que le courant détecté pendant l'écriture était extrêmement faible (<10 pA), indiquant que l'oxydation n'était pas induite thermiquement [5]. Ils attribuent donc également la formation de l'oxyde aux ions O⁻ qui sont accélérés par le champ électrique et peuvent ainsi pénétrés dans les premières couches atomiques du silicium. Ceci explique également le fait que l'oxydation n'a lieu que pour une tension positive sur le substrat par rapport à la pointe. Ils ont émis l'hypothèse que la source des ions O⁻ était une pellicule d'eau adsorbée à la surface [6]. En effet, la concentration en espèces oxydantes dans l'air n'est pas suffisante pour la croissance de l'oxyde, contrairement à celle présente dans l'eau.

Cette explication de la croissance d'oxyde par une anodisation dans un ménisque d'eau a été largement décrite dans la littérature et est aujourd'hui acceptée [7–9]. La figure III.4 montre le principe de la croissance d'un oxyde par AFM. Les espèces ioniques O⁻ et OH⁻ proviennent de la réaction d'hydrolyse de l'eau et vont réagir avec le silicium pour former l'oxyde :



L'oxyde créé a alors une apparence plus élevée que le silicium nu puisque le volume molaire de l'oxyde est environ deux fois celui du silicium. Avouris *et al.* ont

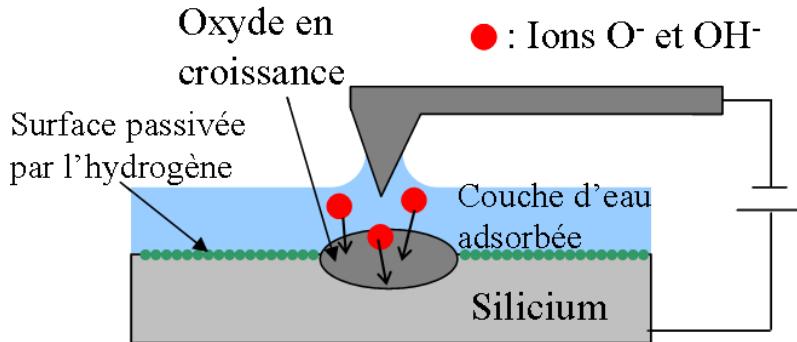


FIG. III.4 – Schéma de l'oxydation locale sous une pointe AFM

trouvé une expansion d'un facteur 3 au lieu de 2,27 en théorie, indiquant que la qualité de l'oxyde est moins bonne qu'un oxyde thermique [10]. En effet, cet écart peut être expliqué par le désaccord de maille existant entre le silicium et l'oxyde de silicium entraînant un nombre de défauts important dans la couche d'oxyde. Sa densité est également plus faible que celle d'un oxyde thermique : $2,05 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$ et il contient plus d'eau (4 à 5% en masse) [11, 12].

III.3.2 Champ électrique seuil

Il a été montré à plusieurs reprises que la formation de l'oxyde n'avait lieu qu'à partir d'un champ électrique seuil [7–10, 13]. La valeur seuil qui est communément admise pour qu'il y ait croissance de l'oxyde est de 10^9 V.m^{-1} . Ce phénomène a été expliqué de deux manières différentes :

- Marchi *et al.* ont attribuée cette valeur au champ minimal nécessaire pour désorber les atomes d'hydrogène de la surface [7].
- Pour García *et al.*, l'existence d'une valeur seuil est associée au champ électrique critique qu'il faut appliquer pour polariser et attirer la couche d'eau adsorbée vers la pointe [8].

III.3.3 Cinétique

Expérimentalement, il a été observé que la croissance de l'oxyde était assistée par le champ électrique entre la pointe et la surface, qu'elle était auto-limitée, et que plus l'oxyde était épais, plus la vitesse de croissance diminuait rapidement. Différents modèles pour la cinétique de croissance de l'oxyde ont alors été publiés [9, 10, 12, 14–18]. Une synthèse de tous ces modèles a été faite par Stiévenard et Legrand dans la référence [19].

Nous noterons que le modèle développé par Stiévenard *et al.* en 1997 qui est valable pour la couche d'oxyde initiale permet d'estimer une énergie d'activation associée au processus d'oxydation. Une énergie de 0,15 eV a été trouvée, loin des 4 eV d'un oxyde thermique réalisé à haute température, mais proche de celle associée à une oxydation plasma (0,15-0,4 eV) [20]. Ceci montre bien une nouvelle fois que la qualité de l'oxyde réalisé par AFM est moins bonne que celle d'un oxyde thermique.

III.3 Lithographie par AFM

En résumant l'ensemble des données, il s'avère que la réaction d'oxydation par AFM est limitée par plusieurs phénomènes :

- La création et la concentration en ions O^- et OH^- .
- La diffusion des espèces ioniques à travers la couche d'oxyde pour arriver à oxyder le silicium.
- Les contraintes mécaniques à l'interface Si-SiO₂ dues au désaccord de densité entre les deux matériaux qui conduit à une augmentation de l'énergie d'activation.
- La diminution du champ électrique au fur et à mesure que l'épaisseur de l'oxyde augmente.
- Les effets de charges d'espace venant écranter le champ électrique.

C'est ce dernier modèle proposé par Dagata *et al.* [12] qui semble le mieux expliquer l'ensemble des phénomènes observés expérimentalement. Ils ont ensuite affiné ce modèle en introduisant un régime transitoire qui explique alors très bien les données expérimentales de la littérature concernant l'évolution de la hauteur avec le temps [18]. Nous pouvons noter qu'une bonne approximation de la hauteur d'oxyde formé $h(t)$ reste la forme logarithmique directe qui est en très bon accord avec la plupart des résultats publiés dans la littérature [10, 13, 21, 22].

III.3.4 Polarisation continue ou impulsions de tension ?

L'application d'une polarisation entre la pointe et la surface est essentielle pour la création et la croissance d'un oxyde. Celle-ci va alors créer une force d'interaction électrostatique sur le levier de la forme :

$$F(z) = \frac{1}{2}U^2 \frac{\partial}{\partial z}C(z) \quad (\text{III.2})$$

avec U le potentiel appliqué, et C la capacité existante entre la pointe et la surface.

Cette force est attractive et va donc conduire à une réduction de l'amplitude d'oscillation du levier. Ainsi, lorsque le microscope fonctionne en boucle fermée, le système va réagir pour maintenir une amplitude d'oscillation constante et la distance pointe-surface va donc augmenter. Ceci est illustré sur la figure III.5.

Jusqu'à 1,5V la force électrostatique n'influence pas l'asservissement de l'AFM, cette force étant négligeable par rapport aux autres forces d'interaction mises en jeu. Au-delà de cette tension seuil, la distance moyenne pointe-surface augmente de façon linéaire avec la tension appliquée.

Comme nous l'avons vu précédemment, le champ minimum à appliquer pour que l'oxydation puisse avoir lieu est de 10^9 V.m⁻¹. Ceci correspond à 10V pour une distance entre la pointe et la surface de 10 nm. Or, si l'on considère une amplitude libre de 10 nm¹, nous pouvons constater sur la courbe que pour une tension de 10V, la distance est augmentée de 200 nm. Ainsi, l'oxydation ne pourra pas avoir lieu. C'est pourquoi, il faut en général réduire la valeur de consigne de près de 90% par

¹L'amplitude libre correspond à la distance moyenne pointe-surface lorsque la pointe vient finir sa course en position basse sur la surface. Il s'agit donc de la moitié de l'amplitude d'oscillation crête à crête de la pointe.

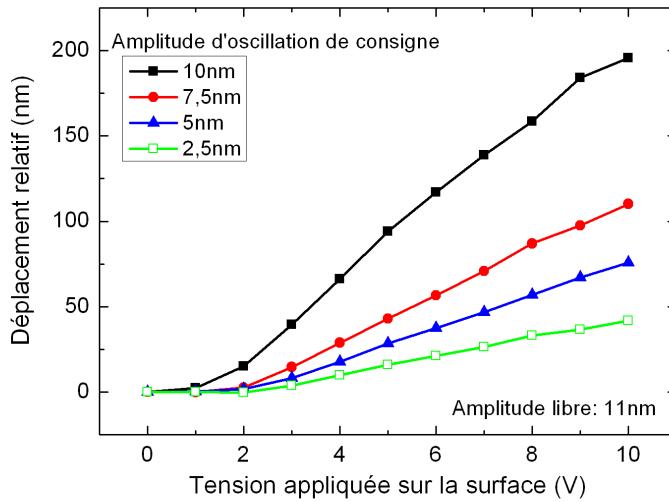


FIG. III.5 – Evolution de la distance moyenne pointe-surface lors de l’application d’une tension positive sur la surface avec une amplitude d’oscillation fixée.

rapport à l’amplitude libre pour réussir l’oxydation. La pointe est alors fortement écrasée sur la surface conduisant à la dégradation rapide de son apex.

En observant que le temps nécessaire pour obtenir 1 nm d’oxyde était inférieur à la micro-seconde, Legrand et Stiévenard ont développé une méthode d’oxydation par impulsions de tension synchronisées avec la pointe [23]. Cette méthode permet d’une part d’avoir un nouveau paramètre pour contrôler le processus d’oxydation en jouant sur la phase entre l’impulsion de tension et l’oscillation de la pointe, et d’autre part de ne plus induire de réaction de la part du système de contre-réaction du microscope. En effet, le rapport cyclique des impulsions est très bas (typiquement moins de 5%), ce qui donne une tension moyenne sur une période de moins de 1V, ne provoquant pas d’effet sur le système de contre-réaction [24].

De plus, un autre avantage de cette technique est que le rapport d’aspect est amélioré [22, 25, 26]. En effet, des impulsions de tensions courtes réduisent la diffusion latérale des espèces ioniques et des effets de charge d’espace, alors qu’une impulsion de tension élevée produit une forte vitesse de croissance dans la direction z. En 2003, Clément *et al.* ont ainsi obtenu des motifs d’oxyde avec des rapports d’aspect de 0,3 en utilisant des impulsions de 100 ns [27, 28].

III.3.5 Gravure

L’oxyde formé par l’AFM va ensuite servir de masque lors d’une étape de gravure pour transférer ce motif dans le silicium. Les gravures sont réparties en deux grandes catégories : la gravure sèche (par plasma ou par faisceau d’ions) et la gravure humide (échantillon plongé dans une solution chimique). La plus utilisée des gravures sèches est la gravure ionique réactive (RIE) présentée au chapitre II dans la section II.4 (page 61) qui permet d’obtenir des profils de gravure anisotrope. Ce-

III.3 Lithographie par AFM

pendant, au vue de l'épaisseur d'oxyde formé par lithographie AFM qui n'est que de quelques nanomètres au maximum, il faut une grande sélectivité de gravure entre le silicium et l'oxyde. Celle-ci n'est pas facilement obtenue en gravure RIE, alors qu'avec une gravure humide, la sélectivité entre le silicium et l'oxyde de silicium est très importante [29]. C'est pourquoi la réalisation de la gravure est souvent effectuée par voie humide. Deux solutions sont généralement utilisées : le KOH (hydroxyde d'ammonium) ou le TMAH (Tétra-Méthyl-Amino-Hydroxyde).

Nous avons choisi dans cette étude d'utiliser le KOH. Celui-ci est dissout dans de l'eau désionisée (eau DI), provoquant sa dissociation en ions K^+ et OH^- . C'est une solution basique qui va réagir avec le silicium de la façon suivante :



La gravure peut être arrêtée en plongeant le substrat dans de l'eau DI. Les ions potassium pouvant contaminer le silicium, un long rinçage à l'eau DI est ensuite nécessaire pour éliminer toute trace de KOH à la surface.

Legrand *et al.* ont étudié la robustesse et la sélectivité d'un oxyde réalisé par AFM lors d'une attaque au KOH [30]. Ils ont mesuré une sélectivité de 40 :1, ce qui est bien plus faible que celle attendue entre le silicium $<100>$ et l'oxyde de silicium (thermique) qui est de 500 :1 [29]. Une nouvelle fois, ceci s'explique par la qualité de l'oxyde formé par AFM qui est moins bonne que celle d'un oxyde thermique. Cependant, cette sélectivité de 40 :1 est tout à fait suffisante pour réaliser des gravures sur les profondeurs qui nous intéressent (de l'ordre de 20 nm).

En plus de sa sélectivité entre le silicium et l'oxyde, cette gravure au KOH est également anisotrope. Un rapport de 600 :400 :1 est généralement obtenu pour les surfaces d'orientation $<110>$: $<100>$: $<111>$ [31]. Les surfaces que nous utilisons étant orientées $<100>$, le profil de gravure sera anisotrope avec des plans inclinés à $54,74^\circ$ sur le côté des fils, ce qui correspond à l'angle formé entre les plans $<100>$ et $<111>$ (voir figure III.6).

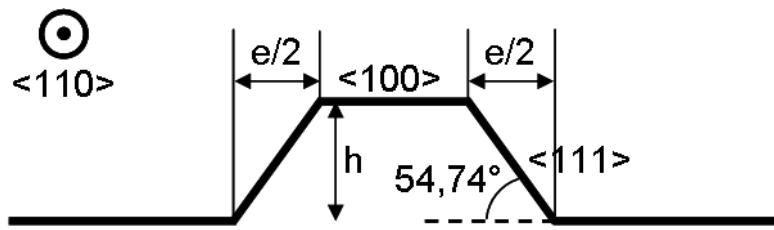


FIG. III.6 – Profil obtenu par gravure au KOH

Cette anisotropie va provoquer un élargissement des motifs. Un calcul simple donne l'élargissement à la base e en fonction de la hauteur de silicium gravée h :

$$e = \frac{2 \times h}{\tan 54,74} \approx 1,4 \times h \quad (\text{III.4})$$

ce qui donne pour une gravure de 20 nm de profondeur un élargissement d'environ 28 nm.

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

III.3.6 Résultats

Pour réaliser la lithographie par AFM, nous avons utilisé le Dimension 3100 de Veeco Instruments présenté dans le chapitre précédent à la figure II.4 (page 55). Comme nous l'avons vu précédemment, une polarisation continue n'est pas la mieux adaptée pour réaliser une croissance d'oxyde avec un bon rapport d'aspect et l'usure de la pointe dans ce cas là est très rapide. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser des impulsions de tension synchrones avec l'oscillation de la pointe. Un boîtier permettant d'accéder à certains signaux de l'AFM est présent entre le contrôleur et le microscope (SAM box, Signal Access Module). Cela nous permet d'avoir accès au signal d'oscillation de la pointe, ainsi qu'à une sortie analogique qui sera pilotée à partir du logiciel. Un générateur d'impulsions HP 8112A est alors synchronisé avec le signal d'oscillation de la pointe. L'amplitude de la tension de sortie du générateur est contrôlée par celle de la tension de la sortie analogique du microscope et la durée et le déphasage des impulsions sont programmables. Le signal de sortie du générateur est alors appliqué sur la pointe *via* la SAM box. Un schéma du dispositif est présenté sur la figure III.7.

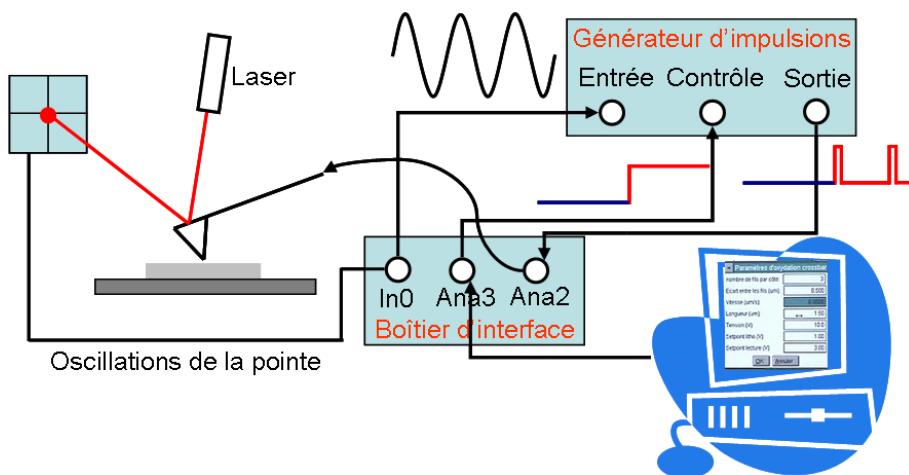


FIG. III.7 – Schéma du dispositif utilisé pour la lithographie par AFM.

Les pointes AFM utilisées sont soit des pointes en silicium fortement dopé, soit des pointes recouvertes d'une fine couche de platine-iridium (Pt-Ir). La lithographie est réalisée à l'aide d'un script écrit en langage C/C++. Il existe par défaut un ensemble de fonctions permettant de déplacer la pointe, d'appliquer une tension sur différentes sorties ou encore d'ouvrir ou fermer la boucle de contre-réaction. Le script réalisé permet dans un premier temps de laisser le choix à l'utilisateur sur la lithographie qu'il veut effectuer : un ou plusieurs fils écrits de façon verticale et/ou horizontale. Selon le choix de l'utilisateur, une deuxième fenêtre apparaît alors permettant de définir les paramètres d'écriture : les coordonnées en X et Y du point de départ, le nombre de fils à écrire, l'écart entre les fils, la vitesse d'écriture, la longueur des fils, la tension appliquée et la valeur du Setpoint utilisée lors de la lithographie (*i.e.* la valeur de la consigne en amplitude). La lithographie peut alors démarrer : la pointe se place au point de départ, puis la tension est appliquée sur la pointe qui va ensuite se déplacer pour tracer le fil, et une fois la longueur atteinte,

III.3 Lithographie par AFM

la tension est remise à zéro. Si plusieurs fils doivent être tracés, l'opération se répète. Le résultat de la lithographie est alors aussitôt observé en mode topographique.

Avant chaque expérience, le substrat est nettoyé de la façon indiquée au paragraphe III.2.2. Lors de la 3ème étape (HF 1% pendant 1 min), les liaisons Si-O vont être remplacées par des liaisons Si-H. Ces liaisons sont faibles et sont peu à peu réoxydées. Pendant les trois premières heures, l'oxydation est très lente, puis elle s'accélère fortement [27, 32, 33]. Ainsi, en s'assurant que l'expérience dure moins de trois heures après passivation au HF, nous sommes sûr que nous pourrons réaliser un oxyde AFM et que celui-ci ne sera pas complètement noyé par l'oxyde natif.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif, des courbes de force ont été effectuées pour voir l'évolution de l'amplitude libre de la pointe en fonction des impulsions de tension. La figure III.8 présente cette évolution en fonction du déphasage des impulsions de tension. Les impulsions appliquées ont une amplitude de -12V et une largeur de 200 ns². L'amplitude libre d'oscillation de la pointe est de 20 nm, sans impulsion, et l'amplitude occasionnée par les impulsions lorsque la pointe n'oscille pas est d'environ 4 nm. Ainsi, lorsque l'on fait varier le déphasage entre les impulsions et l'oscillation de la pointe, la combinaison des deux excitations (mécanique et électrostatique) va augmenter l'amplitude de la pointe si les deux excitations sont en phase, et la diminuer s'ils sont en opposition de phase (figure III.8).

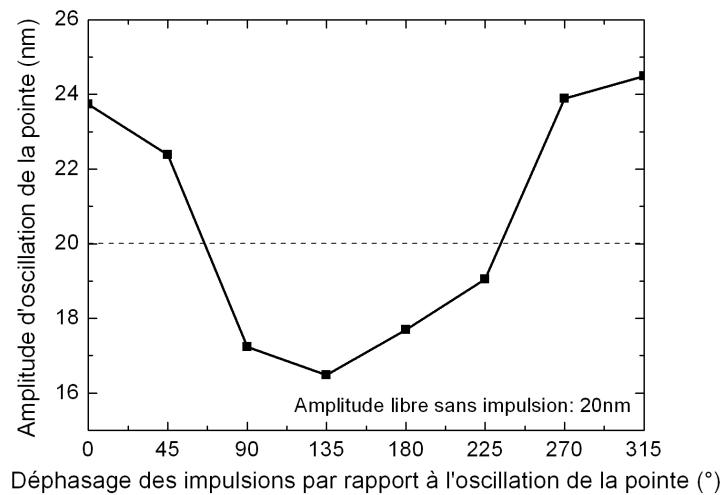


FIG. III.8 – Evolution de l'amplitude d'oscillation de la pointe lors de l'application d'impulsions de tension.

Le déphasage entre les impulsions de tension et l'oscillation de la pointe est donc un paramètre de plus qui va jouer sur la hauteur de l'oxyde formé. Sur l'image III.9, le seul paramètre qui a été changé lors de l'écriture est la phase des impulsions. Onze

²la pointe oscillant à une fréquence de 300kHz, l'impulsion est donc appliquée pendant 6% de la période, soit une tension moyenne de 0,72V

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

fils auraient dû être écrits, avec un déphasage des impulsions entre chacun de 30° . Comme nous pouvons le constater, la hauteur varie avec la phase, et certains fils ne sont pas visibles. Les fils d'épaisseur plus élevée sont ceux pour lesquels l'impulsion arrive quand la pointe est en bas de sa course, c'est-à-dire en contact avec la surface.

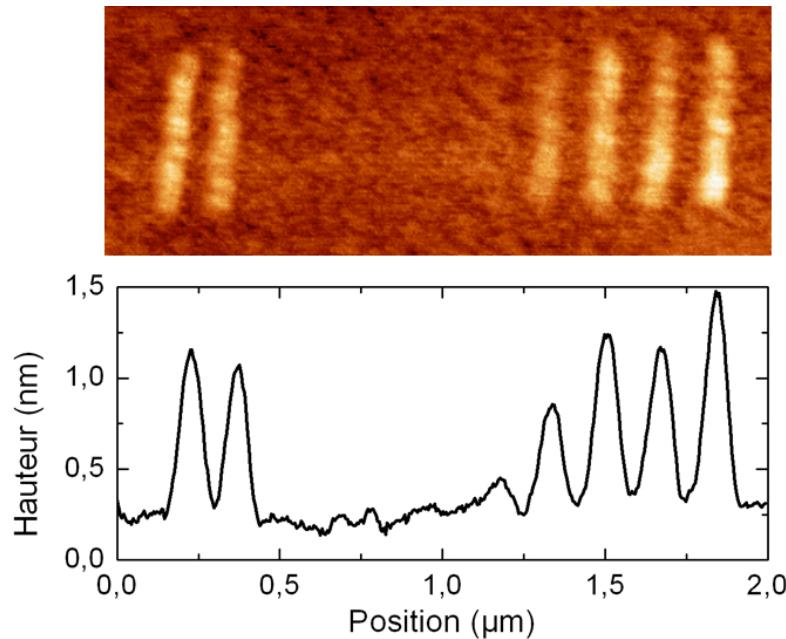


FIG. III.9 – En haut, image AFM ($2\mu\text{m} \times 740\text{nm}$) des fils obtenus par oxydation AFM en changeant le déphasage entre les impulsions de tension et l'oscillation de la pointe. En bas, profil obtenu pour un trait horizontal.

L'ensemble du dispositif fonctionne donc parfaitement, et des fils d'oxyde de 3 nm de hauteur pour une largeur à mi-hauteur de 22 nm (soit une largeur à mi-hauteur réelle de 11 à 14 nm pour des pointes de rayon de courbure entre 5 et 10 nm) ont ainsi pu être obtenu (figure III.10).

De plus, des structures avec des nanofils croisés ont pu être réalisées. La figure III.11 présente les images AFM de la structure juste après l'oxydation et celle obtenue ensuite après gravure dans une solution molaire de KOH pendant une minute. Les paramètres utilisés lors de la lithographie sont les suivants :

- Tension : -20V
- Largeur des impulsions : $1,5 \mu\text{s}$ pour un levier oscillant à 53kHz, soit 8% de la période
- Longueur des fils : $3,3 \mu\text{m}$
- Ecart entre les fils : $0,3 \mu\text{m}$
- Vitesse : $2 \mu\text{m/s}$

Nous pouvons ressortir de ces images plusieurs données intéressantes.

Tout d'abord, la hauteur de l'oxyde AFM n'est que de 0,5 nm (soit environ 1 nm d'oxyde en tout puisque l'oxyde apparent représente 60% de l'épaisseur totale) et cela suffit pour protéger le silicium lors de la gravure au KOH qui aboutit à une hauteur des fils de silicium de 45,4 nm. La sélectivité de cette gravure est donc très bonne puisqu'elle dépasse les 45 :1.

III.3 Lithographie par AFM

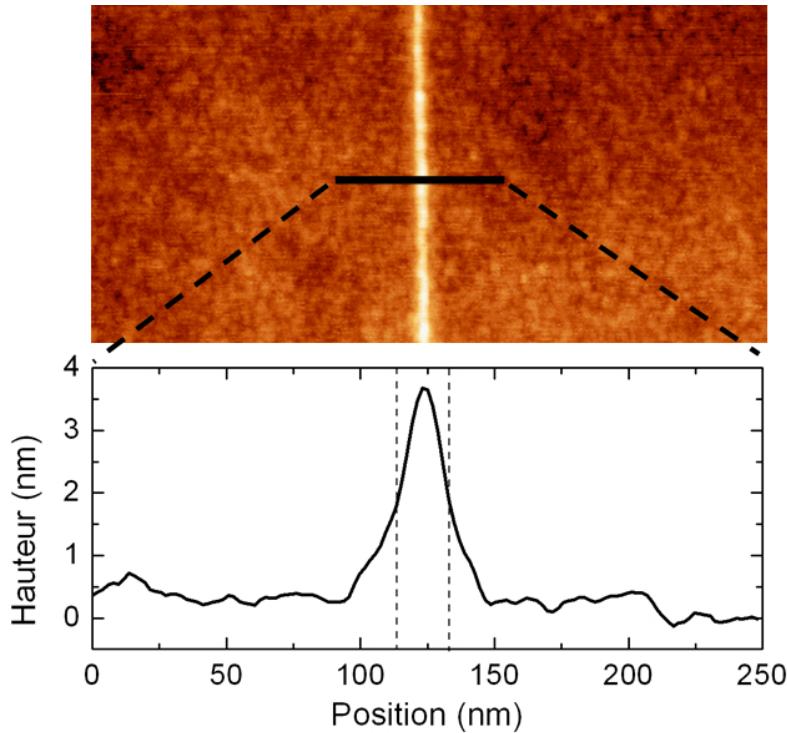


FIG. III.10 – En haut, image AFM ($1\mu\text{m} \times 500\text{nm}$) d'un fil d'oxyde d'une hauteur de 3nm pour une largeur à mi-hauteur de 22 nm. En bas, profil obtenu sur le fil où les pointillés représentent la largeur à mi-hauteur.

Ensuite, la largeur à mi-hauteur pour l'oxyde est de 42 nm, alors qu'elle est de 101 nm après gravure. Ceci correspond à un élargissement de 59 nm. Or d'après la relation III.4, l'élargissement devrait être de 32 nm (nous devons prendre en compte ici la moitié de l'élargissement donné dans cette formule puisque les mesures sont prises à mi-hauteur). Cette différence de 27 nm s'explique par l'effet de convolution avec la pointe [8] vu dans le chapitre précédent à la figure II.5 (page 56).

Enfin, l'écart désiré entre les nanofils était de $0,3 \mu\text{m}$ pour des longueurs de 3,3 μm , ce qui devait donner une structure parfaitement symétrique. Comme nous pouvons le voir, ce n'est pas le cas sur ces images. Ceci est un problème fréquemment rencontré dû aux dérives de la pointe AFM. Pour contrecarrer ces dérives, il faudrait ajouter une boucle de contre-réaction pour réguler la position de la pointe dans le plan X-Y.

Ce problème de dérive est encore plus visible sur la figure III.12 où le seul paramètre qui a été changé est la vitesse d'écriture, fixée à $0,5 \mu\text{m}/\text{s}$. En diminuant la vitesse, le décalage dû à la dérive est accentué et le dernier fil écrit (en haut à droite) n'est plus rattaché à la structure. Cette image présente également un autre problème qui est heureusement rarement rencontré : l'usure de la pointe au cours de l'écriture. En effet, nous pouvons voir que l'épaisseur des traits d'oxyde diminue au fur et à mesure de l'écriture (dans le script, ce sont d'abord les fils horizontaux qui sont tracés de haut en bas, puis les fils verticaux de gauche à droite, l'image étant prise par la suite à 45° pour une meilleure visibilité des fils). Ainsi, les derniers fils

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

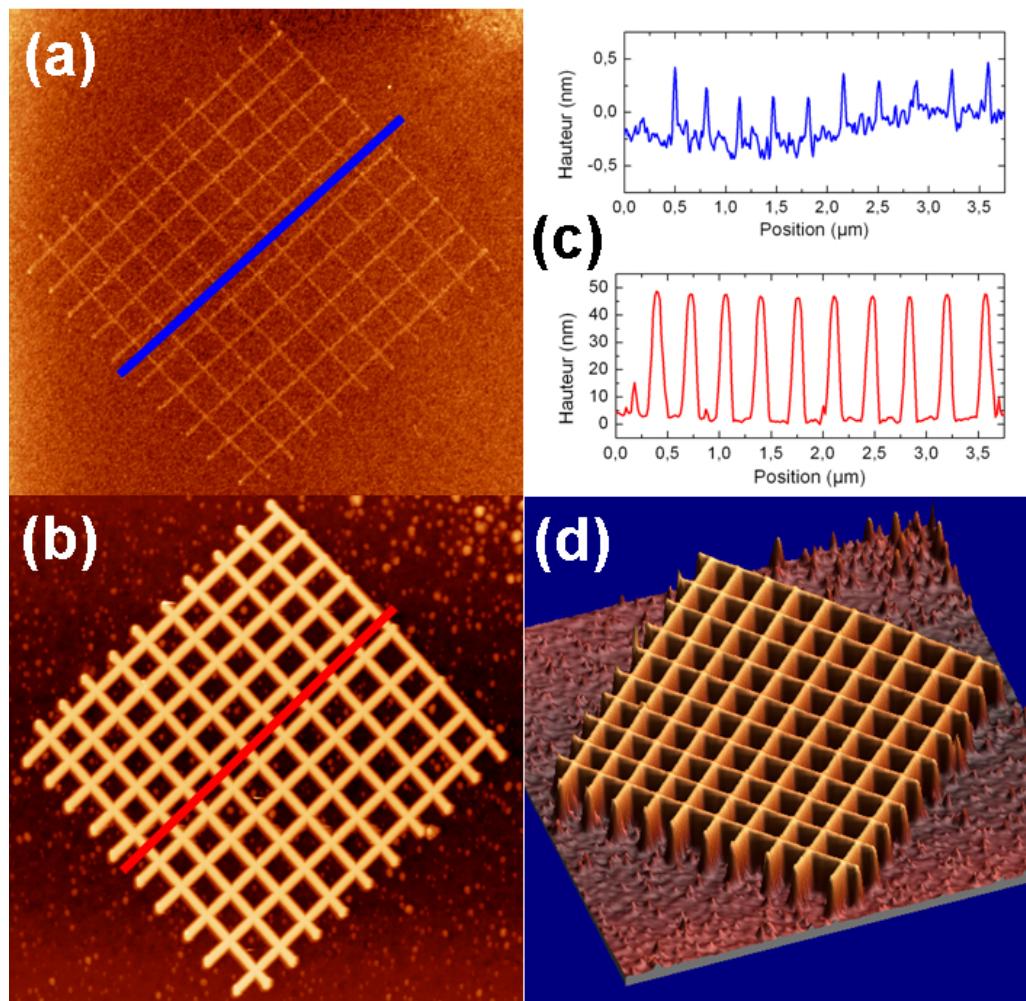


FIG. III.11 – Images AFM ($5\mu\text{m} \times 4,8\mu\text{m}$) montrant une structure crossbar avant (a) et après (b) gravure au KOH. (c) Profils montrant les caractéristiques des lignes avant et après gravure. (d) Image 3D de la structure gravée.

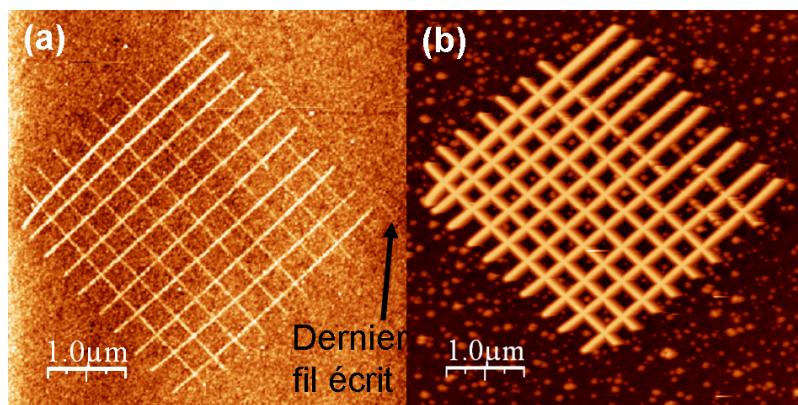


FIG. III.12 – Images AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) avant (a) et après (b) gravure, montrant les problèmes de dérive et d'usure de la pointe AFM.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

lithographiés dont la hauteur de l'oxyde ne dépasse pas 0,3 nm sont trop fins pour servir de masque lors de la gravure, comme le montre la figure III.12b.

Pour conclure sur cette partie, nous allons présenter les avantages et les inconvénients de cette technique. Les principaux avantages sont les suivants :

- La lithographie par AFM permet de pouvoir observer aussitôt la structure réalisée et de corriger immédiatement les erreurs lorsque cela est possible.
- La géométrie des structures voulues est modulable, en raison de l'absence de masque.
- La gravure humide au KOH permet la gravure du silicium, même avec des oxydes très minces.
- L'oxydation étant réalisée avec une très faible énergie (quelques eV), il n'y a pas d'effets de proximité pouvant engendrer un élargissement du motif. De plus, les angles entre les fils croisés présentés en figure III.11 sont parfaitement perpendiculaires et ne sont pas arrondis, ce qui est très difficilement obtenu par d'autres techniques.

Toutefois, il existe également un certain nombre d'inconvénients :

- L'oxydation par AFM dépend de nombreux facteurs, comme le taux d'humidité ou la forme de la pointe (usure) que nous ne maîtrisons pas forcément bien, ce qui rend la reproductibilité du procédé difficile.
- La dérive thermique provoque un décalage dans le plan X-Y qu'il n'est pas facile de contrôler sans avoir de boucle de contre-réaction pour réguler la position de la pointe.

Ces deux inconvénients majeurs ne nous permettent pas d'obtenir de façon simple et reproductible des fils de largeur précise. En revanche, avec la lithographie électronique, après avoir calibré les différents paramètres, les fils obtenus après gravure possèdent les mêmes tailles que celles qui ont été définies sur le dessin. Pour la réalisation des dispositifs finaux, nous avons donc choisi d'utiliser cette technique.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

Afin de fabriquer les composants par lithographie électronique, un fichier possédant plusieurs niveaux de motifs est réalisé sur ordinateur. Ce fichier est transmis au nanomasqueur électronique et le faisceau d'électrons va alors isoler une résine électro-sensible aux endroits voulus lors de chaque étape. Les motifs sont ensuite transférés à l'échantillon par gravure ou par dépôt métallique.

III.4.1 Description des différents motifs

Plusieurs expériences ont été menées au cours de cette thèse, nécessitant différents nanofils. Pour réaliser les dispositifs, les motifs ont été faits sous wavemaker. Dans le fichier créé avec ce logiciel, il existe plusieurs niveaux qui peuvent être écrits séparément, ce qui va permettre avec un seul fichier de réaliser l'ensemble des étapes nécessaires à la fabrication des échantillons. Ce fichier n'est pas directement lisible par le nanomasqueur. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

(paragraphe II.3, page 57), l'ensemble de la cellule est découpée en plusieurs champs «nanomasqueur» dont la taille maximale dépend de l'énergie des électrons, et à l'intérieur de ces champs, les motifs sont découpés en trapèzes pour augmenter la précision ainsi que la rapidité d'écriture. Ainsi, l'utilisation du logiciel CATS permet à partir du fichier wavemaker de créer un fichier qui sera lisible par le nanomasqueur, contenant les informations concernant les niveaux à écrire, la résolution, la taille des champs et les fichiers de correction de proximité à utiliser.

III.4.1.1 Nanofils et croix de longueur fixe

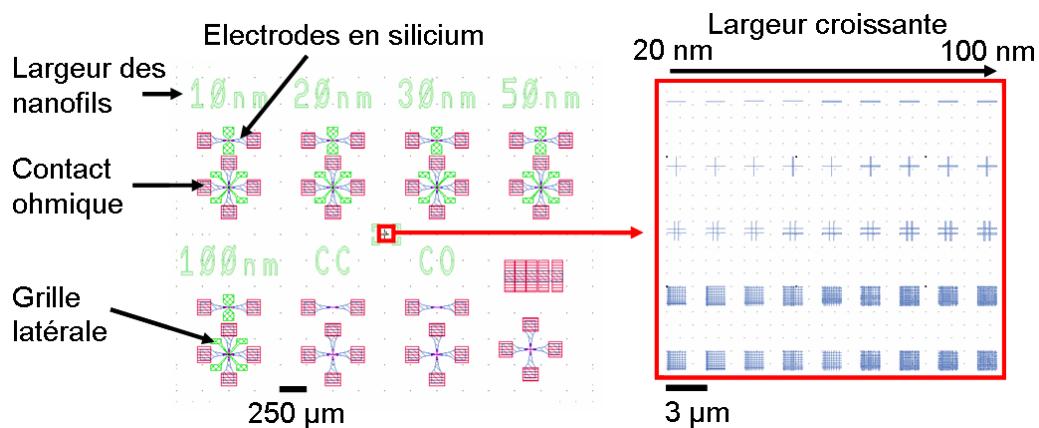


FIG. III.13 – Motifs présentant des nanofils de longueur fixe (1400 nm) et de largeurs variables (10 à 100 nm), connectés par des électrodes de silicium et des contacts ohmiques. Des grilles latérales sont également présentes. A droite, zoom sur le motif du centre composé de nanofils simples ou croisés de largeurs comprises entre 20 nm et 100 nm.

Différents motifs ont été réalisés. Le premier est composé de nanofils simples ou croisés de 1400 nm de long, avec des largeurs variables allant de 10 nm à 100 nm (figure III.13). Des grilles latérales ont également été ajoutées le long des nanofils. Au centre de la cellule se trouve le motif de test qui a été utilisé au départ pour trouver les doses adaptées aux différentes largeurs des nanofils (voir partie III.4.5.2).

III.4.1.2 Nanofils de longueurs et de largeurs variables

Un deuxième fichier informatique comprenant des fils simples de longueurs et de largeurs variables a ensuite été conçu (figure III.14). Les largeurs varient toujours de 10 à 100 nm, et les longueurs de 100 nm à 1400 nm. De plus, pour chaque fil, trois structures différentes ont été dessinées (figure III.14b) : la structure A, constituée du nanofil ainsi que des électrodes d'accès en silicium, la structure B, avec des électrodes d'accès dédoublées (dont l'aire d'une branche correspond environ à la moitié de l'aire d'une électrode de la structure A) qui vont permettre une mesure quatre pointes, et enfin, la structure C, dans laquelle la métallisation arrive aux extrémités du nanofil. Ceci nous permettra de déterminer de quatre façons différentes la résistance intrinsèque des nanofils (voir chapitre 4, paragraphe IV.3, page 124).

III.4 Réalisation par lithographie électronique

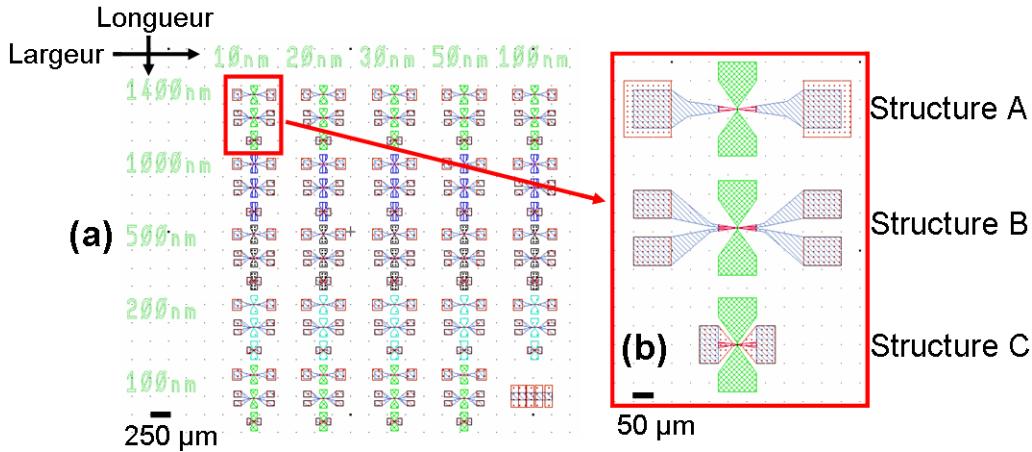


FIG. III.14 – Motifs avec des nanofils de différentes longueurs et largeurs. (a)Vue globale. (b)Zoom montrant les 3 structures dessinées pour chaque fil.

III.4.1.3 Nanofils gravés localement

Ensuite, ce même fichier a été complété pour effectuer une gravure locale des nanofils (voir paragraphe III.4.7). En effet, des effets de confinement apparaissent dans les nanofils en-dessous de 5 nm de diamètre [34, 35]. Ainsi, en réduisant localement la hauteur des nanofils, nous pourrons créer une barrière de potentiel dans la bande de conduction. En déposant ensuite une grille au-dessus de cette gravure locale, nous pourrons jouer sur la hauteur de barrière et rendre le courant dans le nanofil passant ou non pour une polarisation fixée. La figure III.15 présente un zoom sur l'un des nanofils montrant l'ouverture locale ainsi que les grilles supérieures.

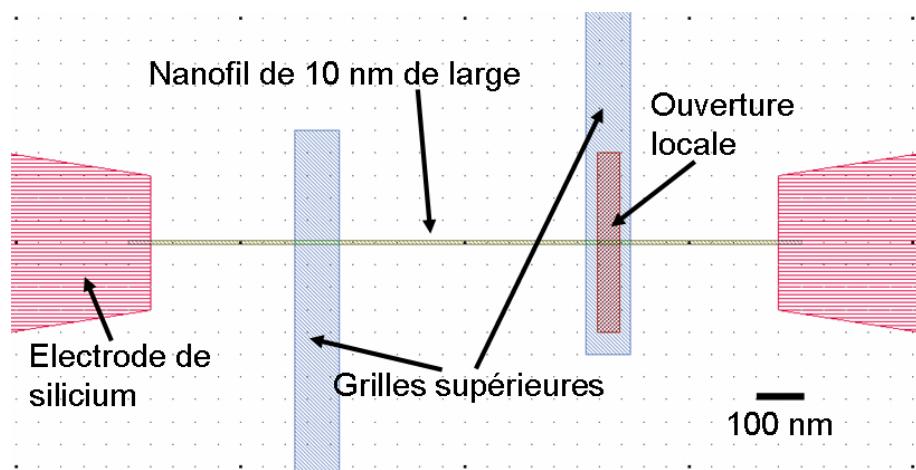


FIG. III.15 – Zoom sur un nanofil de 10 nm de large et 1400 nm de long, montrant l'endroit de la gravure locale et des grilles supérieures.

III.4.1.4 Nanofils pour la détection biologique

Enfin, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les nanofils peuvent être utilisés comme détecteur biologique [36–38]. Ainsi, un échantillon pour la détection

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

biologique à partir de mesures électriques sur des nanofils a été réalisé. Il est constitué de nanofils de 1400 nm de long avec des largeurs de 20 nm et 100nm, et la métallisation arrive aux extrémités des nanofils (structure de type C). Ceci permettra de modifier uniquement les nanofils et non pas les électrodes d'accès.

Une fois les fichiers informatiques des différents motifs réalisés, la fabrication complète des échantillons nécessite plusieurs étapes qui se déroulent dans une salle blanche afin d'éviter toute pollution.

III.4.2 Les différentes étapes de fabrication

Le substrat de départ commence par être nettoyé de la façon indiquée au paragraphe III.2.2. Ensuite, plusieurs étapes sont nécessaires afin d'obtenir les dispositifs finaux :

1. Gravure des marques de repérage qui vont permettre d'aligner les différents niveaux entre eux.
2. Gravure des nanofils ainsi que des électrodes.
3. Métallisation des contacts.

Puis, selon le type d'expérience menée, soit l'échantillon est terminé, soit des grilles latérales sont déposées, soit trois étapes supplémentaires sont nécessaires :

4. Gravure locale des nanofils.
5. Dépôt d'oxyde de 30 nm d'épaisseur.
6. Dépôt des grilles supérieures.

L'ensemble de ces étapes est résumé sur la figure III.16 et chacune d'entre elles sera détaillée dans les paragraphes suivants.

III.4.3 Ensemble des étapes nécessaires lors d'une lithographie électronique

Avant de décrire les grandes phases de fabrication, il faut savoir que chacune de ces phases va se décomposer en plusieurs étapes. La première étape consiste à recouvrir le substrat d'une résine électro-sensible. Ce dépôt se fait à l'aide d'une tournette (figure III.17a) en trois temps (figure III.17b) : la résine est déposée sur les deux tiers de la surface à l'aide d'une pipette (1), puis le substrat est mis en rotation (2) et la résine qui est alors soumise aux forces centrifuges flue jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme (3). L'épaisseur de résine déposée est contrôlée par la vitesse de rotation du substrat. Une courbe d'étalonnage typique de l'épaisseur de résine (ici, la HSQ qui sera utilisée à l'étape III.4.5.1) en fonction de la vitesse de rotation est présentée sur la figure III.17c.

Une fois la résine déposée, un recuit est nécessaire pour permettre l'évaporation des traces résiduelles de solvant ainsi que la relaxation d'éventuelles contraintes présentes dans la couche, assurant une meilleure homogénéité de l'épaisseur du film.

Ensuite, les étapes suivantes sont présentées sur la figure III.18. Le substrat a donc été recouvert d'une résine électro-sensible comme nous venons de le voir (a),

III.4 Réalisation par lithographie électronique

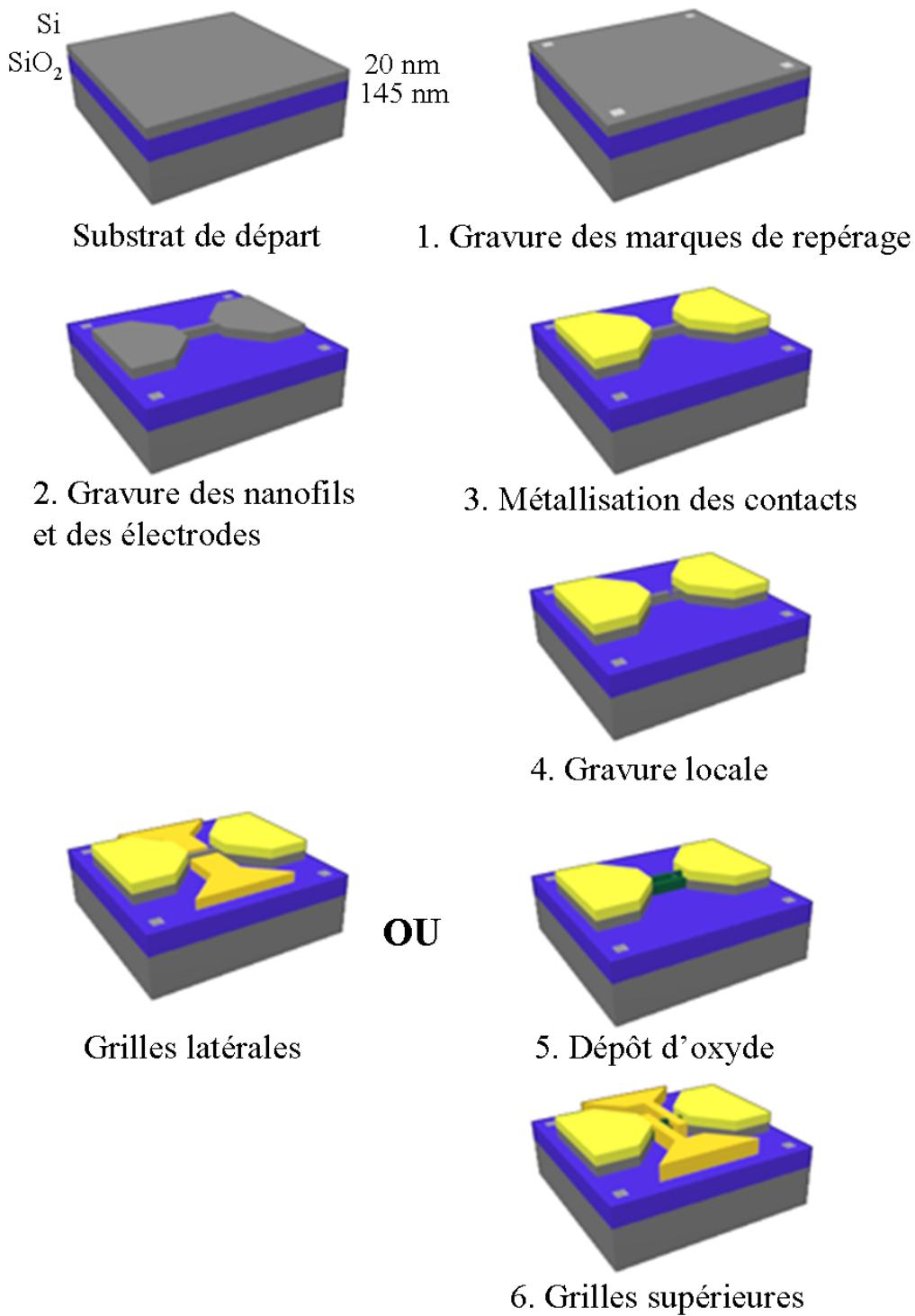


FIG. III.16 – Ensemble des étapes nécessaires à la réalisation des dispositifs.

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

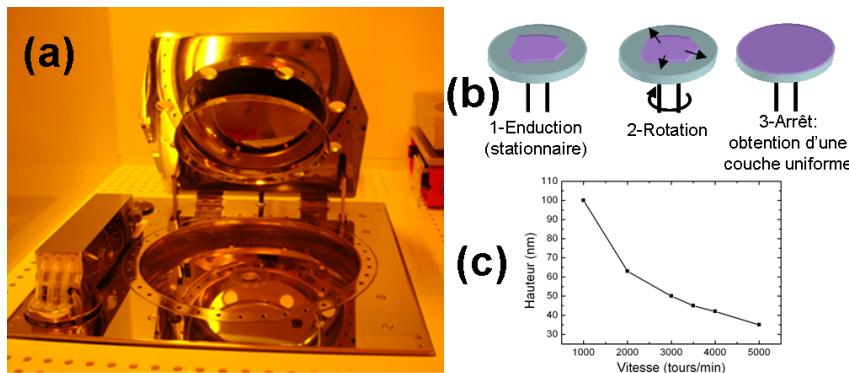


FIG. III.17 – (a)Photographie de la tournette. (b)Etapes de dépôt de résine. (c)Courbe d'étalonnage de l'épaisseur de HSQ (fox-12) en fonction de la vitesse de rotation (Enduction capot fermé, avec une accélération de 1000 tours/min/s pendant 60s).

puis le faisceau d'électrons insole cette résine à l'endroit des motifs présents sur le masque (b). Ensuite, la résine va être développée dans une solution qui permettra de dissoudre les parties exposées au faisceau s'il s'agit d'une résine positive (c) (ou les parties non exposées dans le cas d'une résine négative, le cas présenté ici étant celui d'une résine positive). Enfin, le transfert du motif au substrat a lieu soit par métallisation puis lift-off (d), soit par gravure (e).

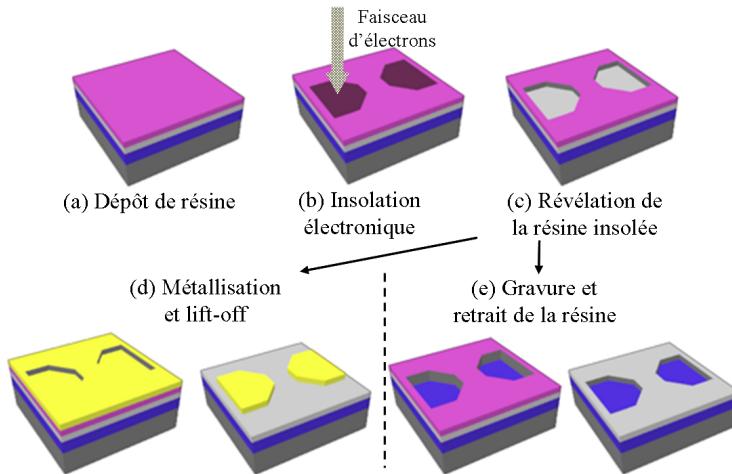


FIG. III.18 – Etapes utilisées en lithographie électronique.

Chacune de ces étapes est alors répétée lors des grandes phases de fabrication décrites dans le paragraphe précédent. Nous allons maintenant détailler ces différentes phases.

III.4.4 Les marques de repérage

Les marques de repérage sont des marques de $8 \mu\text{m}$ de côté qui vont permettre un ré-alignement des niveaux suivants.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

III.4.4.1 Résine utilisée

Nous avons choisi d'utiliser une résine positive pour permettre la réalisation de marques gravées. Il s'agit d'une résine composée de PMMA (polyméthacrylate de méthyle ou «PolyMethyl MethAcrylate» en anglais) et de 8,5% d'acide méthacrylique. Elle est ensuite diluée dans un solvant (le lactate d'éthyle) à hauteur de 13%, et elle est appelée COPO 13% [39] (résine commercialisée par MicroChem). Comme la profondeur de gravure sera d'environ 900 nm, pour être sûr qu'il reste de la résine à la fin de la gravure, nous allons déposer 1900 nm de résine. Les paramètres de dépôt de la résine sont les suivants :

- Vitesse : 1000 tr/min
- Accélération : 1000 tr/min/s
- Temps : 12 s

Ensuite, un recuit sur plaque à 80 °C pendant 1 minute, suivi d'un recuit au four à 170 °C pendant 30 minutes permettent l'évaporation des traces résiduelles de solvant, comme nous l'avons vu précédemment.

III.4.4.2 Insolation au masqueur électronique et révélation

La résine est constituée de très longues chaînes de polymère. Le bombardement électronique aura pour effet de venir casser ces chaînes. Ainsi, les parties de résine exposées au faisceau d'électrons seront dissoutes plus rapidement que celles non exposées.

Après le passage au nanomasqueur, le développement (ou révélation) de la résine se fait de la manière suivante :

- Révélation avec du MIBK/IPA³ (1 : 2) pendant 1 minute à 110 tours/min.
- Rinçage à l'IPA pendant 30 secondes à 110 tours/min.
- Rinçage à la pissette IPA 5 sec.
- Séchage à l'azote.

De cette façon, les régions insolées sont complètement dissoutes, alors que la résine non insolée reste sur le substrat et protégera la surface lors de la gravure.

III.4.4.3 Gravure des motifs en RIE

La gravure des plots se fait en deux étapes de gravure RIE. La première étape consiste à graver la fine couche de silicium et la couche d'oxyde. Pour cela, une chimie à base de CHF₃ et de CF₄ est utilisée et permet de graver relativement vite l'oxyde. Ensuite, quand l'oxyde est gravé complètement (détection faite grâce à l'interféromètre laser), une chimie à base de SF₆ et de N₂ est utilisée pendant 3 min pour graver une partie du silicium du substrat. A la fin de la gravure, les plots ont une profondeur d'environ 900 nm, ce qui est suffisant pour que le nanomasqueur puisse les repérer. Les paramètres exacts utilisés lors de la gravure sont indiqués dans le tableau III.1. Enfin, le reste de résine est enlevé à l'acétone.

L'étape suivante est l'étape clé de la fabrication. C'est ici que nous allons obtenir les nanofils ainsi que les électrodes d'accès.

³MIBK :méthyle isobutyle cétone, IPA : alcool isopropylique

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

Gravure de l'oxyde			
CHF ₃ (sccm)	CF ₄ (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)
30	30	50	200

Gravure du silicium			
SF ₆ (sccm)	N ₂ (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)
10	10	10	100

TAB. III.1 – Paramètres utilisés pour la gravure des marques d’alignement.

III.4.5 Réalisation des fils et des électrodes

III.4.5.1 La résine utilisée : la HSQ

Afin de réaliser les nanofils et les électrodes, nous allons utiliser une résine négative et transférer ensuite les motifs lithographiés dans la couche de SOI par gravure RIE. Pour cela, nous avons choisi la résine SilsesQuioxane d’Hydrogène (HSQ) pour ses propriétés électro-sensibles très hautes résolutions (<5 nm) [40]. De plus, Namatsu *et al.* ont montré que cette résine permet d’obtenir de faibles fluctuations de largeur de lignes (<2 nm), grâce à la faible dimension de la chaîne de ce polymère [41]. En effet, il s’agit d’une résine inorganique dont le monomère se trouve sous forme cagique (voir figure III.19).

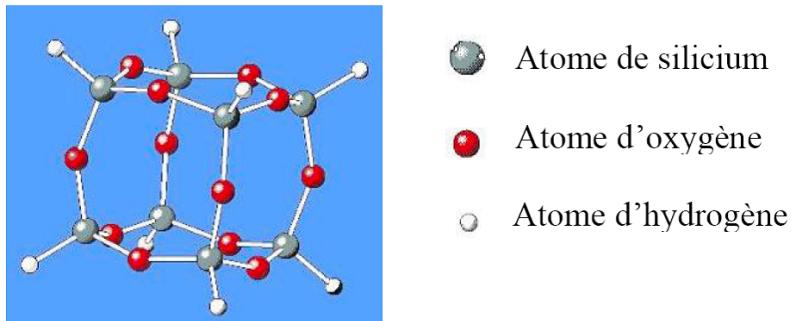


FIG. III.19 – Schéma de la structure chimique du monomère de SilsesQuioxane d’Hydrogène (HSQ). [42]

En plus de la possibilité d’obtenir une très haute résolution, les propriétés de la HSQ étant proches de celles d’un oxyde de silicium, la sélectivité entre la HSQ et le silicium lors de la gravure RIE sera très élevée et il y aura peu de re-dépôt des résidus de gravure puisque la HSQ est inorganique. Ainsi, la HSQ est la résine la plus adaptée à notre étude. Nous utilisons une solution commerciale fournie par Dow Corning, appelée Fox-12. Il s’agit de la résine la plus diluée (qui va permettre d’obtenir des épaisseurs très faibles) qui se compose d’une solution de HSQ dosée à 6% dissoute dans le solvant MIBK.

Avant de déposer la résine, une couche d'accroche (HMDS, «Hexamethyldisilazane») est déposée sur la surface afin d'améliorer l'adhérence de la HSQ. Pour le dépôt, le protocole suivant est utilisé :

III.4 Réalisation par lithographie électronique

- Déshydratation de l'échantillon à 110 °C pendant 5 min sur plaque
- **Dépôt de HMDS**
 - Vitesse : 3000 tr/min
 - Accélération : 1000 tr/min/s
 - Temps : 20 s
- **Dépôt de HSQ**
 - Vitesse : 3000 tr/min
 - Accélération : 1000 tr/min/s
 - Temps : 60 s
- Recuit à 150 °C pendant 2 min sur plaque
- Recuit à 220 °C pendant 2 min sur plaque

L'épaisseur obtenue est ainsi de 50 nm, comme nous pouvons le voir sur la courbe d'étalonnage présentée précédemment en figure III.17c. La résine va alors être insolée par le faisceau d'électrons.

III.4.5.2 Insolation au masqueur électronique

L'insolation électronique aura pour effet de polymériser la résine à l'endroit où le faisceau aura été focalisé. Lors de cette réaction de polymérisation, des liaisons Si-H et Si-O des monomères vont se casser, permettant ainsi aux monomères de se lier entre eux pour former un réseau (voir figure III.20) qui sera plus résistant lors de l'étape de développement que la structure cagique.

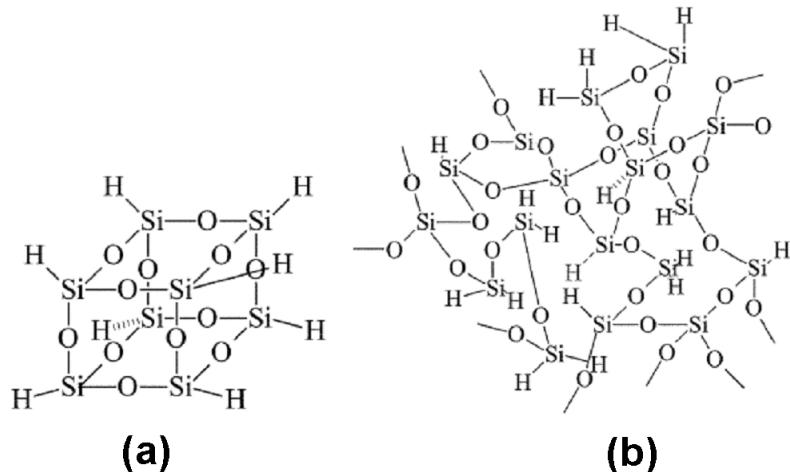


FIG. III.20 – Schéma de la structure chimique de la HSQ. (a) Forme cagique initiale. (b) Forme réseau obtenue après polymérisation de la résine sous l'effet du faisceau d'électrons. [43]

Pour obtenir des nanofils de largeur définie, il est nécessaire de réaliser une étude sur l'ingénierie de dose. En effet, lors de l'exposition de la résine, les électrons émis par le faisceau incident entrent en interaction avec le substrat, et des électrons rétrodiffusés ainsi que des électrons secondaires vont venir irradier les zones voisines, comme le montre la figure III.21. C'est ce que l'on appelle les effets de proximité.

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

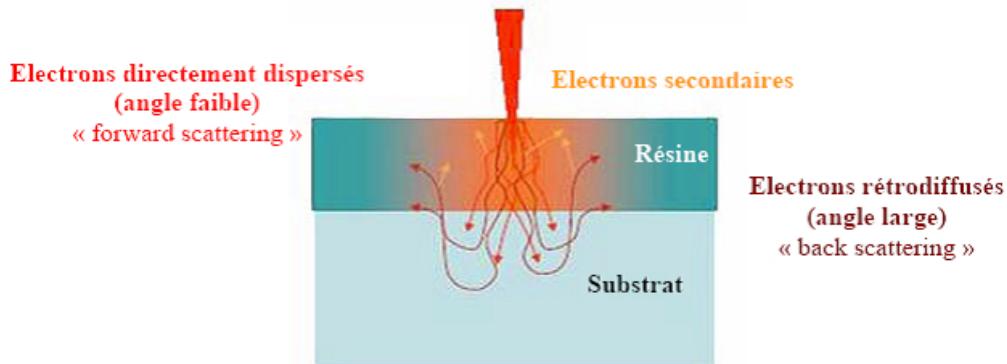


FIG. III.21 – Schéma de la répartition et de la nature des électrons lors d'une insolation électronique. [42]

La dose reçue par la résine va donc être plus importante que la dose souhaitée au départ⁴, à cause de ces effets de proximité. Cela va donner lieu à un élargissement des petits motifs lorsqu'un motif de grande taille est situé juste à côté. De même, si la densité des motifs à écrire augmente, les espaces inter-motifs vont être surexposés, et si la dose reçue devient supérieure au seuil de révélation, les motifs ne seront pas disjoints (voir figure III.22).

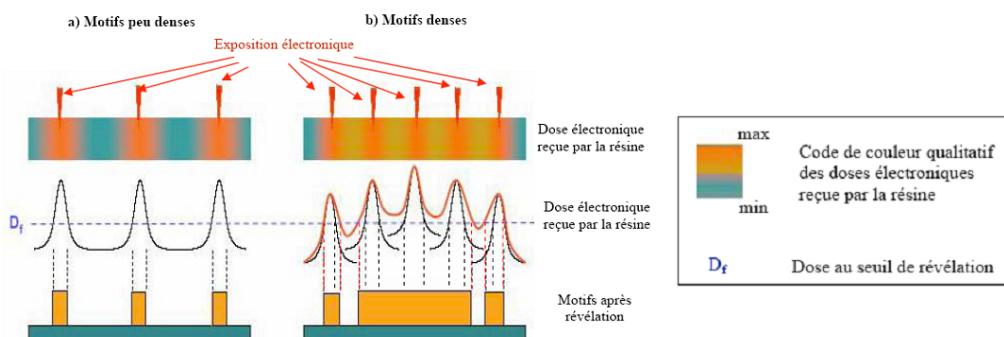


FIG. III.22 – Illustrations des effets de proximité. Dans le cas de réseau dense (schémas de droite), les espaces entre les lignes reçoivent une dose supérieure au seuil de révélation, et les lignes du centre ne seront donc pas disjointes [42]

Afin de limiter ces effets, des fichiers de correction de proximité peuvent être incorporés dans le fichier qui sera lu par le nanomasqueur. Ces fichiers vont permettre d'appliquer une dose différente en fonction de la géométrie des motifs. Pour les créer, des simulations Monte-Carlo sont d'abord réalisées pour connaître la trajectoire des électrons et obtenir ainsi la distribution radiale de la densité électronique reçue par la résine. Ensuite, en convoluant la contribution de chaque pixel au dessin de masque utilisé, l'énergie totale reçue en chaque point du masque est obtenue. Le masque sera alors subdivisé en régions qui dépendent de la géométrie de celui-ci et des coefficients de correction seront attribués à chacune d'elles qui permettront d'obtenir une dose

⁴La dose de base correspond au nombre d'électrons primaires pénétrant dans la résine via le faisceau pendant l'impact. Elle dépend du courant du faisceau et du temps d'insolation.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

réelle uniforme sur tous les motifs.

Un autre moyen de limiter ces effets de proximité est d'utiliser une forte énergie pour le faisceau d'électrons. En effet, comme le montre la figure III.23, plus la tension d'accélération est élevée, plus les électrons incidents vont en profondeur dans le substrat et moins les électrons rétrodiffusés auront d'influence sur la résine.

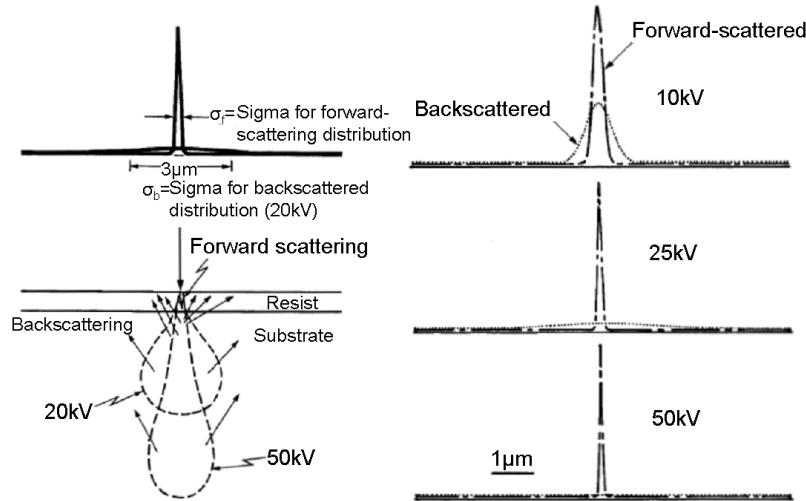


FIG. III.23 – Effet de la tension d'accélération lors de la lithographie électronique.
(a)Etendue des électrons rétrodiffusés. (b)Densité d'énergie reçue par la résine. [44]

Ainsi, nous avons utilisé une énergie de 50 keV pour le faisceau électronique, un courant de 330 pA et un pas d'exposition de 5 nm pour réaliser les nanofils.

Le premier essai de dose a été réalisé avec le motif présenté sur la figure III.13b, sur lequel des nanofils simples et croisés de 20 nm à 100 nm de large sont présents. La variation de dose a été faite de 1500 à 5000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec un pas de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ainsi, si la dose n'est pas assez élevée, les nanofils ne seront pas présents après révélation ou alors ils auront une taille plus petite que celle souhaitée, et au contraire, si la dose est trop forte, les dimensions seront plus grandes que celles voulues.

La figure III.24 présente le résultat obtenu pour une dose de 4500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. A cette dose, nous pouvons constater que tous les fils sont présents sauf pour les fils de 20 nm, indiquant que la dose n'est pas suffisante pour que ces fils soient révélés. En revanche, la structure en forme de quadrillage pour les fils de 20 nm de large est présente due aux effets de proximité qui entraînent un sur-dosage des fils (voir figure III.24b).

Ceci nous a permis d'obtenir des informations sur les doses nécessaires pour révéler des nanofils isolés ou groupés. Par la suite, nous avons rajouté des électrodes aux extrémités des nanofils, venant de ce fait augmenter les effets de proximité, et nous avons alors ajuster les doses pour les différents nanofils. Les doses finalement employées sont présentées dans le tableau III.2.

Enfin, lors de l'écriture, à chaque dose différente correspond un niveau différent sur le masque. Cependant, afin de ne pas avoir de problème d'alignement entre les nanofils et les électrodes, ces niveaux ne sont pas écrits les uns à la suite des autres, mais ils sont tous écrits en même temps grâce à un fichier de correction qui permet

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

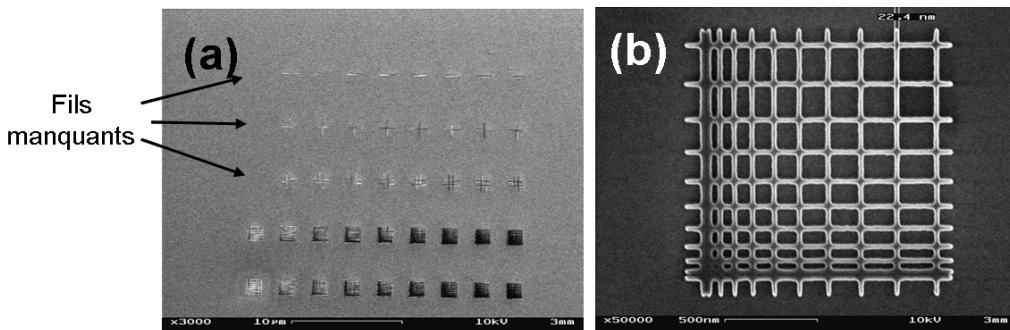


FIG. III.24 – Résultat obtenu sur le masque de test pour une dose de $4500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.
(a)Vue globale montrant que cette dose est trop faible pour les plus petits motifs.
(b)Zoom sur le motif quadrillé composé de fils de 20 nm de large.

Largeur des nanofils	Dose électronique ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
10 nm	5000
20 nm	4500
30 nm	3500
50 nm	3500
100 nm	3000
Electrodes	1100

TAB. III.2 – Doses électroniques utilisées pour les électrodes et les nanofils.

d'attribuer à chaque niveau un coefficient en fonction de la dose. Des images MEB montrant les motifs obtenus en résine après développement sont présentées dans la section suivante sur la figure III.25.

III.4.5.3 Révélation de la HSQ

La résine HSQ est développée dans une solution de TMAH 25%⁵ pendant 1 minute, puis le substrat est rincé abondamment sous l'eau DI. Le mécanisme de révélation de la HSQ se fait par dissolution grâce à une ionisation par cassure des liaisons atomiques. Les liaisons Si-H de la structure cagique de la HSQ sont plus faibles que les liaisons présentes dans la structure sous forme réseau obtenue après insolation électronique et vont donc se dissoudre plus facilement. La résine non exposée au faisceau électronique étant composée essentiellement de polymères à structure cagique va donc être dissoute plus rapidement que la résine exposée qui se trouve majoritairement sous forme réseau. Les motifs négatifs sont alors révélés. La figure III.25 présente des images MEB obtenues sur un nanofil de 100 nm de large et sur une croix de 50 nm de large. Des images à fort grossissement sur des nanofils dessinés à 10 et 30 nm de large sont également présentées.

Une fois les nanofils et les électrodes obtenus en résine HSQ, il faut les transférer au substrat SOI par gravure. Pour cela, nous utilisons une gravure RIE.

⁵TMAH : Tetra Methyl Ammonium Hydroxide

III.4 Réalisation par lithographie électronique

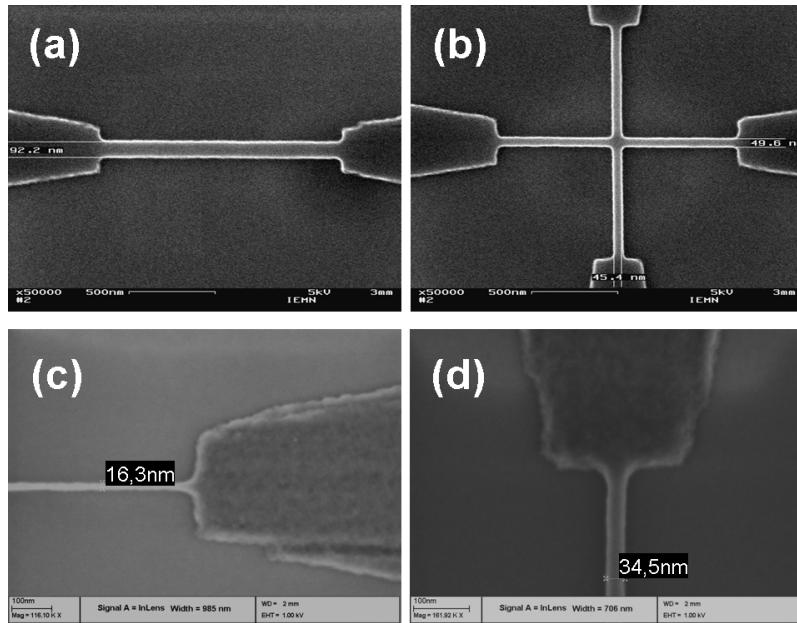


FIG. III.25 – Images MEB obtenues après révélation pour un fil de 100 nm de large (a) et pour une croix de 50 nm de large (b). En (c) et (d), images MEB à fort grossissement de nanofils dessinés à 10 et 30 nm de large respectivement.

III.4.5.4 Gravure des nanofils

La gravure des nanofils dans la couche de SOI doit être aussi anisotrope que possible afin de garder des largeurs de fils identiques à celles obtenues en résine HSQ. De plus, la rugosité des flancs va entraîner une dégradation de la mobilité des porteurs [45] et il convient donc d'essayer de la limiter au maximum. C'est pourquoi la gravure a été faite avec une chimie en $SF_6/O_2/N_2$ qui va permettre une bonne passivation des flancs au cours de la gravure et rendre de ce fait la gravure fortement anisotrope.

Premachandran a en effet montré que l'ajout de N_2 dans un plasma SF_6/O_2 permet d'augmenter la concentration en atomes d'oxygène [46] qui à leur tour vont conduire à une hausse de la concentration d'atomes de fluor, augmentant ainsi la vitesse d'attaque du silicium tout en préservant une passivation des flancs importante [47]. En effet, deux types de passivation vont protéger les parois : d'une part, un polymère $Si_xN_yF_z$ va se former grâce à l'apport d'azote, et d'autre part, un polymère $Si_xO_yF_z$ qui provient de l'interaction des radicaux O^\bullet avec la surface de silicium. La gravure physique est alors réalisée par les ions SF_x^+ et permet d'obtenir une très bonne anisotropie.

Les paramètres de gravure utilisés sont donnés dans le tableau III.3. Avec ces paramètres, une tension d'auto-polarisation de 250V est obtenue, et la gravure dure environ 25 secondes, la fin de celle-ci étant déterminée grâce à l'interféromètre. Une fois la gravure terminée, le reste de résine est enlevé en plongeant l'échantillon dans du HF 1% pendant 1 minute. La figure III.26 montre une image MEB prise avant gravure et après gravure du même fil. Comme nous pouvons le constater, aucune augmentation visible de la largeur du fil n'est observée, indiquant que la gravure est

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

anisotrope. La dernière image de la figure III.26 présente une structure en croix de nanofils de silicium de 10 nm de large, après gravure.

SF ₆ (sccm)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)
15	10	10	10	100

TAB. III.3 – Paramètres utilisés pour la gravure des nanofils et des électrodes.

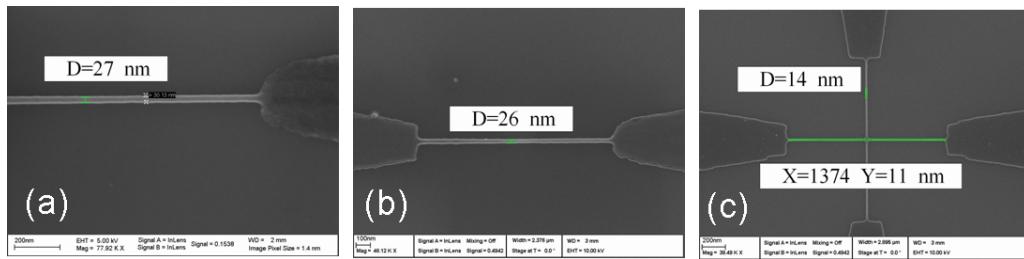


FIG. III.26 – Images MEB obtenues avant (a) et après (b) gravure pour un fil de 30 nm de large. (c) Croix obtenue après gravure pour des fils de 10 nm de large.

III.4.6 Métallisation

Les nanofils et les électrodes étant fabriqués, il faut alors réaliser les contacts ohmiques et les grilles latérales. Pour cela, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la métallisation va se faire par évaporation. Nous allons maintenant voir quels sont les résines utilisées et les métaux déposés pour les contacts ohmiques et pour les grilles.

III.4.6.1 Les contacts ohmiques

Généralement, une bi-couche de résine est utilisée lors de la métallisation, permettant d'obtenir un profil «en casquette» afin de faciliter l'étape de lift-off (retrait de la résine). Cependant, si deux motifs à métalliser sont très proches, comme c'est le cas pour les fils de longueur 100 nm avec les contacts arrivant aux extrémités du fil (structure de type C), il y a un risque que la résine inférieure située entre les deux contacts se dissolve totalement, et que la casquette s'effondre. Nous avons donc utilisé une simple couche de résine dans le cas où le masque comportait des espacements entre les motifs faibles (100 nm), et une bi-couche dans les autres cas.

Bi-couche de résine Les résines utilisées pour réaliser cette bi-couche sont la COPO 13% et la PMMA 3% 495K. Lors de l'étape de révélation, la COPO se dissolvant plus vite dans le développeur que la PMMA, il en résulte un profil de résine dit «profil en casquette» comme le montre la figure III.27a. Ainsi, lors du dépôt métallique, le métal déposé sur la surface ne touchera pas la résine, ce qui facilitera le lift-off.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

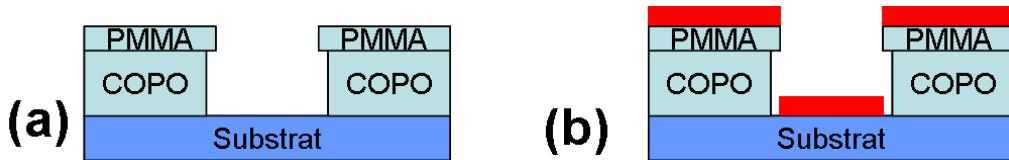


FIG. III.27 – (a) Profil en casquette obtenu avec deux couches de résines différentes. (b) Après dépôt, le métal ne touche pas la résine inférieure, ce qui facilite le lift-off.

De plus, le lift-off sera également plus facile si l'épaisseur de la résine inférieure (COPo) est au moins deux fois celle de l'épaisseur de métal déposé. Le dépôt métallique se situant entre 150 nm et 350 nm d'épaisseur, une couche de COPo de 680 nm et une couche de PMMA de 63 nm sont déposées avec les paramètres suivants :

- **Dépôt de COPo 13%**
 - Vitesse : 2900 tr/min
 - Accélération : 100 tr/min/s⁶
 - Temps : 12 s
 - Recuit sur plaque à 80°C pendant 1 minute
 - Recuit dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes
- **Dépôt de PMMA 3% 495K**
 - Vitesse : 3400 tr/min
 - Accélération : 1000 tr/min/s
 - Temps : 12 s
 - Recuit sur plaque à 80°C pendant 1 minute
 - Recuit dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes

Couche simple Pour la couche unique, une étude sur l'ingénierie de dose a été faite pour s'assurer des dimensions des différents gaps. Une épaisseur de 500 nm de COPo 13% est déposée avec les paramètres suivants :

- Vitesse : 4000 tr/min
- Accélération : 100 tr/min/s
- Temps : 12 s
- Recuit sur plaque à 80°C pendant 1 minute
- Recuit dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes

Ensuite, une variation de dose de $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $305 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ par pas de $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 50 keV a été effectuée. Pour le gap de 100 nm, nous pouvons voir sur l'image III.28a qu'il y a encore des résidus de résine dans les ouvertures pour une dose de $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, et qu'il faut une dose de $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (image III.28b) pour que les motifs soient correctement ouverts. Cependant, à cette dose, le gap mesure 88 nm, ce qui est déjà plus petit que la distance de 100 nm voulue, et si l'on augmente encore la dose, le gap deviendra de plus en plus faible à cause des effets de proximité. Pour palier à ce problème, nous avons décidé d'utiliser une énergie d'écriture plus élevée, diminuant ainsi les effets de proximité non désirés.

⁶L'accélération pour le premier dépôt est mise à 100 tr/min/s pour éviter que les fils ne se cassent lors du démarrage de la tournette.

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

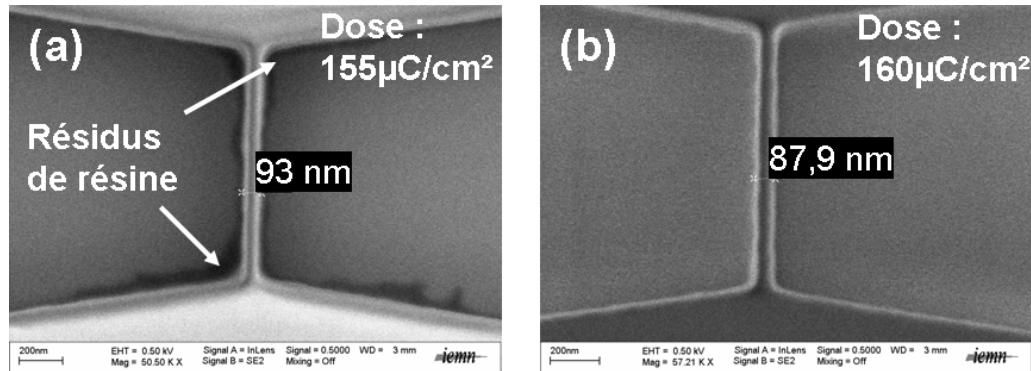


FIG. III.28 – Images MEB des ouvertures pour un gap de 100 nm à 50 keV. (a)Avec une dose de $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, des résidus de résine sont encore présents dans les ouvertures. (b)Avec une dose de $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, les motifs sont correctement ouverts, mais le gap est trop faible.

Nous avons donc réalisé une nouvelle variation de dose (de $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $355 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ par pas de $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), à 100 keV. Les résultats sont bien meilleurs puisque pour une dose de $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, les motifs sont correctement ouverts et le gap est mesuré à 97 nm (figure III.29a). Tous les autres gaps (de 200 nm à 1400 nm) sont également bien définis pour cette dose (La figure III.29b montre le gap de 200 nm pour une dose de $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

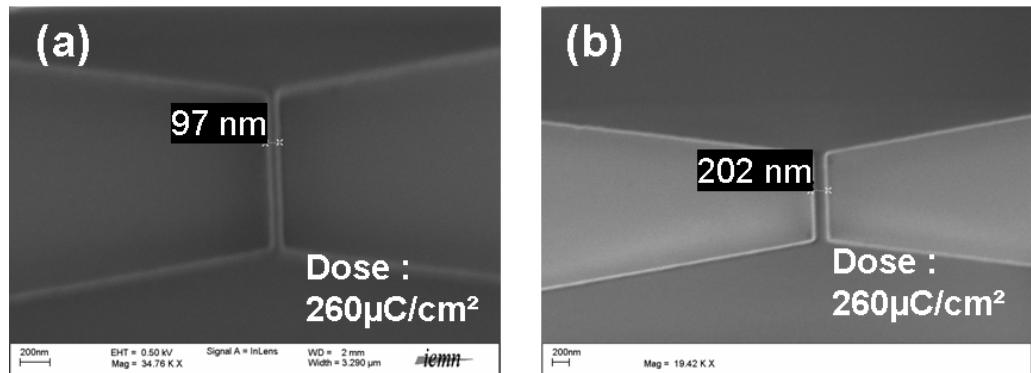


FIG. III.29 – Images MEB des ouvertures pour un gap de (a) 100 nm et (b) 200 nm à 100 keV pour une dose de $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Choix des métaux Afin de savoir si un contact métal/semi-conducteur est un bon contact ohmique, la méthode généralement employée est celle des TLM, pour «Transmission Line Model». Cette méthode, mise au point par Shockley en 1964 et développée par Reeves *et al.* [48] en 1982, permet d'obtenir la résistance de contact par des mesures de résistances entre des plots de tailles identiques à des distances variables déposés sur le matériau semi-conducteur (voir figure III.30).

III.4 Réalisation par lithographie électronique

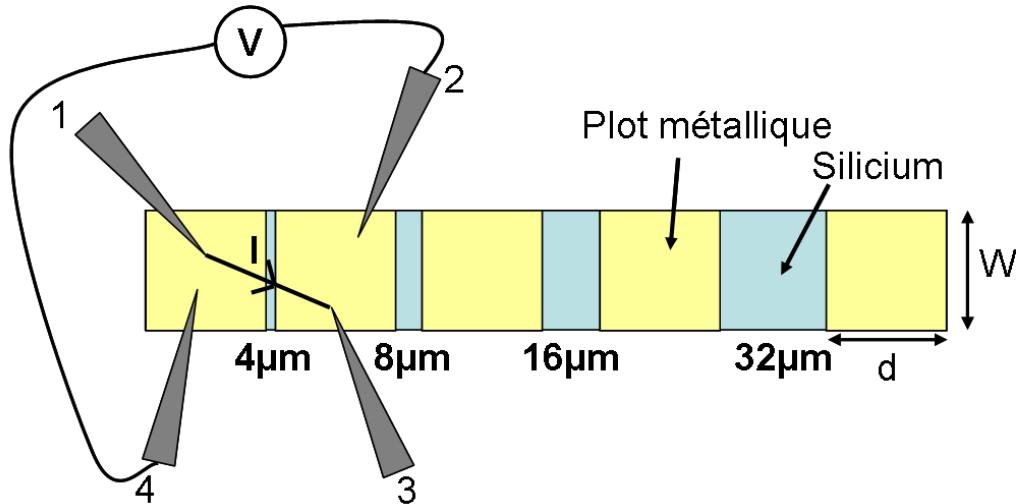


FIG. III.30 – Représentation des mesures TLM en quatre points.

Pour mesurer les résistances, une mesure en 4 points est effectuée. Celle-ci permet de s'affranchir des résistances de contact entre les pointes et le métal : un courant est injecté entre les pointes 1 et 3 et la tension associée est mesurée par les pointes 2 et 4 (voir figure III.30). La résistance totale mesurée en fonction de la distance l qui sépare les contacts ohmiques vaut alors :

$$R_T = \frac{R_{sh}}{W} \times l + 2R_C \quad (\text{III.5})$$

avec R_{sh} correspondant à la résistance superficielle du matériau semi-conducteur, W la longueur des contacts et R_C la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur. En prenant l'hypothèse que la résistance superficielle sous les contacts est la même que celle en dehors des contacts, R_C vaut :

$$R_C = \frac{R_{sh}}{W} \times L_t \coth\left(\frac{d}{L_t}\right) \quad (\text{III.6})$$

avec d la largeur des contacts et L_t la longueur de transfert (distance caractéristique sur laquelle se produit le transfert de courant entre le contact ohmique et le semi-conducteur). Les valeurs typiques de L_t sont de l'ordre du micron, ainsi, en prenant une largeur de contact beaucoup plus grande, l'équation III.6 se simplifie et donne :

$$R_C = \frac{R_{sh}}{W} \times L_t \quad (\text{III.7})$$

Enfin, la résistance spécifique du contact ohmique ρ_C qui correspond à la résistance de l'interface métal/semi-conducteur rapportée à une unité de surface et exprimée en ohms.cm² est donnée par la relation :

$$\rho_C = L_t^2 R_{sh} \quad (\text{III.8})$$

Un bon contact ohmique est alors caractérisé par une résistance de contact $R_C < 1 \Omega.\text{mm}$ et une résistance spécifique $\rho_C < 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$.

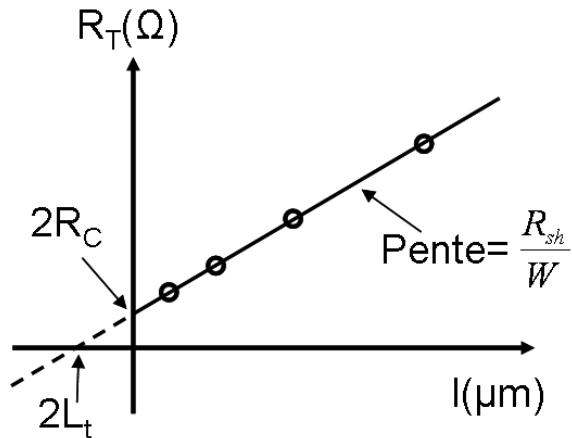


FIG. III.31 – Courbe schématique obtenue par les mesures TLM, avec les différentes valeurs caractéristiques des contacts ohmiques.

Toutes ces valeurs peuvent être déduites de la courbe représentant la résistance totale en fonction de la distance inter-plot (voir figure III.31).

Dans la littérature, pour réaliser un contact ohmique sur du silicium de type P, l'aluminium est généralement employé [49]. Cependant, une couche de Ti ou de TiN est préconisée pour former une barrière de diffusion et éviter ainsi la diffusion de l'aluminium dans le silicium [50, 51]. Pour le silicium de type N, une métallisation en titane/or donne de bon contacts ohmiques.

Nous avons donc choisi d'utiliser pour le type N un contact en Titane/Or (500/1000 Å) et pour le type P un contact en Titane/Aluminium/Nickel/Or (120/2000/400/1000 Å). Les résultats des mesures TLM sont présentés sur la figure III.32 et les caractéristiques des contacts correspondants sont données dans le tableau III.4.

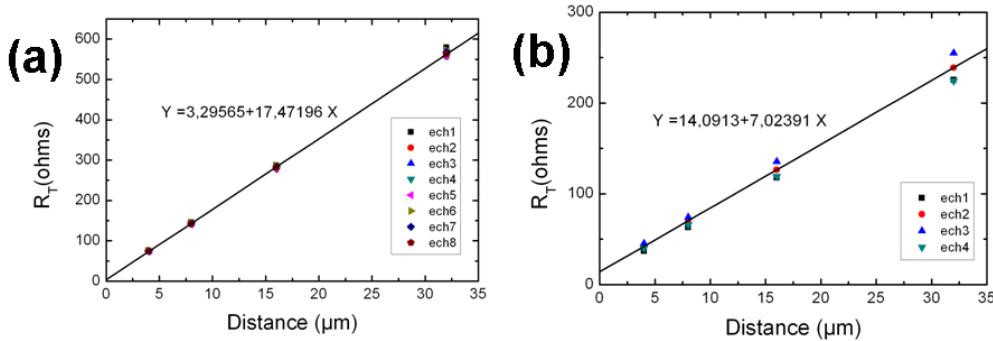


FIG. III.32 – Courbes obtenues par les mesures TLM pour le type P (a) et pour le type N (b).

Comme nous pouvons le constater, à cause du fort taux de dopage de nos échantillons, les contacts sont directement ohmiques, sans avoir besoin de recuit.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

	Type P	Type N
$R_C(\Omega.mm)$	0.152	0.644
$\rho_C(\Omega.cm^2)$	$1.42 \cdot 10^{-7}$	$6.06 \cdot 10^{-6}$
$L_t(\mu m)$	0.09	0.922
$R_{sh}(\Omega/\square)$	1754.7	696.5
coefficient de corrélation r^2	0.99995	0.99997

TAB. III.4 – Caractéristiques des contacts ohmiques.

Dépôt des métaux et lift-off Lors du dépôt, afin d'éliminer la couche d'oxyde natif présente en surface, le substrat est plongé dans du BHF (Buffered-HF, aussi appelé BOE (Buffered Oxide Etchant), mélange de 6.3% de HF et de 34.8% de NH₄F dans notre cas) pendant 5 secondes juste avant la métallisation faite par évaporation.

Une fois les métaux déposés, le lift-off se fait en plongeant l'échantillon dans un bain d'acétone. La résine se dissout et emmène avec elle le métal présent au-dessus, ne laissant sur la surface que le métal qui était en contact direct avec le substrat.

III.4.6.2 Métallisation des grilles

Pour la métallisation des grilles latérales, une bi-couche classique en COPO 13% et PMMA 3% 495K est utilisée (voir III.4.6.1). Ensuite, un dépôt de 100 Å de titane suivi de 500 Å d'or est effectué. Le lift-off s'effectue de la même façon que précédemment en plongeant le substrat dans un bain d'acétone.

La figure III.33 présente des images MEB et AFM des différentes structures de nanofils avec grilles latérales obtenues.

III.4.7 Gravure locale des nanofils pour former une barrière de potentiel

En réduisant la hauteur d'un nanofil de façon locale, nous pouvons modifier la structure de bande et obtenir une barrière de potentiel là où la hauteur du nanofil sera plus faible (voir chapitre 5, partie V.2.3, page 156). Pour cela, il est nécessaire de pouvoir contrôler la gravure au nanomètre près. La hauteur des nanofils est d'environ 17 nm, il va donc falloir graver entre 10 et 15 nm de silicium en utilisant une gravure qui grave le silicium et la résine de façon lente. Différentes gravures plasma ont alors été étudiées sur un substrat 2 pouces de silicium et sont récapitulées dans le tableau III.5.

En partant d'une chimie en SF₆/O₂ qui grave trop rapidement le silicium, nous avons essayé de diminuer la puissance, puis de diluer le plasma avec des gaz neutres (Hélium ou Argon). Nous avons ainsi obtenu une vitesse de gravure du silicium plus faible (29,8 nm/min), mais la résine était gravée à une vitesse encore trop importante (99 nm/min). La résine étant principalement gravée par l'oxygène, un test avec un flux d'oxygène plus faible a été réalisé, ce qui a eu pour effet de baisser légèrement la vitesse de gravure de la résine, mais également d'augmenter fortement la vitesse de gravure du silicium, puisque l'oxygène sert à passiver le silicium. Enfin, en utilisant une chimie en CHF₃/CF₄ qui est normalement utilisée pour graver

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

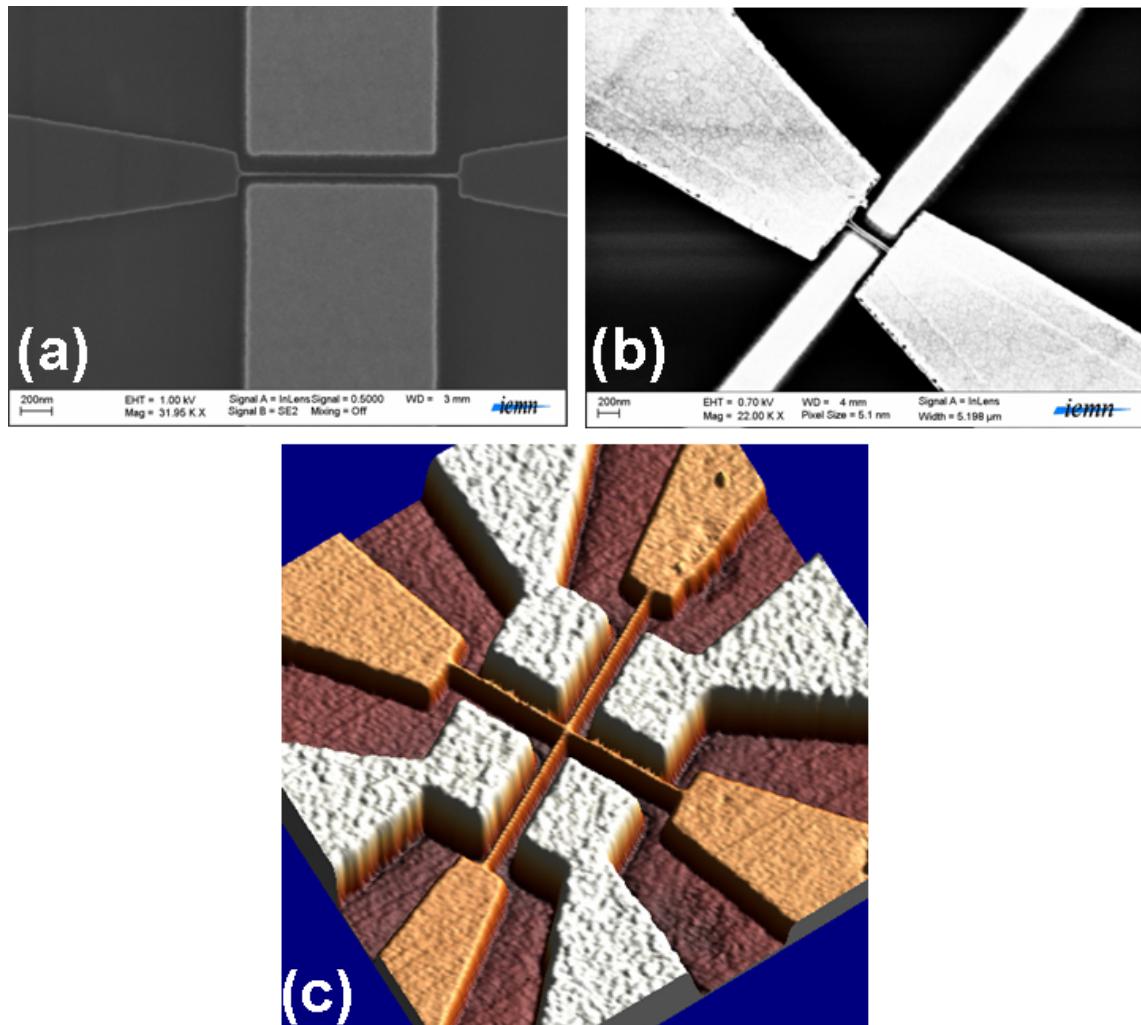


FIG. III.33 – (a)Image MEB d'un nanofil de 10 nm de large pour 1400 nm de long (structure de type A). (b)Image MEB d'un nanofil de 30 nm de large et 500 nm de long (structure de type C). (c)Image AFM 3D montrant une croix réalisée avec des nanofils de 10 nm de large et 1400 nm de long.

III.4 Réalisation par lithographie électronique

Gaz	Flux (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	Gravure du Si (nm/min)	Gravure de la résine (nm/min)
SF ₆ /O ₂	10/10	15	75	85,8	144,9
SF ₆ /O ₂	10/10	15	50	73,9	104,7
SF ₆ /O ₂ /He	10/10/20	15	50	34,5	110
SF ₆ /O ₂ /Ar	10/10/20	15	50	29,8	99
SF ₆ /O ₂ /Ar	10/5/20	20	50	145,5	90,2
CHF ₃ /CF ₄	40/40	50	125	18,8	64,5
CHF ₃ /CF ₄	20/20	50	100	14	27,5

TAB. III.5 – Paramètres des gravures plasma étudiées pour une gravure fine du silicium.

l'oxyde de silicium, des vitesses de gravure raisonnables pour le silicium et pour la résine ont pu être obtenues. La gravure utilisée sur les nanofils est donc la dernière du tableau III.5, précédée d'un plasma O₂ de 5 secondes pour s'assurer qu'il n'y ait plus de résine dans les ouvertures.

La taille des ouvertures ainsi que celle de l'échantillon final n'étant pas les mêmes que celles utilisées pour les tests de gravure, un étalonnage sur un échantillon final a été nécessaire. Ainsi, en 35 secondes, 12 nm de silicium sont gravés. La figure III.34 présente une image AFM d'un nanofil de 20 nm de large et 500 nm de long (structure de type C) sur lequel la gravure locale a été réalisée (Nous pouvons voir qu'il y a eu un léger décalage lors de la lithographie, et de ce fait, l'ouverture n'est pas centrée sur le fil. Cependant, l'ouverture traverse quand même tout le fil et la gravure a pu être effectuée). Le profil mesuré le long du nanofil montre bien une gravure du silicium de 12 nm.

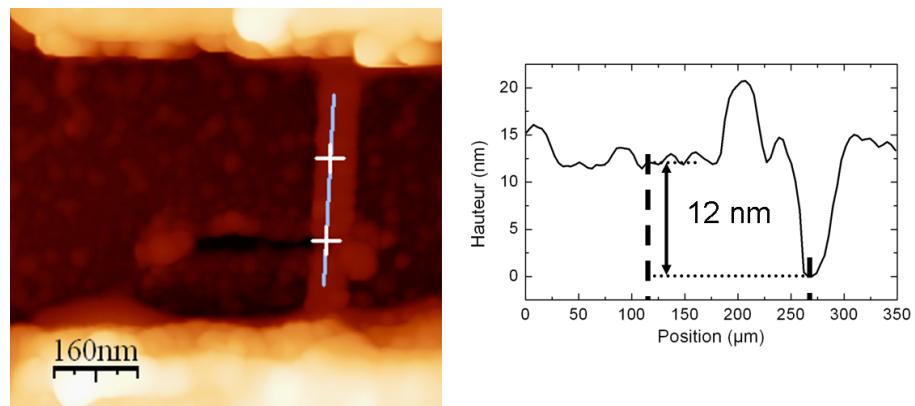


FIG. III.34 – Image AFM d'un nanofil de 20 nm de large pour 500 nm de long (structure de type C) sur lequel une gravure locale a été faite. Le profil le long du nanofil montre que 12 nm de silicium ont été gravé.

Ensuite, une couche de 30 nm d'oxyde de silicium est déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sur toute la surface. Finalement, des grilles métalliques sont déposées de la même façon que les grilles latérales présentées plus haut, une grille se situant au-dessus de l'endroit où le fil a été aminci,

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

et une autre grille à côté. Une image AFM du résultat final pour un fil de 20 nm de large et 1400 nm de long (structure de type B) est présentée en figure III.35.

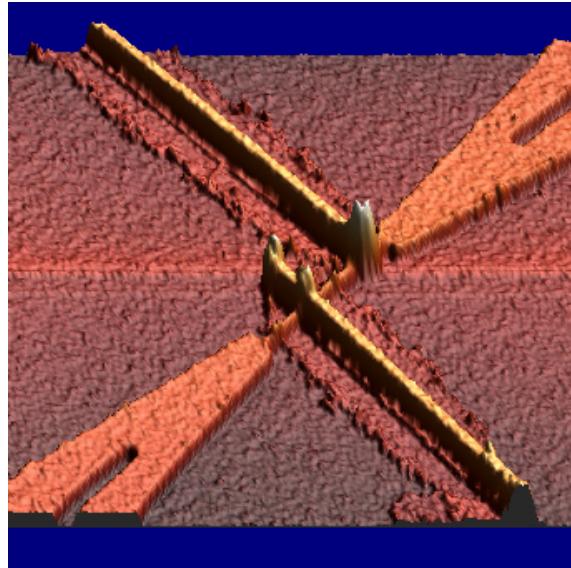


FIG. III.35 – Image AFM d'un nanofil de 20 nm de large pour 1400 nm de long (structure de type B) sur lequel une gravure locale a été faite et des grilles supérieures ont été déposées.

III.5 Conclusion

Après avoir donné les caractéristiques de nos substrats SOI et la méthode de préparation de ceux-ci, nous avons présenté les deux voies envisagées pour la fabrication des nanofils de silicium.

La lithographie AFM permet la création d'un oxyde mince, grâce à l'application d'une polarisation entre la pointe AFM et la surface, servant ensuite de masque lors d'une gravure humide au KOH. L'utilisation d'impulsions de tensions synchrones avec l'oscillation de la pointe permet de s'affranchir de l'effet indésirable de contre-réaction du système d'asservissement de l'AFM et des nanofils d'oxyde de 22 nm de large à mi-hauteur ont ainsi été fabriqués. Cette technique permet d'obtenir rapidement des dispositifs à géométrie variable dû à l'absence de masque. Cependant, des facteurs difficilement contrôlables comme la géométrie de la pointe (à cause de l'usure) ou la dérive thermique rendent le processus difficilement reproductible.

C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la lithographie électronique pour fabriquer les nanofils. A partir de plusieurs masques réalisés sous wavemaker, des nanofils de longueurs (100 à 1400 nm) et de largeurs (10 à 100 nm) variables ont été fabriqués ainsi que des structures en forme de croix. La résine HSQ («Hydrogen SilsesQuioxane») permet en effet d'atteindre une très bonne résolution (jusqu'à 10 nm) et sert de masque lors de la gravure RIE du SOI. Cette gravure est faite en utilisant une chimie en $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ qui permet d'obtenir des profils anisotropes grâce à une très bonne passivation des flancs. Ensuite, des contacts ohmiques ont

III.5 Conclusion

été réalisés aux extrémités des fils ou des électrodes, puis des grilles latérales ont été rajoutées. Enfin, sur certains échantillons, une gravure locale des nanofils a été réalisée permettant de former une barrière dans la bande de conduction des nanofils. Des grilles supérieures sont ensuite déposées soit au-dessus de la gravure locale, soit à côté, permettant de jouer ou non sur la hauteur de barrière.

Avec cet ensemble de nanofils, nous avons pu réaliser des mesures électriques permettant entre autre de remonter à la résistivité et à la densité de défauts de surface des nanofils. Nous verrons ensuite les différentes applications réalisées, telles que la formation de barrière de potentiel au sein des nanofils pour la réalisation de décodeur, les structures en croix permettant d'orienter le courant dans les branches voulues (commutateur) ou encore la détection biologique à partir de mesures électriques. Ces mesures seront présentées dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III. RÉALISATION DE STRUCTURES 1D SILICIUM CONNECTÉES

Bibliographie

- [1] W. Chen and H. Ahmed. Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100kev electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Applied Physics Letters*, 62 :1499, 1993.
- [2] http://www.soitec.com/en/pdf/smartcut_wp.pdf.
- [3] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans *et al.* Modification of hydrogen-passivated silicon by scanning tuneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 56 :2001, 1990.
- [4] E.S. Snow and P.M. Campbell. Fabrication of si nanostructures with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 64 :1932, 1994.
- [5] L. Tsau, D. Wang, and K.L. Wang. Nanometer scale patterning of silicon (100) surfaces by an atomic force microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 64 :2133, 1994.
- [6] D. Wang, L. Tsau, and K.L. Wang. Nanometer-structure writing on si(100) surfaces using a non-contact-mode atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 65 :1415, 1994.
- [7] F. Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov *et al.* Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16 :2952, 1998.
- [8] Ricardo García, Montserrat Calleja, and Heinrich Rohrer. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy : Field-induced formation of nanometer-size water bridges. *Journal of Applied Physics*, 86 :1898, 1999.
- [9] F. Pérez-Murano, C. Martín, N. Barniol, H. Kuramochi *et al.* Measuring electrical current during scanning probe oxidation. *Applied Physics Letters*, 82 :3086, 2003.
- [10] P. Avouris, T. Hertel, and R. Martel. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon : kinetics, mechanism, and nanofabrication. *Applied Physics Letters*, 71 :285, 1997.
- [11] P. Schmuki, H. Böhni, and J.A. Bardwell. In situ characterization of anodic silicon oxide films by ac impedance measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 142 :1705, 1995.
- [12] J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto *et al.* Role of space charge in scanned probe oxidation. *Journal of Applied Physics*, 84 :6891, 1998.
- [13] P.A. Fontaine, E. Dubois, and D. Stiévenard. Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography. *Journal of Applied Physics*, 84 :6891, 1998.

- thography on hydrogen-passivated silicon. *Journal of Applied Physics*, 84 :1176, 1998.
- [14] T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen *et al.* Nanometer-scale field-induced oxidation of si(111) :h by a conducting-probe scanning force microscope : Doping dependence and kinetics. *Applied Physics Letters*, 67 :3144, 1995.
 - [15] L. Ley, T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki *et al.* Kinetics of field-induced oxidation of hydrogen-terminated si(111) by means of a scanning force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14 :2845, 1996.
 - [16] D. Stiévenard, P.A. Fontaine, and E. Dubois. Nanooxidation using a scanning probe microscope : an analytical model based on field induced oxidation. *Applied Physics Letters*, 70 :3272, 1997.
 - [17] J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, and H. Yokoyama. Understanding scanned probe oxidation of silicon. *Applied Physics Letters*, 73 :271, 1998.
 - [18] J.A. Dagata, F. Pérez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto *et al.* Predictive model for scanned probe oxidation kinetics. *Applied Physics Letters*, 76 :2710, 2000.
 - [19] D. Stiévenard and B. Legrand. Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Progress in Surface Science*, 81 :112, 2006.
 - [20] V.Q. Ho and T. Sugano. Selective anodic oxidation of silicon in oxygen plasma. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27 :1436, 1980.
 - [21] R. García, M. Calleja, and F. Pérez-Murano. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy : nanofabrication and water bridge formation. *Applied Physics Letters*, 72 :2295, 1998.
 - [22] M. Calleja and R. García. Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy : size dependence on voltage and pulse duration. *Applied Physics Letters*, 76 :3427, 2000.
 - [23] B. Legrand and D. Stiévenard. Nanooxidation of silicon with an atomic force microscope : a pulsed voltage technique. *Applied Physics Letters*, 74 :4049, 1999.
 - [24] B. Legrand and D. Stiévenard. Atomic force microscope tip-surface behavior under continuous bias or pulsed voltages in noncontact mode. *Applied Physics Letters*, 76 :1018, 2000.
 - [25] M. Calleja, J. Anguita, R. García, K. Birkelund *et al.* Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy : reproducibility, kinetics and nanofabrication. *Nanotechnology*, 10 :34, 1999.
 - [26] F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, and J.A. Dagata. Voltage modulation scanned probe oxidation. *Applied Physics Letters*, 75 :199, 1999.
 - [27] Nicolas Clément. *Nanocircuits en silicium sur isolant élaborés par microscopie force atomique*. PhD thesis, Université de la méditerranée, Aix-Marseille II, 2003.
 - [28] N. Clément, D. Tonneau, B. Gely, H. Dalaporta *et al.* High aspect ratio nano-oxidation of silicon with noncontact atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21 :2348, 2003.

BIBLIOGRAPHIE

- [29] W.R. Runyan and K.E. Bean. *Semiconductor integrated circuit processing technology*. Addison-Wesley Publishing Company, 1990.
- [30] B. Legrand, D. Deremes, and D. Stiévenard. Silicon nanowires with sub 10 nm lateral dimensions : from atomic force microscope lithography based fabrication to electrical measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 20 :862, 2002.
- [31] K.E. Bean. Anisotropic etching of silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 25 :1185, 1978.
- [32] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien. Wet-chemical passivation of si(111)- and si(100)-substrates. *Materials Science and Engineering B*, 73 :178, 2000.
- [33] W. Henrion, M. Rebien, H. Angermann, and A. Röseler. Spectroscopic investigations of hydrogen termination, oxide coverage, roughness, and surface density of silicon during native oxidation in air. *Applied Surface Science*, 202 :199, 2002.
- [34] Y.M. Niquet, A. Lherbier, N.H. Quang, M.V. Fernández-Serra *et al.* Electronic structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B*, 73 :165319, 2006.
- [35] X. Zhao, C.M. Wei, L. Yang, and M.Y. Chou. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 92 :236805, 2004.
- [36] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective setection of biological and chemical species. *Science*, 293 :1289, 2001.
- [37] Eric Stern, James F. Klemic, David A. Routenberg, Pauline N. Wyrembak *et al.* Label-free immunodetection with cmos-compatible semiconducting nanowires. *Nature*, 445 :519, 2007.
- [38] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang *et al.* Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology*, 23 :1294, 2005.
- [39] <http://www.microchem.com/products/pmma.htm>.
- [40] K. Yamazaki and H. Namatsu. 5-nm-order electron-beam lithography for nanodevice fabrication. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 :3767, 2004.
- [41] H. Namatsu, Y. Takahashi, K. Yamazaki, T. Yamaguchi *et al.* Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16 :69, 1998.
- [42] Frédérique Fruleux. *Conception, élaboration et caractérisation de dispositifs CMOS émergents : une nouvelle approche d'intégration de transistors multi-grilles de type FinFET*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [43] C-C. Yang and W-C. Chen. The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (hsq) films produced by thermal curing. *Journal of Materials Chemistry*, 12 :1138, 2002.

- [44] A.N. Broers. Resolution limits for electron-beam lithography. *IBM Journal of Research & Development*, 32 :502, 1988.
- [45] G. Mazzoni, A.L. Lacaia, L.M. Perron, and A. Pirovano. On surface roughness-limited mobility in highly doped n-mosfet's. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46 :1423, 1999.
- [46] V. Premachandran. Etch rate enhancement of photoresiste in nitrogen-containing plasmas. *Applied Physics Letters*, 55 :2488, 1989.
- [47] V. Premachandran. Enhanced silicon etching in nitrogen-containing SF₆-O₂ plasma. *Applied Physics Letters*, 58 :1600, 1991.
- [48] G.K. Reeves and H.B. Harrison. Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. *IEEE Electron Device Letters*, 3 (5) :111–113, 1982.
- [49] O. D. Trapp, R. A. Blanchard, L. J. Lopp, and T. I. Kamins. *Semiconductor Technology Hanbook*. 1982.
- [50] Robert W. Bower. Characteristics of aluminum-titanium electrical contacts on silicon. *Applied Physics Letters*, 23 :99, 1973.
- [51] Pradip K. Roy, Sailesh M. Merchant, and Arun K. Nanda. Layering processes and their applications in silicon microelectronics. *Bell Labs Technical Journal*, spring 1997 :234–245, 1997.

Chapitre IV

Caractérisation électrique des nanofils de silicium

Sommaire

IV.1 Introduction	122
IV.2 Le dopage dans les nanofils, quelle signification ?	122
IV.2.1 Généralités	122
IV.2.2 Détermination du dopage des échantillons	123
IV.3 Résistance intrinsèque des nanofils	124
IV.4 Mesures de la résistivité et de la densité de défauts de surface	129
IV.5 Passivation des défauts de surface	134
IV.6 Mesures à basse température	139
IV.6.1 Généralités	139
IV.6.2 Résultats	141
IV.6.2.1 De 325K à 80K	142
IV.6.2.2 De 80K à 4K	144
IV.7 Conclusion	144
Bibliographie	147

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

IV.1 Introduction

Une fois les échantillons fabriqués, nous avons réalisé différentes mesures électriques sur les nanofils. De nombreuses questions peuvent se poser pour ce type de structures où le rapport surface sur volume devient important. Dans quelle mesure les états d'interface vont-ils jouer un rôle dans la conduction électrique ? Que signifie le dopage lorsque la distance entre les dopants est du même ordre de grandeur que les dimensions des nanofils ? La loi d'ohm ($R = \frac{\rho L}{S}$) est-elle toujours valide pour de si petites dimensions ?

Ce chapitre est consacré aux mesures électriques qui vont permettre de répondre à ces questions. Nous verrons dans un premier temps ce que signifie le dopage dans les nanofils, et nous donnerons les valeurs des niveaux de dopage pour nos échantillons de SOI massif.

Ensuite, nous montrerons qu'avec les différentes structures que nous avons fabriquées, nous sommes capables d'extraire les résistances intrinsèques des nanofils par quatre méthodes différentes. Nous remarquons alors que les résistances mesurées présentent des valeurs plus élevées que les valeurs théoriques attendues, ceci interprété par la présence de défauts de surface.

Nous développerons ensuite un modèle simple permettant de trouver la densité de défauts de surface, ainsi que la résistivité des nanofils par de simples mesures I(V). Nous présenterons alors une méthode pour essayer de passer ces défauts de surface.

Enfin, nous exposerons les résultats sur la variation des résistances avec la température, pour des températures allant de 300K à 4K. De 300K à 80K, la résistance des nanofils diminue, et nous mettons alors en évidence un effet dû à la diffusion de phonons. En revanche, entre 80K et 4K, la résistance devient constante ou réaugmente très légèrement, de façon identique au comportement observé dans les métaux.

IV.2 Le dopage dans les nanofils, quelle signification ?

IV.2.1 Généralités

Au vu des dimensions des nanofils, il est important de se rendre compte de la signification réelle du dopage au sein des fils. En effet, si l'on parle d'un dopage de 10^{17} cm^{-3} qui peut sembler élevé pour des échantillons massifs, dans un nanofil de 18 nm de hauteur et de 10 nm de large, cela correspond en réalité à moins de un dopant par section dans le nanofil (voir tableau IV.1). Ainsi, de fortes disparités pourront exister entre plusieurs nanofils sur un même échantillon.

En revanche, pour un dopage de 10^{20} cm^{-3} , nous pouvons remarquer que même les fils de 10 nm de large posséderont une quarantaine de dopants par section. Les mesures seront alors plus reproductibles d'un fil à l'autre. De plus, en fonction du dopage, la largeur de déplétion maximale due aux états d'interface sera soit supérieure à la hauteur ou à la largeur du fil, rendant ainsi le fil complètement déserté

IV.2 Le dopage dans les nanofils, quelle signification ?

Dopage	Distance entre dopants	Dopants pour un fil de 18 nm de hauteur et 10 nm de large
10^{17} cm^{-3}	21.5 nm	~ 0.4 pour $18 \times 10 \text{ nm}^2$
10^{18} cm^{-3}	10 nm	~ 1.8 pour $18 \times 10 \text{ nm}^2$
10^{19} cm^{-3}	4.6 nm	~ 8.3 pour $18 \times 10 \text{ nm}^2$
10^{20} cm^{-3}	2.2 nm	~ 38.7 pour $18 \times 10 \text{ nm}^2$

TAB. IV.1 – Distance entre dopants et nombre de dopants par section dans un fil de 18 nm de hauteur pour 10 nm de large, pour différents dopages.

à température ambiante, soit au contraire, pour de forts dopages, cette largeur sera inférieure aux dimensions du fil, et permettra d'avoir une structure partiellement désertée dans laquelle le courant pourra circuler.

C'est pourquoi nous avons choisi un dopage nominal de 10^{20} cm^{-3} pour nos échantillons. Ainsi, les nanofils étudiés ne seront pas complètement désertés et un courant pourra être mesuré sans avoir recours à des grilles supplémentaires pour augmenter le nombre de porteurs dans le fil.

IV.2.2 Détermination du dopage des échantillons

Les paramètres d'implantation, déjà donnés dans le chapitre 3 (paragraphe III.2.1.3), sont rappelés ici. Les implantations ont été réalisées avec du BF₂ pour le type P et de l'As pour le type N à 10^{15} cm^{-2} avec une énergie de 5keV à travers un oxyde écran de 2 nm. Celles-ci ont ensuite été suivies d'un recuit à 950 °C sous N₂ pendant 10 secondes.

A partir de ces données, des simulations ont été faites avec le logiciel SRIM-2006 [1] pour connaître le profil de dopage attendu dans les couches de silicium. Des mesures SIMS ont également été effectuées sur les deux types d'échantillons. La figure IV.1 présente les résultats obtenus.

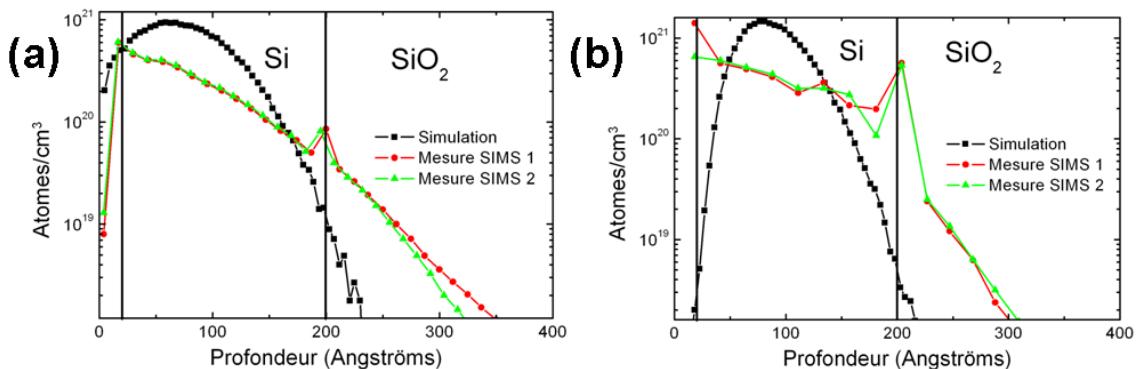


FIG. IV.1 – Simulations et mesures SIMS pour l'implantation de nos substrats SOI. (a)Dopage au BF₂. (b)Dopage à l'As.

Sur cette figure, nous pouvons constater différents éléments intéressants. Tout d'abord, même si les courbes mesurées ne correspondent pas tout à fait aux simu-

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

lations, le dopage dans les deux cas est du même ordre de grandeur que le dopage simulé. Ensuite, nous pouvons remarquer que dopage à l'arsenic est plus constant dans la couche de silicium que le dopage au BF_2 qui est assez élevé en haut de la couche pour diminuer rapidement et être inférieur à 10^{20} cm^{-3} à l'interface Si/SiO₂. Ainsi, nous pouvons supposer qu'au fur et à mesure que nous enlèverons l'oxyde natif par des traitements au HF (l'épaisseur de silicium diminuera donc également), le dopage dans la couche de silicium de type P deviendra plus faible que celui dans la couche de type N. Enfin, un dernier élément à prendre en compte est que les mesures SIMS ne permettent pas de savoir si les dopants sont actifs électriquement ou pas. De ce fait, afin de connaître précisément le nombre de dopants actifs des échantillons de SOI, des mesures à effet Hall ont été réalisées.

Pour cela, des trèfles de Hall (structures de type van der Pauw, avec une géométrie carrée de $100 \mu\text{m}$ côté) ont été fabriqués et le dopage des échantillons a alors été mesuré à l'aide d'un système à effet Hall HL5500 de Bio-Rad. Pour le type P, le dopage trouvé est de $1.34 \pm 0.04 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et pour le type N, $1.13 \pm 0.01 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, correspondant effectivement à nos attentes.

Connaissant maintenant le dopage, nous pouvons étudier la validité ou non de la loi d'ohm ($R = \frac{\rho L}{S}$) dans les nanofils de silicium dont les dimensions vont de 10 nm à 100 nm de large.

IV.3 Résistance intrinsèque des nanofils

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 (paragraphe II.8), les mesures ont été réalisées sous pointes grâce à un pico-ampèremètre HP4145B piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Labview. La plupart des mesures ont été effectuées sous vide afin d'éviter les perturbations possibles dues à la pellicule d'eau en surface.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte afin d'éviter d'obtenir des mesures bruitées : le temps d'intégration, le «delay time» et le «hold time». Le temps d'intégration correspond au temps durant lequel un point de mesure est effectué. Celui-ci peut être court (3.6 ms), moyen (20 ms) ou long (320 ms). Pour nos mesures où le courant mesuré est de l'ordre de quelques micro-ampères, nous avons choisi d'utiliser un temps d'intégration moyen. Le «delay time» correspond au temps laissé entre chaque point de mesure : pour une mesure I(V) par exemple, la tension est augmentée pas à pas, et à chaque pas, l'appareil attend pendant une durée correspondante au «delay time» avant de commencer la mesure. Le «hold time» est l'équivalent du premier «delay time». Ces temps d'attente servent à assurer une bonne stabilité du courant avant de prendre la mesure. Un temps de 3 s est utilisé pour le «hold time» et de 100 ms pour le «delay time».

La figure IV.2 montre des résultats typiques obtenus pour quatre mesures effectuées sur des nanofils de 30 nm de large sur 4 échantillons différents¹, pour le type P et pour le type N.

¹Pour réaliser les lithographies, une plaque clivée à 4,5 cm x 4,5 cm est utilisée, sur laquelle 9 échantillons identiques de 1 cm x 1 cm sont fabriqués. Ces échantillons peuvent à leur tour être clivés pour subir différentes étapes.

IV.3 Résistance intrinsèque des nanofils

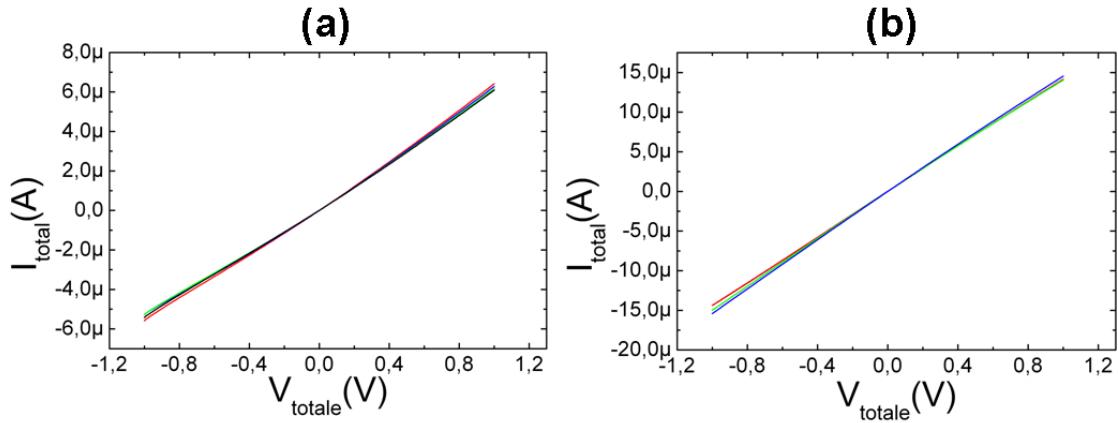


FIG. IV.2 – Mesures effectuées sur des nanofils de 30 nm de largeur pour 1400 nm de longueur sur 4 échantillons différents, montrant la reproductibilité des mesures ((a)Type P, (b)Type N).

Comme nous nous y attendions au vu du dopage de nos échantillons, les nanofils ne sont pas complètement déplétés puisque nous mesurons un courant sans avoir recours à une grille supplémentaire. De plus, l'allure linéaire des caractéristiques $I(V)$ traduit le caractère ohmique des nanofils et des contacts, les résistances des différents nanofils pourront ainsi être extraites grâce à la pente des droites. Enfin, grâce au niveau de dopage important, la disparité entre les différents échantillons est très faible : la valeur du courant mesuré à 1V pour les nanofils de type P vaut $6.2 \pm 0.1 \mu\text{A}$ et pour ceux de type N, $14.2 \pm 0.2 \mu\text{A}$.

Nous pouvons alors nous demander si la loi d'ohm est encore valable vu la basse dimensionnalité de nos structures. Classiquement, la résistance R d'un fil de silicium de section rectangulaire est donnée par :

$$R = \frac{\rho_{Si} L}{W h} \quad (\text{IV.1})$$

avec ρ_{Si} la résistivité du silicium, L la longueur du fil, W sa largeur et h sa hauteur.

La figure IV.3 présente les mesures effectuées sur des nanofils de 1400 nm de longueur (structure de type A) sur des échantillons de type P et N. Les largeurs varient de 16 à 105 nm (valeurs mesurées au MEB après mesures électriques).

En calculant alors les résistances associées à ces courbes, nous pouvons tracer le graphe de la résistance totale en fonction de l'inverse de la largeur (figure IV.3c et d). Si la loi d'ohm est vérifiée, d'après l'équation IV.1, cette courbe doit être linéaire, ce qui n'est pas le cas. En réalité, comme nous le verrons par la suite, les largeurs mesurées ne sont pas les largeurs effectives de conduction, dues aux défauts de surface qui créent une zone déplétée près de la surface. Les fils les plus petits seront donc plus affectés par cette largeur de déplétion, ce qui explique le comportement non linéaire du graphe.

En revanche, lorsque l'on tend vers une largeur infinie, la résistance devrait être nulle (l'effet dû à la déplétion peut être considéré négligeable pour des fils de grandes

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

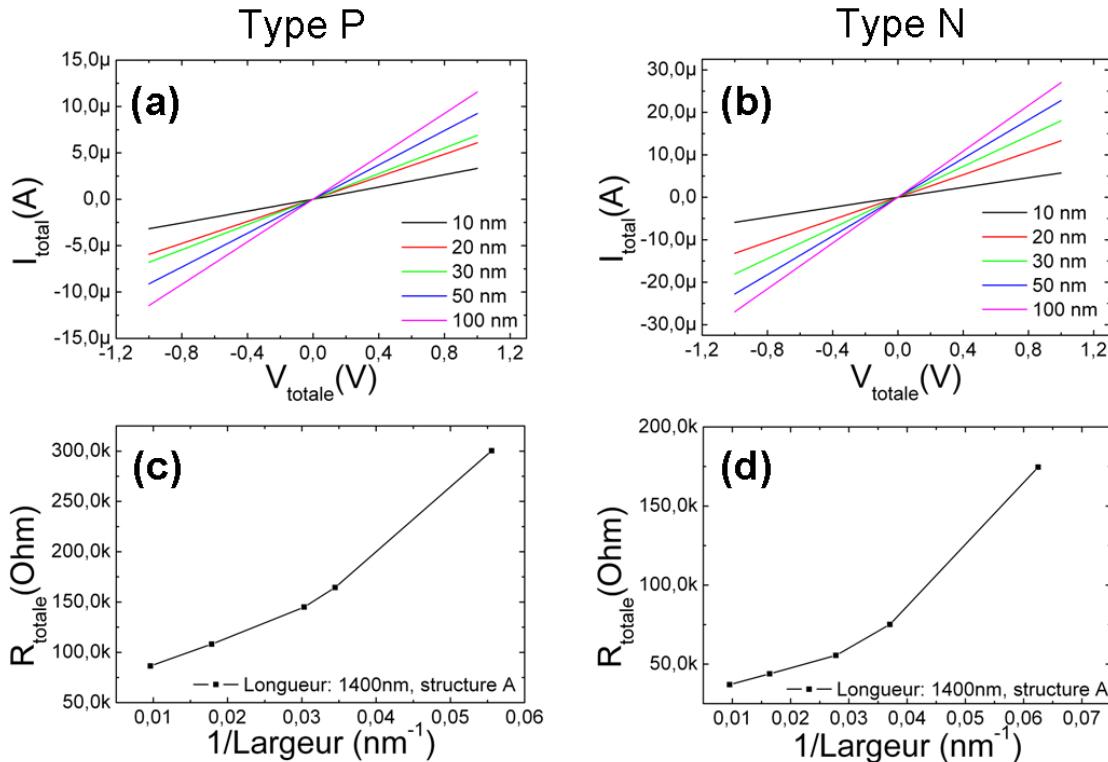


FIG. IV.3 – En (a) et (b), mesures effectuées sur des nanofils de 1400 nm de longueur, structure A, en fonction de la largeur des nanofils pour le type P et le type N respectivement. En (c) et (d), courbes montrant un comportement non linéaire de la résistance totale en fonction de l'inverse de la largeur.

largeurs) ; or ici, nous trouvons une résistance d'environ $60 \text{ k}\Omega$ pour le type P et de $25 \text{ k}\Omega$ pour le type N. Cette résistance s'explique par le fait que nous ne mesurons pas la résistance intrinsèque des nanofils, mais nous mesurons une résistance totale comprenant la résistance du nanofil et une résistance extérieure due aux électrodes de silicium. Il faut donc extraire la résistance intrinsèque des nanofils.

Pour extraire celle-ci, les 3 structures différentes pour chaque fil que nous avons fabriquées (voir chapitre précédent, figure III.14b, page 95) vont nous permettre de réaliser 4 types de mesures. Deux mesures vont nous donner directement la résistance intrinsèque des nanofils, et nous pourrons extraire de manière indirecte ces résistances par les deux autres mesures.

La première mesure directe est une mesure en 4 points sur la structure de type B. La figure IV.4 présente le principe de la mesure en 4 points (déjà vu précédemment dans le chapitre 3, lors des mesures TLM) ainsi qu'un exemple de courbes typiques obtenues pour des nanofils de type N de 1000 nm de long. Le but est de faire passer un courant par les pointes 1 et 3 et de venir mesurer la tension aux bornes des pointes 2 et 4. Comme il n'y aura pas de courant dans les branches 2 et 4, il n'y aura pas de chute de potentiel le long des électrodes, et la résistance trouvée sera

IV.3 Résistance intrinsèque des nanofils

donc celle du nanofil seul (en réalité, comme les deux branches des électrodes de la structure se rejoignent à $1.5 \mu\text{m}$ avant le fil, cela va rajouter une légère résistance lors de la mesure).

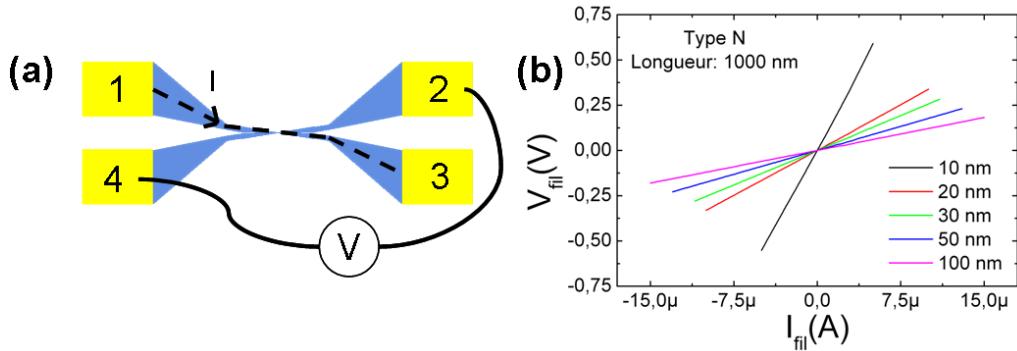


FIG. IV.4 – (a)Principe des mesures en 4 points. (b)Courbes typiques obtenues pour des nanofils de 1000 nm de longueur, de type N.

La deuxième mesure directe est la mesure sur la structure de type C. Sur cette structure, les métallisations arrivent aux extrémités du nanofil. Ainsi, la résistance totale mesurée correspond à la résistance du nanofil plus une résistance extérieure qui sera composée de la résistance entre les pointes et le métal et de la résistance entre le métal et le silicium. Ces deux résistances extérieures sont de l'ordre de la dizaine d'ohms, alors que les résistances des nanofils font plusieurs kilo-ohms. Ainsi, ces résistances extérieures peuvent être négligées et les mesures réalisées sur ces structures nous donnent donc la résistance intrinsèque des nanofils.

Enfin, les deux dernières mesures possibles sont des mesures en 2 points sur les structures de type A et B. Dans ces deux structures, le nanofil est connecté à des électrodes de silicium, qui à leur tour sont connectées au métal. Ces électrodes de silicium vont ainsi ramener une résistance extérieure non négligeable. La résistance totale mesurée R_T vaut alors :

$$R_T = R_{NF}(L) + R_{ext} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{avec } R_{ext} = R_{électrodes} + R_{Si/Métal} + R_{Métal/Pointes} \quad (\text{IV.3})$$

où R_{NF} correspond à la résistance de l'équation IV.1 et qui est donc linéaire en fonction de la longueur L .

Ainsi, en traçant la résistance totale en fonction de la longueur des nanofils, l'ordonnée à l'origine nous donnera la résistance extérieure (voir figure IV.5).

Les valeurs trouvées pour les résistances extérieures sont récapitulées dans le tableau IV.2.

Nous pouvons remarquer que la valeur de la résistance extérieure trouvée pour la structure B est environ 2 fois celle de la structure A. Cette valeur est cohérente avec le fait que l'électrode A est environ deux fois plus grande que celle de la structure B. En enlevant alors ces résistances extérieures aux résistances totales mesurées, nous obtenons les résistances intrinsèques des nanofils.

La figure IV.6 présente quelques mesures des résistances intrinsèques déterminées par les quatre méthodes. Comme nous pouvons le voir, les résultats trouvés par ces

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

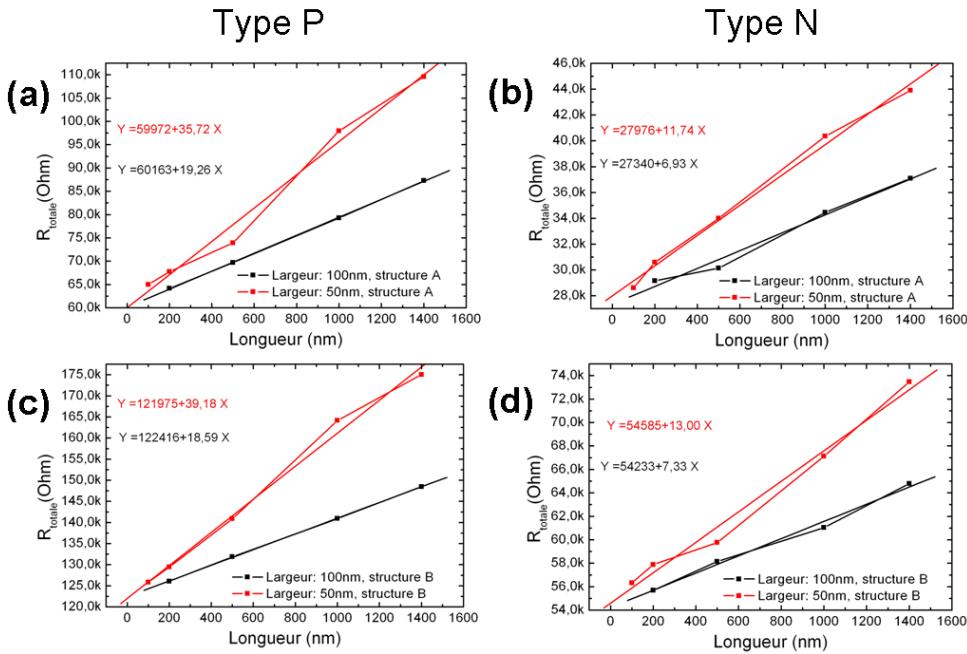


FIG. IV.5 – Résistance totale en fonction de la longueur permettant de trouver la valeur des résistances dues aux électrodes pour les structures A ((a)Type P et (b)Type N), et pour les structures B ((c)Type P et (d)Type N).

	Type P	Type N
Structure A	$60.1 \pm 0.1 \text{ k}\Omega$	$27.7 \pm 0.5 \text{ k}\Omega$
Structure B	$122.2 \pm 0.3 \text{ k}\Omega$	$54.4 \pm 0.2 \text{ k}\Omega$

TAB. IV.2 – Valeurs des résistances extérieures trouvées à partir des courbes de résistance totale en fonction de la longueur.

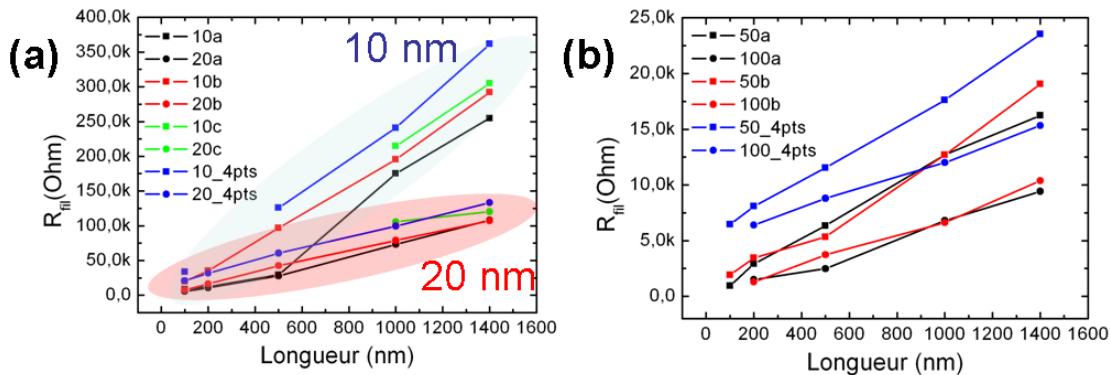


FIG. IV.6 – Graphes montrant la bonne concordance entre les 4 mesures possibles. (a)Type P. (b)Type N.

quatre techniques concordent bien. Nous pouvons noter cependant une résistance légèrement plus élevée pour les mesures 4 points. Ceci s'explique par le fait que les deux branches des électrodes de la structure B se rejoignent à $1.5 \mu\text{m}$ avant le fil, ce

qui rajoute une légère résistance lors de la mesure.

Nous avons maintenant la résistance intrinsèque des nanofils. Nous connaissons la résistivité du silicium grâce aux mesures à effet Hall, ainsi que la topologie des nanofils (pour plus de précision sur la largeur, nous avons vérifié après mesures la largeur précise des nanofils au MEB). Ainsi, nous pouvons calculer les résistances théoriques des nanofils d'après la formule IV.1.

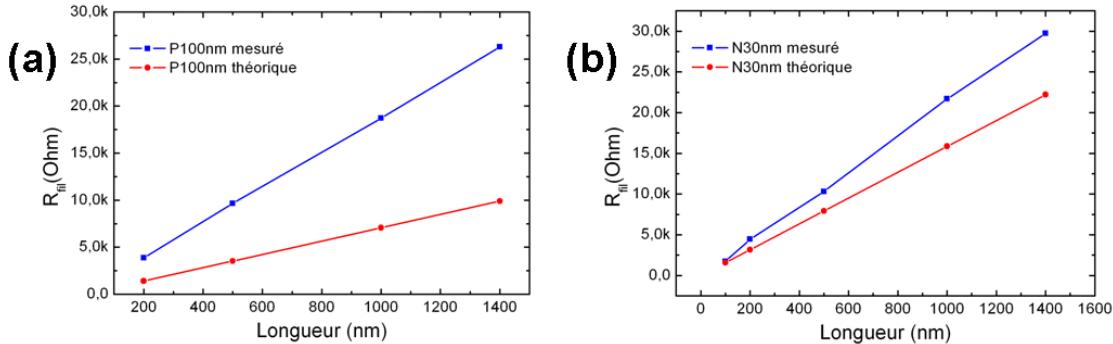


FIG. IV.7 – Graphes montrant la différence entre les valeurs théoriques des résistances et les valeurs mesurées. (a)Pour les fils de 100 nm de large de type P. (b)Pour les fils de 30 nm de large de type N.

La figure IV.7 montre pour deux exemples (nanofils de type P de 100 nm de large et nanofils de type N de 30 nm de large) que les valeurs mesurées ne correspondent pas aux valeurs théoriques attendues. En effet, dans de telles structures, le ratio surface/volume devenant grand, les états de surface vont jouer un rôle prépondérant dans la conduction dans les nanofils. Ainsi, ces états vont créer à l'interface Si/SiO₂ une zone déplétée, rendant de ce fait l'aire effective de conduction plus petite.

Nous allons maintenant montrer qu'à partir de simples mesures I(V) sur des nanofils de largeurs et de longueurs différentes, nous pouvons remonter à la densité de défauts de surface ainsi qu'à la résistivité des nanofils.

IV.4 Mesures de la résistivité et de la densité de défauts de surface

Les défauts de surface dans le cas du silicium sont bien connus [2]. Ils induisent principalement deux niveaux d'énergie dans le gap du silicium, situés à 0.3 eV des bandes de conduction et de valence. Ils sont associés à des états de charge -/0 et 0/+ . Nous supposons ici que les états de charge dans les nanofils sont les mêmes que ceux mesurés aux interfaces d'un silicium massif. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où l'épaisseur et la largeur des nanofils sont supérieures à 10 nm. Des calculs théoriques prédisent en effet une modification de la nature des défauts (reconstruction de surface aux bords des nanofils) pour des nanofils dont la taille serait inférieure à 3 nm [3]. De plus, de par le dopage des nanofils, nous pouvons considérer que l'état de charge pour un nanofil de type P est positif et qu'il est négatif pour un nanofil de type N (voir diagrammes de bande en figure IV.8).

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

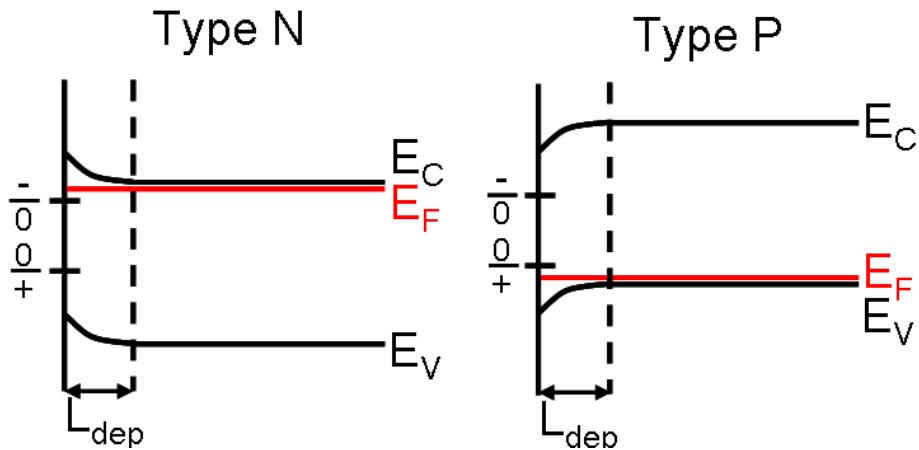


FIG. IV.8 – Diagrammes de bande montrant les défauts de surface pour du silicium de type N et P.

Ainsi, dans chacun des cas, afin de compenser les états de charge, une région déplétée est induite dans le nanofil. Ceci est illustré sur la figure IV.9 où des charges positives sont localisées à l'interface Si/SiO₂ pour un nanofil de type P (la couche d'oxyde n'est pas représentée ici). Au niveau de l'interface inférieure, l'oxyde du SOI étant un oxyde thermique, il comporte beaucoup moins de défauts qu'un oxyde natif et de ce fait, nous négligeons les états d'interface dans cette zone.

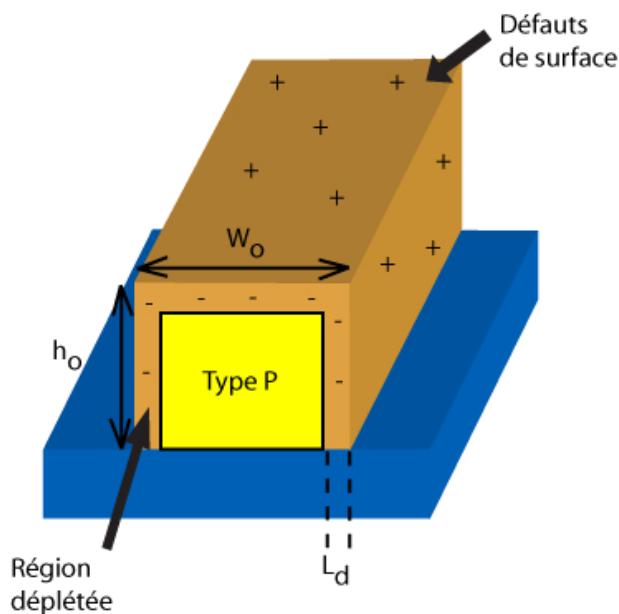


FIG. IV.9 – Représentation schématique d'un nanofil de type P avec des charges en surface. W_0 et h_0 sont respectivement la largeur et la hauteur du nanofil, et L_d est la largeur de déplétion due aux défauts de surface.

IV.4 Mesures de la résistivité et de la densité de défauts de surface

La résistance corrigée du nanofil R_{NF} s'écrit alors :

$$R_{NF} = \frac{\rho L}{A_e} \quad (\text{IV.4})$$

où A_e est la section efficace donnée par :

$$A_e = (W_0 - 2L_d)(h_0 - L_d) \quad (\text{IV.5})$$

avec W_0 , la largeur du nanofil, h_0 , sa hauteur et L_d , la largeur de la zone déplétée (voir figure IV.9).

Pour satisfaire la neutralité de charges, les charges de surface positives sont contre-balancées par les charges d'espace négatives dans la région déplétée, c'est à dire :

$$\int_S N_S dS = \int_V N_A dV \quad (\text{IV.6})$$

avec N_S la densité de défauts de surface et N_A le niveau de dopage. En faisant l'hypothèse que les densités des charges de surface et des charges de volume sont uniformes, la résolution de l'équation IV.6 donne :

$$N_S = \frac{N_A(A_0 - A_e)}{2h_0 + W_0} \quad (\text{IV.7})$$

avec A_0 la section réelle du nanofil, soit $W_0 h_0$.

Afin de pouvoir déterminer l'ensemble des paramètres L_d , ρ et N_S , nous avons besoin d'une nouvelle relation. Pour cela, nous allons utiliser les courbes de la résistance R_{NF} en fonction de la longueur L . Pour une largeur fixée W_i , la pente de cette droite (s_{Wi}) est égale à ρ/A_{ei} . Ainsi, pour une résistivité constante, en prenant deux largeurs de nanofils, nous obtenons :

$$s_{Wi} A_{ei} = s_{Wj} A_{ej} \quad (\text{IV.8})$$

En combinant les équations IV.5 et IV.8, nous obtenons la valeur de la largeur de déplétion L_d :

$$L_d = \frac{s_{Wi} W_i - s_{Wj} W_j}{2(s_{Wi} - s_{Wj})} \quad (\text{IV.9})$$

Une fois la largeur de déplétion L_d trouvée, nous connaissons la section efficace A_e grâce à l'équation IV.5 et nous pouvons en déduire la valeur de la résistivité ρ par l'équation IV.4 (*i.e.* le niveau de dopage en supposant que la mobilité dans les fils est la même que celle dans un substrat massif, ce qui est raisonnable en prenant des nanofils assez larges).

La figure IV.10 présente les courbes de résistance en fonction de la longueur pour des nanofils de 30 à 100 nm de large, type P et N (où la résistance des contacts a été enlevée). En utilisant les valeurs des pentes pour les trois largeurs, nous obtenons trois calculs possibles (100nm/50nm, 100nm/30nm et 50nm/30nm) qui donnent tous les mêmes valeurs de L_d et de ρ , montrant la cohérence du calcul.

Le tableau IV.3 donne les valeurs des largeurs de nanofils (mesurées au MEB) ainsi que les pentes des droites pour les différentes largeurs. Les résultats issus des calculs présentés plus haut sont donnés dans la suite du tableau.

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

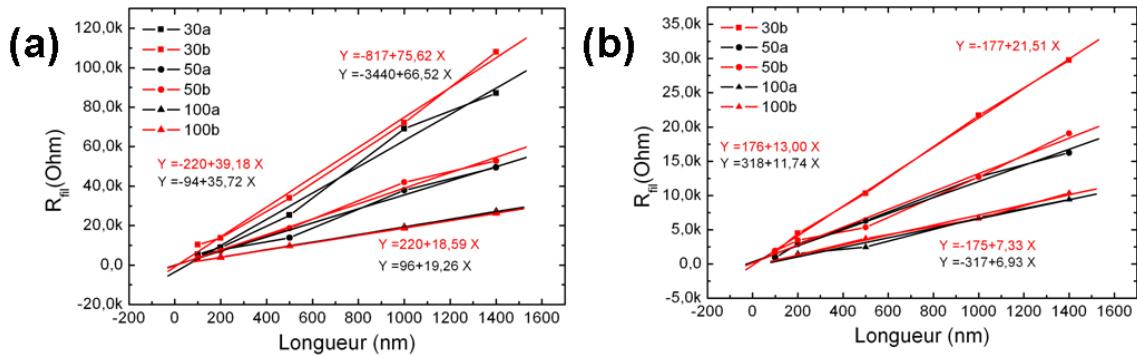


FIG. IV.10 – Résistance en fonction de la longueur pour des nanofils de type P (a) et des nanofils de type N (b).

Type N	
Largeur (nm)	s_W (Ω/nm)
105	7.1
61	12.4
36	21.5
Résultats	
$L_d = 1.20 \pm 0.02 \text{ nm}$	
$\rho = 0.00108 \pm 0.00002 \Omega.\text{cm}$	
$N_D = 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
$N_S = 1.05 \pm 0.01 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	

Type P	
Largeur (nm)	s_W (Ω/nm)
104	18.9
56	37.4
33	71.1
Résultats	
$L_d = 3.96 \pm 0.02 \text{ nm}$	
$\rho = 0.00225 \pm 0.00016 \Omega.\text{cm}$	
$N_A = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
$N_S = 1.81 \pm 0.06 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	

TAB. IV.3 – Valeurs de la largeur de déplétion (L_d), de la résistivité (ρ), du niveau de dopage (N_D et N_A) et de la densité de défauts de surface (N_S), déduites de la variation de la résistance en fonction de la longueur.

Comme nous pouvons le constater, les valeurs de dopage trouvées correspondent bien au dopage mesuré par effet Hall. De plus, nous pouvons vérifier la cohérence des résultats en comparant le rapport des résistances dues aux électrodes et celui des résistivités mesurées entre le type P et le type N, les deux devant être égaux. C'est en effet le cas, puisque nous trouvons pour le rapport des résistivités, $\rho_P/\rho_N = 2.1 \pm 0.2$, pour le rapport des résistances extérieures de la structure A, $R_P/R_N = 2.2 \pm 0.04$ et pour celui de la structure B, $R_P/R_N = 2.2 \pm 0.02$.

Une dernière vérification possible est de comparer la résistivité calculée à celle mesurée grâce aux mesures TLM réalisées sur les mêmes échantillons (voir chapitre 3, tableau III.4). En prenant les valeurs des résistances carrées R_{sh} ($1754.7 \Omega/\square$ pour le type P et $696.5 \Omega/\square$ pour le type N) et en considérant une épaisseur de silicium de 17 nm (l'épaisseur initiale de la couche est de 18 nm, puis deux traitements HF ont été réalisés au cours du process, ce qui donne une épaisseur de 17 nm), nous obtenons des résistivités de $0.00298 \Omega.\text{cm}$ pour le type P, et de $0.00118 \Omega.\text{cm}$ pour le type N, ce qui correspond bien aux valeurs calculées.

Enfin, nous trouvons des densités de défauts de surface de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} , ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées sur le silicium $<100>$ massif [2].

Nous pouvons maintenant corriger les valeurs de résistances théoriques attendues, en remplaçant la résistivité et la surface effective par les valeurs trouvées. La figure IV.11 reprend la figure IV.7 en y ajoutant la courbe corrigée. Celle-ci est en parfait accord avec les valeurs de résistances mesurées.

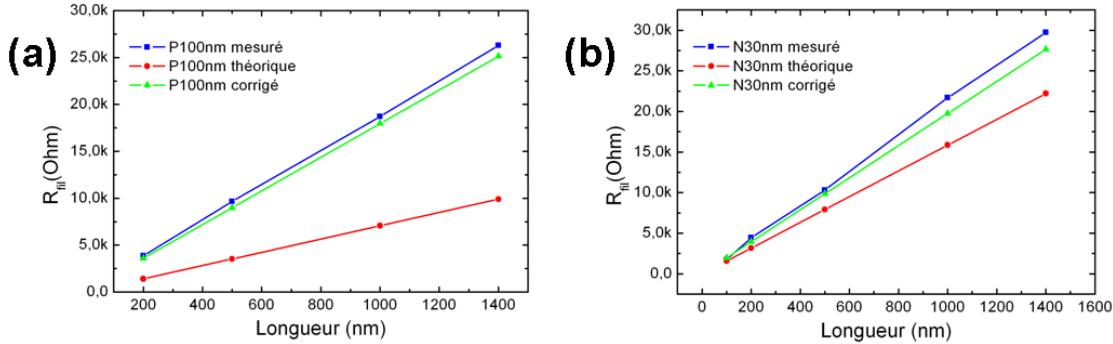


FIG. IV.11 – Graphes montrant que les corrections apportées par le modèle permettent de retrouver les valeurs de résistance mesurées pour les fils de 100 nm de large de type P (a), et pour les fils de 30 nm de large de type N (b).

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que notre approche permet de trouver la densité de défauts de surface, ainsi que la largeur de déplétion induite par ces défauts. De plus, nous retrouvons la résistivité et donc le niveau de dopage que nous avions mesuré par effet Hall, le tout permettant d'ajuster parfaitement les valeurs des résistances mesurées.

Cette technique a été réalisée sur des nanofils fabriqués par top-down, mais elle est transférable aux nanofils synthétisés par bottom-up également. Il suffit de connaître le diamètre des nanofils, et ainsi le dopage dans les nanofils pourrait être connu de manière directe. En effet, le dopage dans les nanofils synthétisés par VLS est obtenu en utilisant différents gaz pendant la croissance comme le diborane pour le type P ou la phosphine pour le type N. Cependant, l'efficacité du dopage et son activité électrique au sein des nanofils sont pour le moment inconnus [4] et très peu de mesures directes du dopage ont été réalisées à ce jour [5]. De plus, comme nous venons de le voir, les états de surface vont jouer un rôle prépondérant dans le comportement électrique des nanofils [3, 6] et en fonction de leur passivation ou non, la conductance peut varier de plusieurs ordres de grandeur [7]. La connaissance du dopage ainsi que de la densité de défauts de surface est donc essentielle.

Sur nos échantillons, la densité de défauts de surface mesurée étant assez élevée, nous avons alors cherché à passiver ces défauts pour augmenter la conduction dans les nanofils.

IV.5 Passivation des défauts de surface

L'utilisation d'un plasma hydrogène est souvent employée pour passer les défauts du silicium [8, 9], notamment pour améliorer les performances des transistors [10, 11].

En réalisant une passivation des défauts de surface sur les nanofils, la largeur de la zone déplétée deviendra plus petite, et de ce fait, la conduction du courant sera favorisée. Le tableau IV.4 donne à titre indicatif pour les nanofils de 30 nm et 100 nm de large, les valeurs de résistances mesurées avec la densité de défauts N_S calculée aux environs de 10^{13} cm^{-2} ainsi que les valeurs auxquelles nous nous attendons si l'on a $N_S=0$.

Longueur	N30nm		P30nm	
	Mesurée	attendue pour $N_s=0$	Mesurée	attendue pour $N_s=0$
1400	29730.7	24705.9	107958.9	56149.7
1000	21694.5	17647.1	72039.1	40107.0
500	10315.9	8823.5	33934.5	20053.5
200	4449.2	3529.4	13751.1	8021.4
100	1739.2	1764.7	10229.8	4010.7

Longueur	N100nm		P100nm	
	Mesurée	attendue pour $N_s=0$	Mesurée	attendue pour $N_s=0$
1400	10378.8	8470.6	26284.3	17816.7
1000	6622.4	6050.4	18710.6	12726.2
500	3730.5	3025.2	9660.5	6363.1
200	1285.8	1210.1	3866.1	2545.2

TAB. IV.4 – Valeurs des résistances mesurées et de celles attendues si $N_S=0$ pour les nanofils de 30 nm et 100 nm de large (en Ω).

Pour le type N, la différence entre les valeurs de résistances mesurées et attendues n'est pas très grande, ce qui est normal puisqu'avec le niveau de dopage très élevé, la largeur de déplétion dans les fils n'est que de 1.2 nm. En revanche, pour le type P, la largeur de déplétion étant de 3.96 nm, la réduction des états d'interface permettrait de diminuer nettement les résistances. Pour les fils de 100 nm, le gain serait d'un facteur 1.5 environ et pour les fils de 30 nm, il serait environ de 2 (le gain serait donc encore plus élevé pour les fils de largeurs inférieures). Nous avons donc utilisé les échantillons de type P pour tester la passivation de surface.

Nous avons tout d'abord effectué des recuits de 3 minutes sous N_2/H_2 pour des températures de 300 à 500°C, les recuits pouvant induire une passivation des défauts à l'interface Si/SiO₂ [7]. Cependant, nous n'avons observé aucune augmentation de courant dans les nanofils, quelles que soient leurs dimensions.

Nous avons alors envisagé une passivation des défauts de surface par l'hydrogène atomique. Afin de pouvoir réaliser des mesures *in situ* en temps réel lors de l'étape de passivation, nous avons utilisé une hydrogénéation sous ultravide [12–14], dans un bâti monté avec les besoins de l'expérience. Nous avons alors repris les mêmes

IV.5 Passivation des défauts de surface

conditions que celles utilisées dans un autre bâti et qui donne de très bonnes surfaces Si-H [14] : l'échantillon est chauffé à 400°C environ, et de l'hydrogène diatomique, qui sera dissocié grâce à un filament de tungstène chauffé à 1500°C, est introduit à une pression de 10^{-6} Torr pendant 10 minutes.

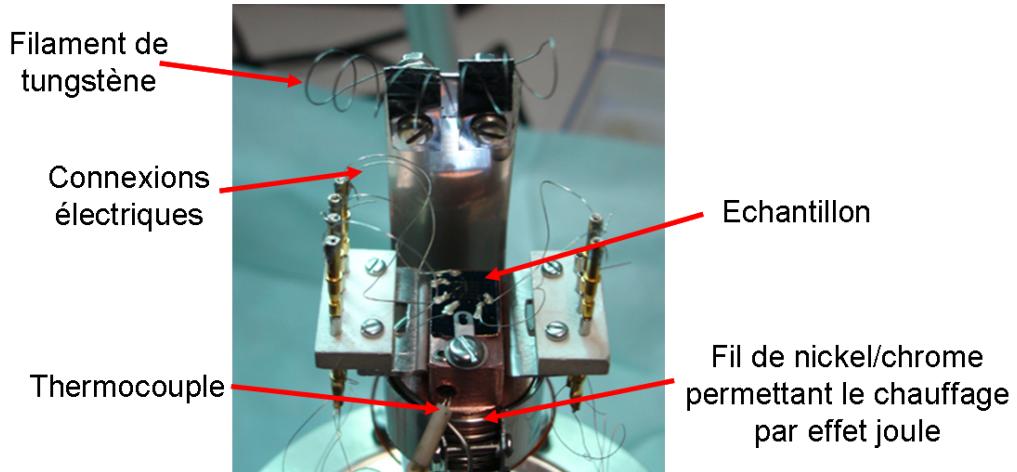


FIG. IV.12 – Photographie du montage réalisé pour effectuer une hydrogénéation sous ultravide en mesurant en même temps le courant dans les nanofils.

L'image IV.12 présente une photographie du montage réalisé. Nous y retrouvons au centre l'échantillon fixé sur un bloc de cuivre qui sera chauffé par effet joule grâce à un fil thermocoax (nickel/chrome) enroulé autour, et un thermocouple a été inséré dans le bloc afin de mesurer la température. Le filament de tungstène qui servira à dissocier le dihydrogène se trouve à 5 cm environ de la surface. Enfin, des fils électriques sont connectés aux nanofils grâce à de la résine époxy conductrice.

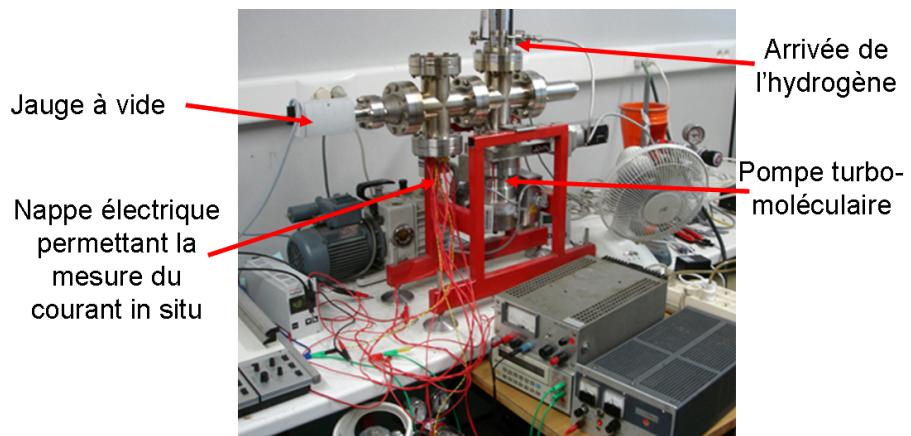


FIG. IV.13 – Photographie du bâti monté pour effectuer l'hydrogénéation sous ultravide.

Une photographie de l'ensemble du bâti est donnée en figure IV.13. Nous pouvons y voir la pompe turbo-moléculaire, la jauge à vide, la ligne d'arrivée de l'hydrogène ainsi que la nappe électrique qui servira à chauffer par effet joule le bloc de cuivre

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

(et donc le substrat) et le filament de tungstène, et qui permettra de mesurer le courant dans les nanofils.

Avant d'introduire l'échantillon dans le bâti, des mesures électriques ont été réalisées à l'air sur l'ensemble des fils, puis quelques fils ont été connectés pour pouvoir être mesurés *in situ*.

Comme le bâti est mis à l'air avant de mettre le montage avec l'échantillon, de nombreuses particules ainsi qu'une pellicule d'eau sont présentes dans le bâti. Un étuvage est donc nécessaire avant de réaliser l'hydrogénéation. Le bâti est alors étuvé pendant une nuit à 150°C. La pression dans la chambre après cet étuvage est ainsi de 2×10^{-8} Torr.

L'échantillon est alors chauffé à 400°C, puis l'hydrogène est introduit à une pression de 3×10^{-6} Torr, et le filament de tungstène est chauffé par effet joule à 1500°C environ, le tout pendant 10 minutes. En même temps, nous mesurons l'évolution du courant pour le fil de 500 nm de long et 20 nm de large (figure IV.14a). Nous pouvons noter deux choses : la première, c'est qu'à une température de 400°C, le courant dans le nanofil est très important puisque nous avons 50 μ A pour 0.1 V aux bornes du nanofil. La deuxième est que le courant augmente effectivement lors de l'hydrogénéation, mais en réalité, il s'agit d'un courant induit par les photons provenant du filament de tungstène. En effet, dès que le filament est arrêté, le courant redescend aussitôt. Afin de nous assurer que ce courant était bien un courant dû aux photons, nous avons mesuré le courant dans le nanofil (à température ambiante) lorsque celui-ci était soumis ou non à la lumière d'une lampe halogène, et le résultat est bien comparable (voir figure IV.14b).

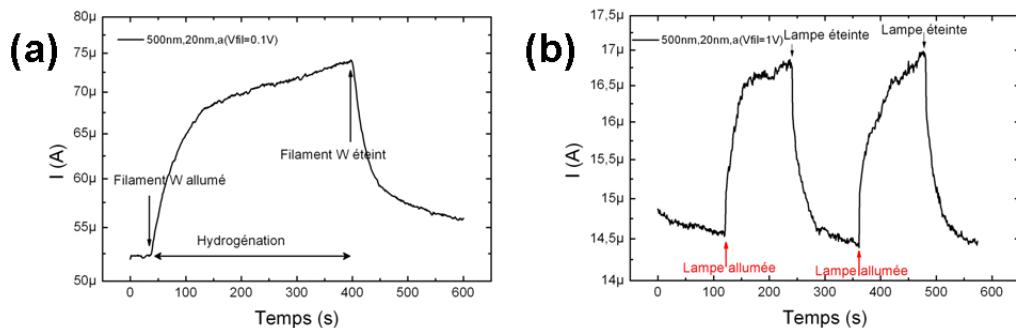


FIG. IV.14 – Mesures sur un nanofil de 500 nm de long et 20 nm de large. (a) Evolution du courant au cours de l'hydrogénéation. (b) Evolution du courant lors d'un éclairage fort.

Une fois l'échantillon refroidi, nous l'avons sorti du bâti pour refaire des mesures sur l'ensemble des nanofils. Ces mesures ont été faites immédiatement après la sortie de l'échantillon du bâti. La figure IV.15 montre les résultats pour le fil de 500 nm de long et 20 nm de large suivi pendant l'hydrogénéation : le courant dans le fil est resté du même ordre de grandeur qu'avant l'hydrogénéation. Il en est de même pour tous les fils mesurés de l'échantillon. L'hydrogénéation ne semble donc pas avoir passiver les défauts de surface.

Plusieurs interprétations sont possibles pour expliquer que la passivation des défauts n'a pas eu lieu. Tout d'abord, la pression d'hydrogène utilisée est peut-

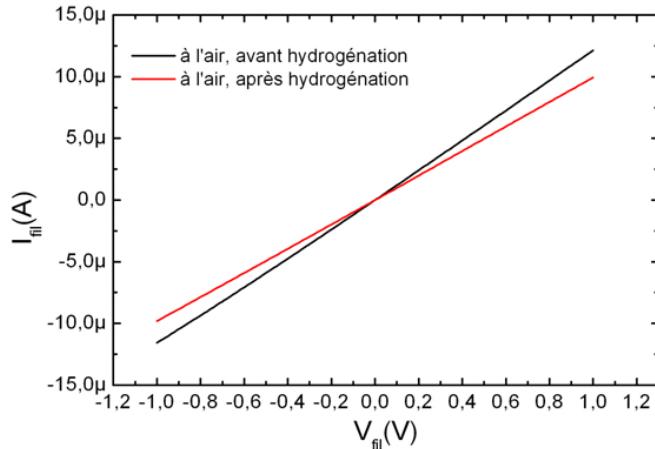


FIG. IV.15 – Mesures du courant sur un nanofil de 500 nm de long et 20 nm de large avant et après hydrogénéation.

être trop faible vu la configuration du bâti. Il n'est pas évident qu'à une pression d'hydrogène de 10^{-6} Torr il y ait suffisamment d'ions créés pour passiver les défauts de surface. Ensuite, même s'il y a suffisamment d'ions créés, ceux-ci vont aller dans toutes les directions, et très peu arriveront sur les nanofils. Il faudrait donc appliquer un potentiel fortement négatif pour attirer ces ions H^+ .

Nous avons alors mesuré le courant électronique reçu par un morceau métallique de molybdène de 1 cm^2 porté à 100 V et 200 V en fonction de la pression d'hydrogène dans la chambre (figure IV.16). Nous pouvons alors remarquer qu'effectivement la pression d'hydrogène ne devait pas être suffisante. En effet, le courant électronique reçu ne varie pas tant que la pression d'hydrogène est inférieure à 5×10^{-5} Torr, et au-delà, il commence à chuter indiquant la création d'ions H^+ venant compenser les électrons. Il faudra donc travailler avec une pression d'hydrogène plus importante pour pouvoir passer les défauts de surface, et appliquer une polarisation négative pour attirer les ions H^+ vers les nanofils.

Nous avons alors réalisé de nouveaux essais en changeant également la configuration du montage pour le chauffage de l'échantillon. En effet, le chauffage par effet joule avait une inertie importante (il fallait plusieurs heures pour atteindre 400°C) et rayonnait dans l'enceinte provoquant une augmentation de la pression dans la chambre. Nous avons donc choisi un chauffage par rayonnement à partir d'une ampoule halogène de 50W placée dans le bloc de cuivre. Le thermocouple a également été remplacé par une résistance de platine plus fiable et le filament de tungstène a été fixé à un autre endroit sur le bâti pour éviter de devoir le sortir trop souvent, celui-ci étant très fragile une fois qu'il a été chauffé à 1500°C . La figure IV.17 montre une photographie de ce nouveau montage.

Lors de ces expériences, la pression d'hydrogène a été fixée à 5×10^{-4} Torr et comme l'oxyde du SOI mesure 145 nm et que la tension de claquage de l'oxyde est de 1V/nm , nous avons appliqué une polarisation de -100 V sur certains fils. Malheureusement, l'oxyde du SOI a alors claqué puisqu'un courant de plusieurs milli-ampères a été mesuré. L'hydrogénéation a donc été réalisée sans polarisation

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

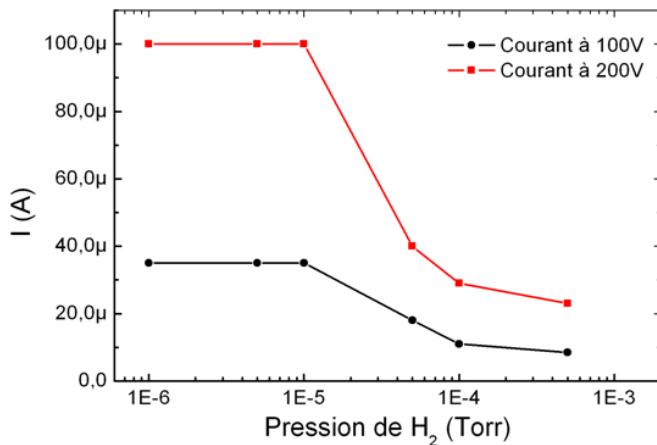


FIG. IV.16 – Courant mesuré sur un échantillon métallique de molybdène de 1 cm^2 en fonction de la pression d'hydrogène introduite dans la chambre.

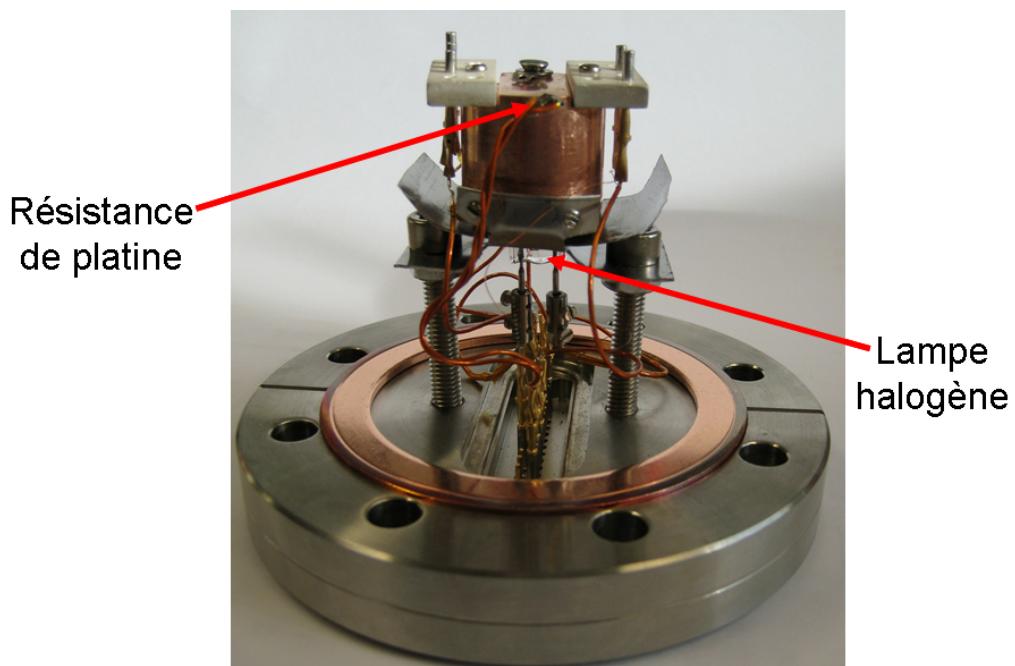


FIG. IV.17 – Photographie du nouveau montage réalisé pour effectuer une hydrogénéation sous ultravide en mesurant en même temps le courant dans les nanofils.

IV.6 Mesures à basse température

sur les fils pendant 10 minutes. Une nouvelle fois, les mesures à l'air avant et après hydrogénéation sur l'ensemble des fils restent quasiment inchangées.

Nous n'avons donc pas réussi à passiver les défauts de surface par cette méthode. L'application d'une polarisation sur les nanofils pendant l'hydrogénéation permettrait peut-être d'attirer les ions H⁺ pour passer les défauts de surface, il faudrait alors des échantillon avec un oxyde plus épais pour éviter le claquage de celui-ci.

Après avoir réalisé les mesures à température ambiante, des mesures à basse température ont également été effectuées pour voir l'évolution de la résistance avec la température.

IV.6 Mesures à basse température

IV.6.1 Généralités

Dans les semi-conducteurs, le comportement observé lors d'un refroidissement de température va dépendre de plusieurs paramètres tels que l'évolution du niveau de Fermi, le niveau de dopage, ou encore la variation de la mobilité.

La résistivité d'un semi-conducteur est donnée par :

$$\rho(T) = \frac{1}{e \cdot \mu(T) \cdot n(T)} \quad (\text{IV.10})$$

avec e la charge élémentaire, $\mu(T)$ la mobilité des porteurs et $n(T)$ la concentrations des porteurs.

Intéressons nous d'abord à la mobilité. Plusieurs facteurs vont être des facteurs limitant :

- les collisions avec les phonons, traduisant les vibrations du réseau cristallin.
- les collisions coulombiennes avec les impuretés.
- les effets de rugosité de surface.

Ces trois facteurs vont conduire à une dégradation de la mobilité. Ils agissent en même temps sur la mobilité effective et leur contribution totale se traduit par la règle de Matthiessen :

$$\frac{1}{\mu_{\text{effective}}} = \frac{1}{\mu_{\text{interactions_coulombiennes}}} + \frac{1}{\mu_{\text{phonons}}} + \frac{1}{\mu_{\text{rugosité}}} \quad (\text{IV.11})$$

$$\text{avec } \mu_{\text{interactions_coulombiennes}} \propto T^{3/2} \quad (\text{IV.12})$$

$$\text{et } \mu_{\text{phonons}} \propto T^{-3/2} \quad (\text{IV.13})$$

En ce qui concerne la concentration des porteurs, trois régimes de températures vont se distinguer pour un semi-conducteur non dégénéré. Pour les valeurs de température, nous prendrons comme exemple du silicium dopé à $N_D=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [15].

Pour de hautes températures ($T > 500\text{K}$), les porteurs activés thermiquement peuvent passer dans la bande de conduction du semi-conducteur. Dans cette gamme de température, la concentration en porteurs est principalement due aux porteurs intrinsèques (c'est le régime intrinsèque). Le niveau de Fermi se situe alors au milieu

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

de la bande interdite et les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont données par :

$$n = p = n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.14})$$

avec N_C et N_V les densités d'états effectives des bandes de conduction et de valence respectivement. E_g est la bande interdite du semi-conducteur, k_B est la constante de Boltzmann² et T est la température. A titre d'exemple, pour une température de 1000K, la densité de porteurs intrinsèques est de $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, donc supérieure à celle due aux donneurs (10^{15} cm^{-3} pour l'exemple).

Ensuite, en diminuant la température ($500\text{K} > T > 150\text{K}$), la concentration intrinsèque des porteurs va diminuer rapidement, et ce sont les porteurs dûs aux dopants qui seront alors plus importants (régime de conduction extrinsèque). Pour un semi-conducteur de type n, nous pouvons alors négliger la concentration en porteurs minoritaires (trous) et la concentration en électrons est égale à la concentration en atomes donneurs (N_D), car dans ce régime tous les dopants sont ionisés. C'est le régime de saturation ou d'épuisement. Avec la diminution en température, le niveau de Fermi s'approche de manière linéaire du niveau donneur.

Pour des températures encore plus basses ($50\text{K} < T < 150\text{K}$), le niveau de Fermi va se situer entre le niveau donneur et la bande de conduction. La concentration d'électrons est donnée par :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_C N_D)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right) \quad (\text{IV.15})$$

avec N_D et E_D la concentration et le niveau d'énergie du donneur.

A ces températures là, nous sommes dans un régime de gel, à savoir que tous les donneurs recapturent leurs électrons et redeviennent neutres. La concentration en électrons libres tend alors vers 0. Dans cette région, la concentration des électrons diminue de manière exponentielle avec la température, et la pente de la droite (dans un diagramme d'arhénius, *i.e.* $\log(n)$ en fonction de $1/T$) donne l'énergie d'activation qui est proche de l'énergie d'ionisation d'un atome dopant (54 meV pour l'arsenic et 45 meV pour le bore dans le silicium).

Pour des températures encore plus basses, l'égalité IV.15 n'est plus vraie. En effet, pour l'obtenir, nous avons considéré $E_C - E_F \gg k_B T$ (statistique de Boltzmann), ce qui n'est plus vrai pour de très basses températures (il faut alors utiliser la distribution de Fermi-Dirac).

Dans notre cas, le niveau de dopage est bien supérieur au dopage critique³ n_C et nous sommes donc dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré. Les formules citées ci-dessus ne peuvent donc plus s'appliquer. En réalité, dans les semi-conducteurs dégénérés, le recouvrement des orbitales des atomes donneurs donne lieu à une bande d'énergie plutôt qu'à des états discrets. De cette façon, la bande interdite du semi-conducteur est réduite. Pour un dopage de type n à $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par exemple, la bande interdite est réduite de 99 meV à 20K et de 93 meV à 300K [17].

Le comportement avec la température des nanofils dégénérés va donc probablement se rapprocher du comportement des matériaux métalliques. Pour les métaux, la

² $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.s}$

³Le dopage critique pour l'arsenic dans le silicium a été mesuré à $8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [16].

résistivité décroît de façon linéaire avec la température pour les hautes températures ($>50\text{K}$), puis une résistivité résiduelle est mesurée à basse température (théorème de Bloch-Grüneisen). Ce comportement est expliqué par des interactions électrons-phonons uniquement.

Bid *et al.* ont montré que le comportement dans des nanofils métalliques d'argent et de cuivre de 15 à 200 nm de diamètre reste inchangé [18]. La figure IV.18 montre l'évolution des résistances en fonction de la température pour des nanofils de cuivre.

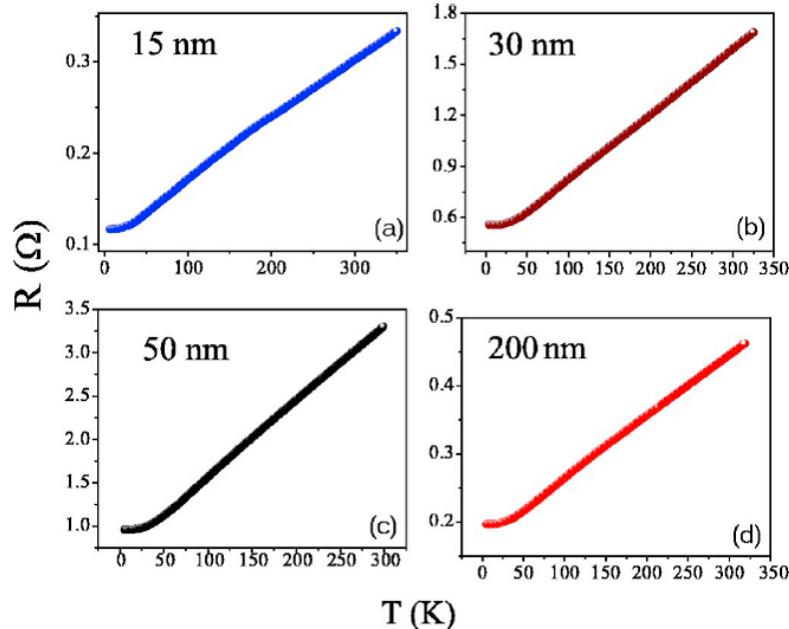


FIG. IV.18 – Evolution des résistances en fonction de la température pour des nanofils de cuivre de $6\mu\text{m}$ de long et de diamètres variables [18].

Ces courbes sont parfaitement en accord avec la loi de Bloch-Grüneisen, même pour les nanofils de 15 nm de diamètre. Dans la partie basse température, si le nanofils est désordonné (ce n'est pas le cas dans cet article), la résistivité, plutôt que de donner une valeur résiduelle constante peut remonter à cause des effets de localisation [19].

Nous allons maintenant montrer les résultats obtenus pour des nanofils de silicium dégénérés, de type N et P (10^{20} cm^{-3}).

IV.6.2 Résultats

Dans un premier temps, les mesures ont été faites jusqu'à l'azote liquide dans le bâti présenté dans le chapitre 2 (figure II.26, page 74). Ensuite, les échantillons ont été mesurés entre 80K et 4K par Renaud Leturcq à l'ETH Zürich.

La figure IV.19 présente l'évolution de la résistance d'un nanofil de 50 nm de large pour 1400 nm de long, de type N⁴.

⁴Pour faire correspondre les deux courbes à 80K, un décalage des résistances mesurées de 325K à 80K de $1.5 \text{ k}\Omega$ a été effectué.

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

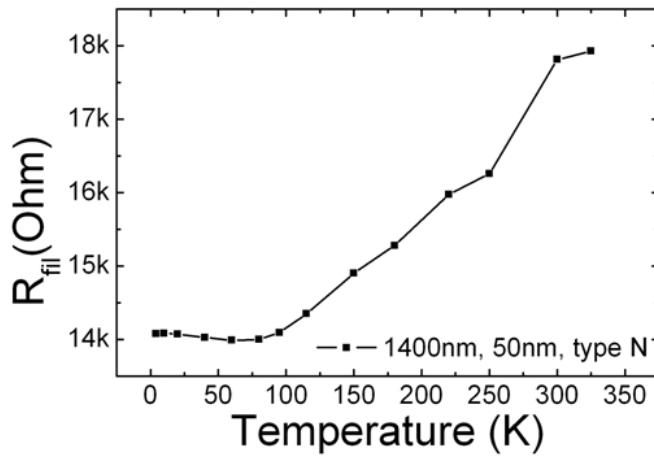


FIG. IV.19 – Evolution de la résistance en fonction de la température pour un nanofil de 50 nm de large et de 1400 nm de long, de type N.

Comme nous pouvons le voir, la courbe ressemble fortement à la caractéristique d'un nanofil métallique. A haute température (jusque 80K), la résistance diminue quand T diminue (mais pas tout à fait linéairement comme nous le verrons par la suite), puis à basse température ($< 80\text{K}$), la résistance montre un palier.

Nous avons donc deux régimes distincts que nous allons maintenant détailler.

IV.6.2.1 De 325K à 80K

La figure IV.20 montre la variation des résistances avec la température (de 325K à 80K) pour des nanofils de type P et N de longueur 1400 nm et de largeurs variables. Les parties (a) et (b) présentent l'ensemble des nanofils, et les parties (c) et (d) sont un zoom sur les fils de 50 nm de large.

La résistance se comporte en $\frac{A}{T^{-3/2}} + B$. Comme nous l'avons vu précédemment, dans les matériaux métalliques, l'effet des interactions électrons-phonons est le processus majeur (comparé aux interactions coulombiennes) expliquant la diminution de la résistivité à haute température. Dans le cas d'un semi-conducteur comme le silicium, la mobilité due à l'interaction électrons-phonons est proportionnel à $T^{-3/2}$ (voir eq. IV.13), et donc la résistivité à $1/T^{-3/2}$ (voir eq. IV.10). Ainsi, nous montrons que le principal effet avec la température dans les nanofils de silicium dégénérés est dû aux interactions électrons-phonons. De plus, nous pouvons tracer le coefficient A en fonction du rapport surface sur volume (voir figure IV.21).

Nous pouvons constater que pour le type P, ainsi que pour le type N jusqu'à une largeur de 20 nm, la variation de ce coefficient est parfaitement linéaire avec le rapport surface sur volume. Ceci montre qu'il y a un effet prépondérant de la surface.

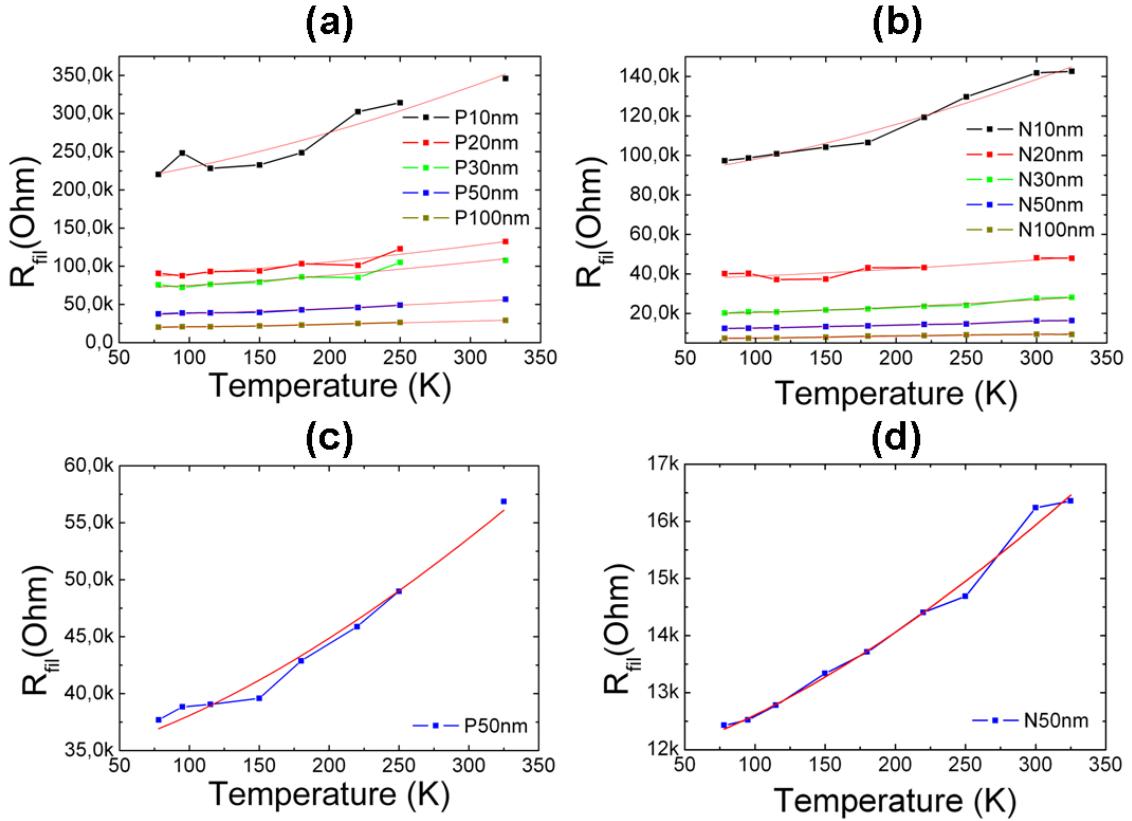


FIG. IV.20 – Evolution des résistances en fonction de la température pour des nano-fils de 1400 nm de long et de largeurs variables. Les lignes rouges sont les ajustements en $A/T^{-3/2} + B$. (a) et (c) : type P. (b) et (d) : type N.

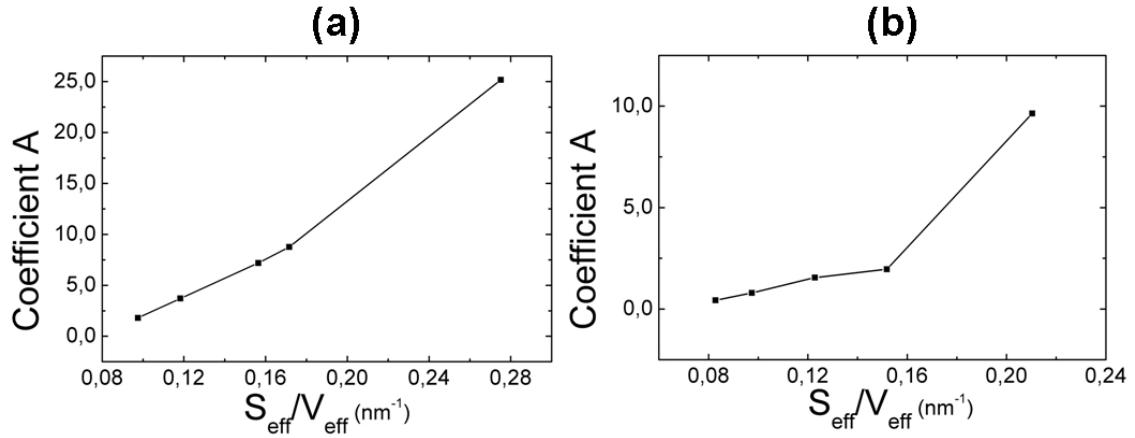


FIG. IV.21 – Valeur du coefficient A de la courbe ajustée en fonction du rapport Surface sur Volume. (a) Type P. (b) Type N.

Dans le régime de plus basse température (en-dessous de 80K), le comportement est complètement différent.

IV.6.2.2 De 80K à 4K

La figure IV.22 présente l'évolution des résistances en fonction de la température (de 80K à 4K) pour différents nanofils de type P et N.

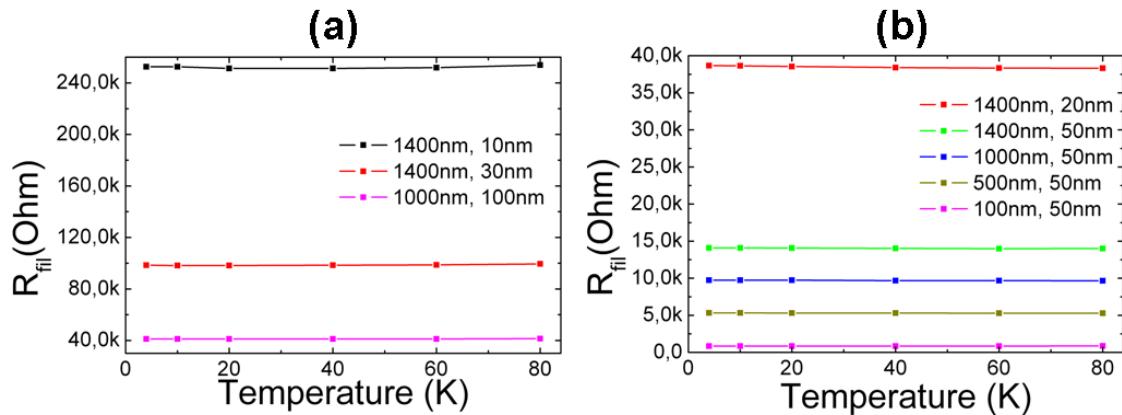


FIG. IV.22 – Evolution des résistances en fonction de la température pour différents nanofils de type P (a) et N (b).

Les caractéristiques sont celles attendues pour des nanofils métalliques. En effet, sur toute la gamme de température, la résistance est constante. Sur certains fils (10 nm, 1400nm, type P par exemple), nous pouvons observer une très légère remontée de la résistance, montrant alors peut-être le début d'un régime de localisation. Quoi qu'il en soit, les variations sont trop faibles pour pouvoir conclure et mesurer une énergie d'activation.

Il faudrait faire des mesures à des températures encore plus basses pour voir un effet significatif.

IV.7 Conclusion

Ce chapitre nous a montré que le rapport surface sur volume étant élevé pour les nanofils, les défauts d'interface jouent un rôle prépondérant dans la conduction électrique.

Après avoir vu quelle était la signification réelle du dopage dans les nanofils en termes de nombre de dopants par section et de distance entre dopants, nous avons montré qu'avec les différentes structures fabriquées, nous pouvions obtenir les résistances intrinsèques des nanofils. Les courbes de résistances en fonction de la longueur (ou également de l'inverse de la largeur corrigée) sont alors linéaires, indiquant que la loi d'ohm ($R = \frac{\rho L}{S}$) est encore valide à cette échelle. Cependant, les valeurs de résistances mesurées sont supérieures aux valeurs théoriques attendues au vue des dimensions des nanofils et de leur résistivité. Cette différence est attribuée aux défauts de surface qui induisent une zone déplétée dans les nanofils, réduisant ainsi l'aire effective de conduction.

Avec un modèle simple, et grâce aux mesures sur des nanofils de longueurs et de largeurs variables, nous sommes alors capable de déterminer la densité de défauts

IV.7 Conclusion

de surface ainsi que la résistivité des nanofils. Une valeur de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} est ainsi trouvée pour la densité de défauts de surface, valeur cohérente avec les états de charge à l'interface Si(100)/SiO₂ natif pour un substrat massif [2]. De plus, la résistivité trouvée par ces calculs est en parfait accord avec celle mesurée par des mesures TLM, montrant la validité du modèle. Il est également important de noter que ce modèle est applicable à tous les nanofils (réalisés par VLS par exemple) et peut ainsi permettre de connaître la résistivité des nanofils par de simples mesures I(V).

Nous avons ensuite essayé de passiver ces défauts de surface par l'hydrogène dans un bâti sous ultravide en mesurant en temps réel pendant l'hydrogénéation le courant dans les nanofils. Cependant, des problèmes liés au claquage de l'oxyde du SOI ne nous ont pas permis de réaliser l'expérience dans de bonnes conditions, et aucune amélioration n'a pu être détectée.

Enfin, des mesures en température de 300K à 4K ont été réalisées et ont montré deux régimes différents. Dans un premier régime (300K à 80K), la résistance des nanofils varie en $1/T^{-3/2}$ due à une variation de la mobilité liée à la diffusion des phonons, effet lié à la surface. Dans un second régime (80K à 4K), la résistance devient constante ou commence à s'accroître légèrement, probablement à cause des phénomènes de localisation.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons différentes applications des nanofils réalisées au cours de cette thèse. Nous montrerons la possibilité de fabriquer un décodeur, un commutateur et un capteur biologique.

CHAPITRE IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE SILICIUM

Bibliographie

- [1] <http://www.srim.org/srim/srim2006.htm>.
- [2] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien. Wet-chemical passivation of si(111)- and si(100)-substrates. *Materials Science and Engineering B*, 73 :178, 2000.
- [3] T. Vo, A.J. Williamson, and G. Galli. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires. *Physical Review B*, 74 :045116, 2006.
- [4] M. Diarra, Y.M. Niquet, C. Delerue, and G. Allan. Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires : Importance of dielectric confinement. *Physical Review B*, 75 :045301, 2007.
- [5] K. Seo, S. Sharma, A.A. Yasseri, D.R. Stewart *et al.* Surface charge density of unpassivated and passivated metal-catalyzed silicon nanowires. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 :G69, 2006.
- [6] M.V. Fernández-Serra, C. Adessi, and X. Blase. Conductance, surface traps, and passivation in doped silicon nanowires. *NanoLetters*, 6 :2674, 2006.
- [7] Yi Cui, Zhaojun Zhong, Deli Wang, Wayne U. Wang *et al.* High performance silicon nanowire field effect transistors. *NanoLetters*, 3 :149, 2003.
- [8] A. Saad, O.I. Velichko, Y.P. Shaman, A.V. Mazanik *et al.* Modeling of hydrogen diffusion in silicon crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 253 :118, 2006.
- [9] S. Darwiche, M. Nikravesh, D. Morvan, J. Amouroux *et al.* Effects of hydrogen plasma on passivation and generation of defects in multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 :195, 2007.
- [10] T.I. Kamins and Marcoux. Hydrogenation of transistors fabricated in polycrystalline-silicon films. *IEEE Electron Device Letters*, 1 :159, 1980.
- [11] I-W. Wu, T-Y. Huang, W.B. Jackson, A.G. Lewis *et al.* Passivation kinetics of two types of defects in polysilicon TFT by plasma hydrogenation. *IEEE Electron Device Letters*, 12 :181, 1991.
- [12] J.W. Lyding, G.C. Abeln, T.C. Shen, C. Wang *et al.* Nanometer scale patterning and oxidation of silicon surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 12 :3735, 1994.
- [13] Y. Wei, L. Li, and I.S.T. Tsong. Etching of si(111)-(7x7) and si(100)(2x1) surfaces by atomic hydrogen. *Applied Physics Letters*, 66 :1818, 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [14] C. Syrykh, J.P. Nys, B. Legrand, and D. Stiévenard. Nanoscale desorption of h-passivated si(100)-2x1 surfaces using an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Journal of Applied Physics*, 85 :3887, 1999.
- [15] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 1981.
- [16] P.F. Newman and D.F. Holcomb. Metal-insulator transition in Si :As. *Physical Review B*, 28 :638, 1983.
- [17] J. Wagner and J.A. del Alamo. Band-gap narrowing in heavily doped silicon : a comparison of optical and electrical data. *Journal of Applied Physics*, 63 :425, 1987.
- [18] A. Bid, A. Bora, and A.K. Raychaudhuri. Temperature dependence of resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm : applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Physical Review B*, 74 :035426, 2006.
- [19] W.D. Williams and N. Giordano. Experimental study of localization and electron-electron interaction effects in thin Au wires. *Physical Review B*, 33 :8146, 1986.

Chapitre V

Applications des nanofils et perspectives

Sommaire

V.1	Introduction	150
V.2	Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur	150
V.2.1	Réalisation de décodeurs avec des nanofils synthétisés par bottom-up (état de l'art)	150
V.2.1.1	Modification chimique des croisements	151
V.2.1.2	Modification du dopage en cours de croissance	152
V.2.2	Utilisation d'un plasma O ₂ local	153
V.2.3	Utilisation d'une gravure locale	156
V.2.4	Perspectives	160
V.3	Mesures sur des croix : possibilité de réalisation d'un commutateur	161
V.3.1	Uniformité du courant dans les structures en croix	161
V.3.2	Effets des grilles latérales	162
V.3.3	Commutateur de courant	163
V.4	Détection biologique à partir de mesures électriques	165
V.4.1	Contexte de l'étude	165
V.4.2	Description du protocole utilisé	166
V.4.3	Résultats obtenus	169
V.4.4	Perspectives	171
V.5	Conclusion	172
	Bibliographie	175

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux applications des nanofils de silicium. Trois applications testées seront décrites : la modulation de la bande de conduction des nanofils pour la fabrication d'un décodeur, les structures en forme de croix pour la réalisation d'un commutateur de courant, et des nanofils modifiés permettant la détection de molécules biologiques.

La réalisation d'un décodeur nécessite de pouvoir sélectionner des sorties de façon indépendante, en fonction des valeurs sur les entrées. Pour cela, nous avons étudié deux méthodes pour moduler le potentiel dans la bande de conduction des nanofils (formation d'une barrière de potentiel locale). De cette façon, une grille (qui servira d'entrée) déposée au-dessus de cette barrière permettra d'agir sur la conduction du nanofil, alors qu'une grille déposée à côté de cette barrière n'agira pas sur le courant dans le nanofil (car le nanofil est dopé à 10^{20} cm^{-3}), ce qui permettra en fonction de la grille d'entrée utilisée d'avoir ou non une modulation du courant dans le nanofil. La réalisation d'un décodeur sera alors discutée.

Des mesures sur des croix seront ensuite décrites. Des grilles latérales ayant été déposées, nous montrerons l'effet que ces grilles peuvent avoir sur les nanofils dégénérés. En fonction de la largeur des nanofils, nous montrerons que l'effet est de plus en plus important au fur et à mesure que les largeurs diminuent. Nous pouvons alors, dans les fils les plus petits, orienter le courant dans la branche souhaitée, réalisant ainsi un commutateur de courant.

Enfin, le rapport surface sur volume étant important dans les nanofils, ceux-ci ont une grande sensibilité vis à vis de leur environnement, permettant d'en faire de très bons capteurs. Des nanofils ont alors été modifiés pour permettre la détection d'une molécule biologique (l'ovalbumine) par des mesures électriques. Le protocole utilisé ainsi que les résultats seront décrits.

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

Avant de décrire les expériences menées au cours de cette thèse pour moduler la bande de conduction des nanofils, nous allons revenir sur deux publications [1, 2], déjà présentées dans le premier chapitre, qui montre la faisabilité de décodeurs à partir de nanofils de silicium synthétisés par VLS, et les décrire plus en détails.

V.2.1 Réalisation de décodeurs avec des nanofils synthétisés par bottom-up (état de l'art)

Ces deux articles ont été publiés par le groupe de Lieber (Harvard). Deux méthodes différentes ont été utilisées pour obtenir des décodeurs : soit une modification chimique des croisements, soit une modification du dopage au cours de la synthèse des nanofils. Chacune des méthodes présente ses avantages et ses inconvénients.

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

V.2.1.1 Modification chimique des croisements

En 2003, ils ont réalisé des décodeurs 2x2 et 4x4 avec des nanofils de Si/SiO₂ [1]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les défauts de surface vont jouer un rôle clé dans la conduction au sein des nanofils. Leur idée a alors été de modifier chimiquement certains croisements de nanofils pour passiver les défauts de surface et obtenir ainsi des effets sur la tension de seuil.

Les nanofils sont d'abord synthétisés par VLS [3] et déposés ensuite par voie micro-fluidique [4] pour obtenir des structures crossbar. L'un des nanofils croisés servira comme canal actif d'un transistor et l'autre servira de grille de commande, les deux nanofils étant séparés par les couches d'oxyde entourant les nanofils. Ensuite, certaines jonctions sont modifiées en ouvrant localement une résine par lithographie électronique, puis un traitement dans une solution molaire de chlorure de tétra-éthyle-ammonium (TEA) pendant au moins 10 minutes est effectué. Ce traitement a pour effet de fortement décaler la tension de seuil, effet qui est attribué à la passivation des défauts de surface [5]. La figure V.1 présente la conductance mesurée en fonction de la tension de grille avant (en bleu) et après (en rouge) traitement.

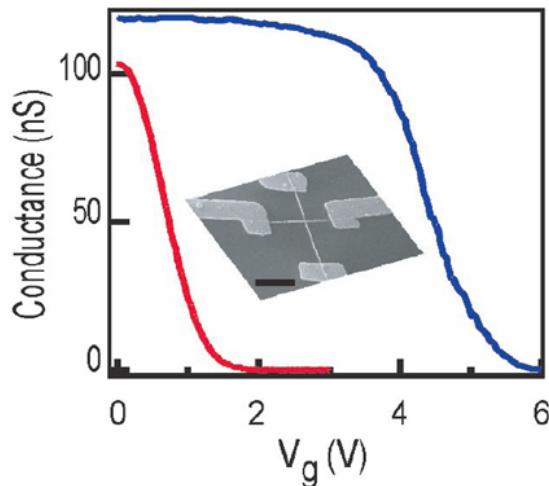


FIG. V.1 – Conductance en fonction de la tension de grille pour des nanofils croisés, avant (en bleu) et après (en rouge) traitement au TEA. Echelle de l'image MEB : 1 μm [1]

La tension de seuil est donc décalée de ~ 5 V à ~ 1.5 V. En appliquant alors une tension de 2.5 V (*i.e.* entre les deux valeurs seuil) sur les nanofils servant de grilles, le nanofil perpendiculaire deviendra non passant s'il y a eu une modification chimique au croisement, et il restera passant si aucun traitement n'a été effectué. Les sorties sont alors sélectionnées de façon indépendante, en fonction des croisements où les modifications chimiques ont été faites. Sur la figure V.2, nous pouvons voir le schéma d'un décodeur 4x4 avec une modification chimique sur les croisements de la diagonale, une image MEB de la structure réalisée, et les chronogrammes d'entrées/sorties associés.

L'avantage de cette méthode est qu'il est possible d'utiliser un grand nombre

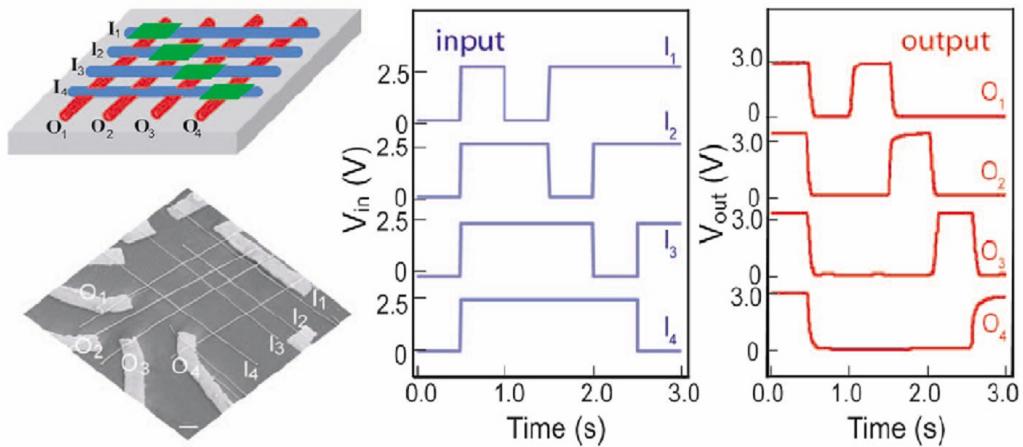


FIG. V.2 – Schéma, image MEB et chronogrammes d'un décodeur 4x4 réalisé par modification chimique des croisements de la diagonale. Echelle de l'image MEB : 1 μm [1]

de nanofils en parallèle. En revanche, la modification chimique effectuée n'est pas stable (~ 1 semaine). De ce fait, cette solution n'est pas fiable sur le long terme, contrairement à la deuxième méthode développée.

V.2.1.2 Modification du dopage en cours de croissance

En 2005, ils ont réalisé un système crossbar 2x2 en utilisant des nanofils avec une modulation de dopage axiale [2]. Au cours de la croissance, le dopage des nanofils est alterné, donnant des fils de type n⁺-n-n⁺. Des grilles métalliques supérieures en or sont ensuite déposées. Ainsi, si la grille se trouve sur une section de type n⁺, l'effet de celle-ci sur le courant sera très faible, alors que si elle est sur une section de type n, l'effet de grille sera important (voir figure V.3a).

En utilisant alors deux nanofils et deux grilles métalliques perpendiculaires, l'effet des grilles ne sera pas le même pour les deux nanofils, selon le type de section située sous les grilles, et le courant dans les nanofils peut être commandé séparément, comme le montre la figure V.3b.

Cette méthode présente l'avantage d'être stable, puisque le codage est donné par les propriétés intrinsèques des nanofils. Cependant, si un grand nombre de fils est utilisé, le codage se fera de manière aléatoire, dépendant de la position des sections les unes par rapport aux autres et par rapport aux grilles.

Avec des nanofils fabriqués par une approche top-down (lithographie électronique et gravure), la disposition des nanofils est totalement maîtrisée et si nous pouvons modifier localement la bande de conduction, nous pourrons alors élaborer un décodeur fiable et reproductible. Nous avons donc essayé de réaliser une modulation de la bande de conduction au sein des nanofils, de deux manières différentes.

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

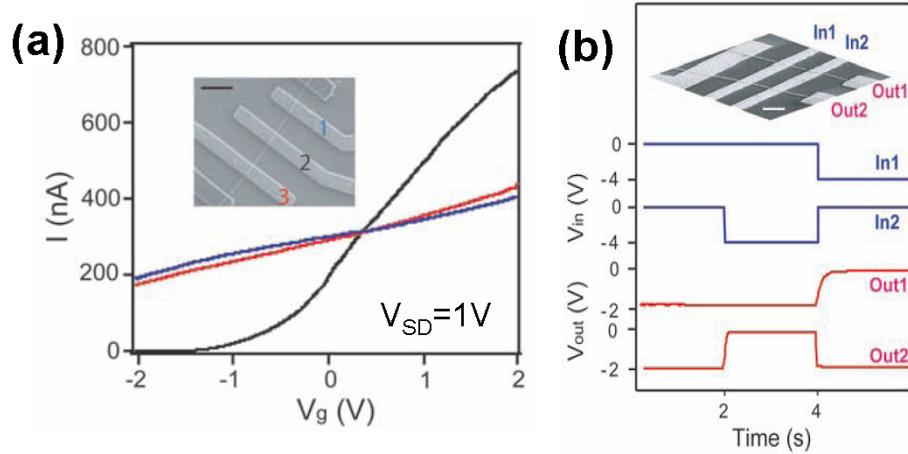


FIG. V.3 – (a) Courant en fonction des tensions de grille sur un nanofil de type n^+-n-n^+ où chaque grille se situe sur l'une des portions (*i.e.* les grilles 1 et 3 se situent sur une zone n^+ , et la grille 2 sur la zone n). (b) Image MEB et chronogrammes d'un décodeur 2x2 réalisé par modulation de dopage. Echelle des images MEB : 1 μm [2]

V.2.2 Utilisation d'un plasma O_2 local

Au cours des différentes expériences menées durant cette thèse, nous nous sommes rendus compte que l'utilisation d'un plasma O_2 avait un effet important sur la conduction dans les nanofils. Ceci est illustré sur la figure V.4 qui montre, pour des nanofils de type P de longueur 1400 nm et de largeurs 30 et 100 nm, l'évolution du courant avant et après le plasma O_2 .

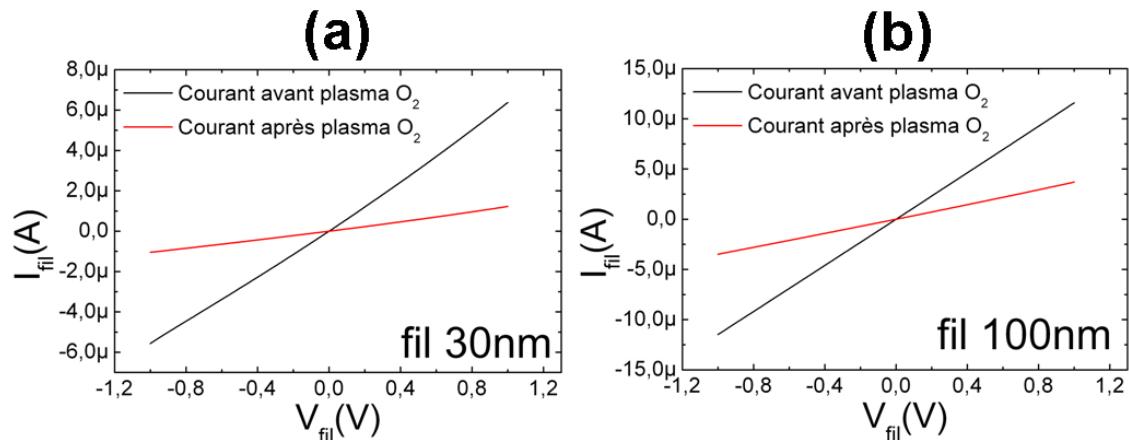


FIG. V.4 – Mesures du courant avant et après plasma O_2 sur l'ensemble de l'échantillon pour des fils de 1400 nm de longueur, de type P. (a) Fil de 30 nm de large. (b) Fil de 100 nm de large.

Des réductions du courant (pour une tension donnée) d'un facteur 3 pour le fil de 100 nm et d'un facteur 5 pour celui de 30 nm ont été mesurées. Nous supposons alors que le plasma O_2 a pour effet de passiver une partie des dopants, rendant de ce fait la conduction plus faible. Des mesures TLM faites sur des échantillons ayant

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

subi un traitement au plasma O₂ semble confirmer cette hypothèse. En effet, des résistances carrées de $2.9 \pm 0.1 \text{ k}\Omega/\square$ pour le type P et de $2.8 \pm 0.1 \text{ k}\Omega/\square$ pour le type N ont été trouvées, ce qui donne une résistivité équivalente pour une couche de 17 nm d'épaisseur de $0.00495 \Omega.\text{cm}$ et de $0.00491 \Omega.\text{cm}$ respectivement. Le dopage résultant est alors de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour le type P et de 10^{19} cm^{-3} pour le type N, au lieu des 10^{20} cm^{-3} de départ.

L'idée a donc été de réaliser une ouverture locale sur les nanofils par lithographie électronique, et d'effectuer un plasma O₂ permettant de modifier localement le niveau de dopage en passant d'un niveau n⁺⁺ à un niveau n⁺, et de former ainsi une barrière dans la bande de conduction. Ceci est illustré sur la figure V.5.

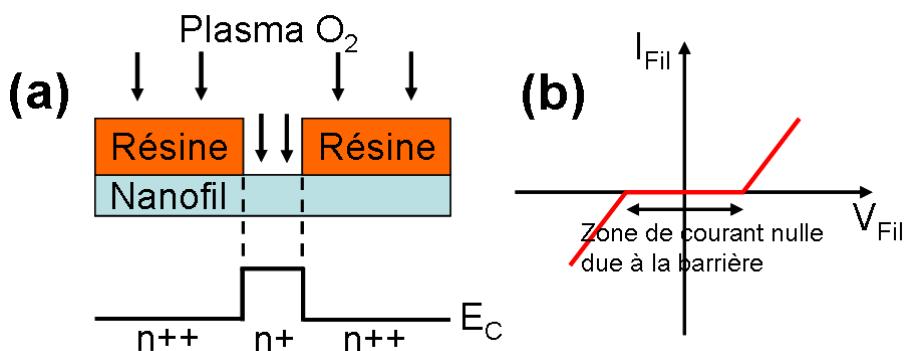


FIG. V.5 – (a) Schéma représentant l'effet attendu du plasma O₂ sur la bande de conduction du nanofil. (b) Courbe I(V) attendue.

La courbe I(V) attendue pour le nanofil est présentée en figure V.5b et ne sera donc plus linéaire, mais une zone de courant nulle sera présente due à la barrière de potentiel.

Nous avons donc réalisé des ouvertures locales (50 nm de large) au-dessus des nanofils et effectué un plasma O₂ de 20 secondes (débit : 20 sccm, puissance : 150 W, pression : 100 mT). La figure V.6 montre deux exemples de mesures de courant avant et après ce plasma sur des nanofils de type P de 10 nm de large.

Comme nous pouvons le constater, la caractéristique est parfaitement linéaire avant plasma et devient fortement non linéaire après plasma, ce qui était attendu. Afin de compléter le composant, nous avons alors déposé 30 nm de SiO₂ à 300°C par PECVD, puis nous avons déposé deux grilles, l'une au-dessus de l'endroit où le plasma O₂ avait été effectué, et l'autre à côté (la largeur des grilles mesure 100 nm). Ainsi, la première grille devrait avoir un effet sur la conduction dans le nanofil, alors que la deuxième ne changera presque rien.

Des mesures ont alors été refaites sur les nanofils, sans utiliser les grilles dans un premier temps. La figure V.7 présente les mesures pour les mêmes nanofils que ceux présentés à la figure V.6.

Le résultat est que l'effet obtenu par le plasma O₂ a disparu, et le courant est quasiment revenu au même niveau que le courant de départ. Cela signifie donc que l'effet dû au plasma n'est pas stable. Ceci est peut-être dû au chauffage à 300°C utilisé pour le dépôt d'oxyde ou à l'effet du bombardement électronique reçu lors de

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

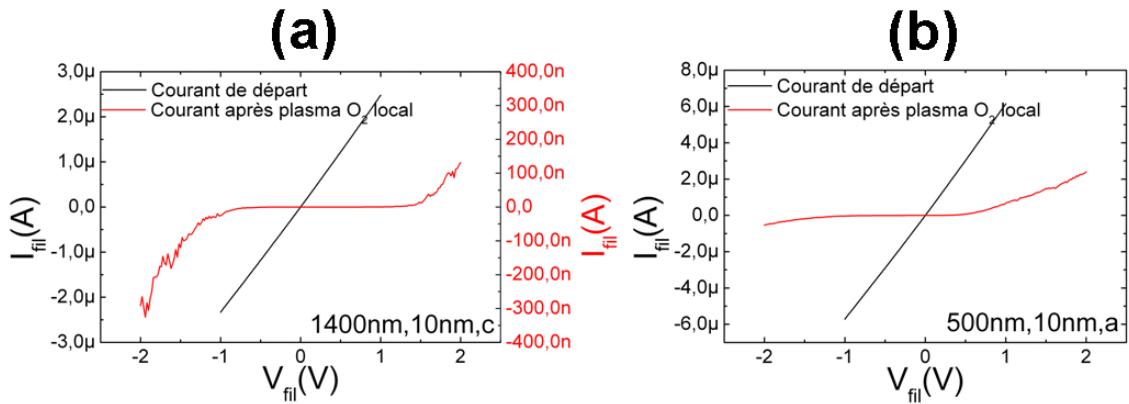


FIG. V.6 – Mesures du courant avant et après plasma O₂ local sur des nanofils de 10 nm de large de type P. (a) Fil de longueur 1400 nm (structure de type C). (b) Fil de longueur 500 nm (structure de type A).

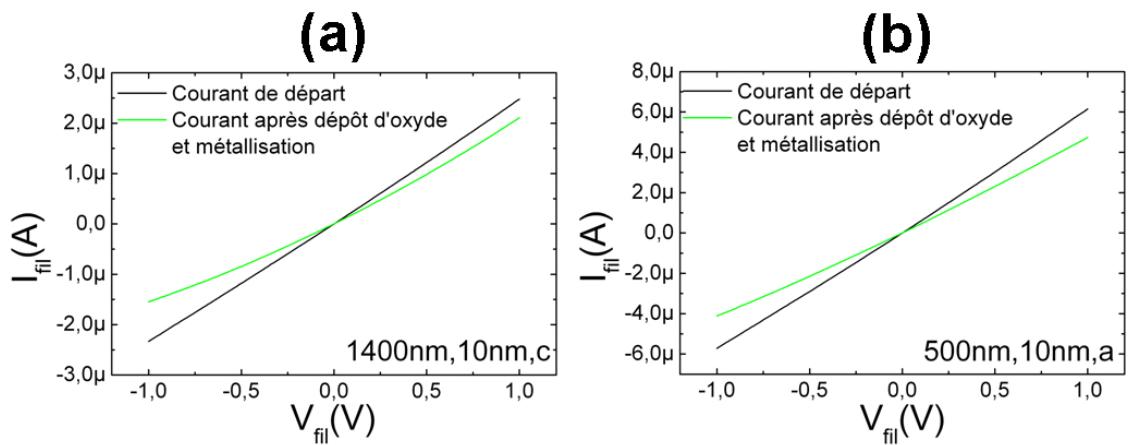


FIG. V.7 – Mesures du courant de départ et du courant obtenu après dépôt d'oxyde et métallisation sur des nanofils de 10 nm de large de type P. (a) Fil de longueur 1400 nm (structure de type C). (b) Fil de longueur 500 nm (structure de type A).

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

la lithographie des grilles. De ce fait, si l'on voulait poursuivre dans cette voie, une étude plus détaillée sur la stabilité de l'effet dû au plasma O₂ devrait être faite.

La deuxième méthode que nous avions envisagée pour moduler la bande de conduction était de réaliser une gravure locale des nanofils que nous allons détailler maintenant.

V.2.3 Utilisation d'une gravure locale

Dans les nanofils de silicium, un effet de confinement et donc une augmentation de la bande interdite est prévue lorsque le diamètre devient inférieur à 5 nm [6]. Ainsi, en gravant localement le nanofil pour obtenir une épaisseur de 5 nm ou moins, une augmentation de la bande interdite va apparaître localement, ayant pour effet la formation d'une barrière de potentiel dans la bande de conduction du nanofil, de la même façon que pour une modulation de dopage. La gravure réalisée est décrite dans le chapitre 3 au paragraphe III.4.7 page 111 et consiste en un plasma O₂ de 5 secondes, pour enlever complètement la résine dans l'ouverture, suivi d'une gravure au CHF₃/CF₄ pendant 35 secondes. Ce temps d'attaque correspond à une gravure de 12 nm. Partant d'une épaisseur de 17 nm, on s'attend donc à une épaisseur finale de 5 nm.

Le reste de résine est ensuite enlevé à l'acétone, puis des mesures ont été effectuées et sont présentées sur la figure V.8 (courbes en pointillées) pour deux exemples de nanofils, de type N et P. Nous constatons alors que la caractéristique I(V) présente bien un plateau de courant nul, comme nous l'attendions.

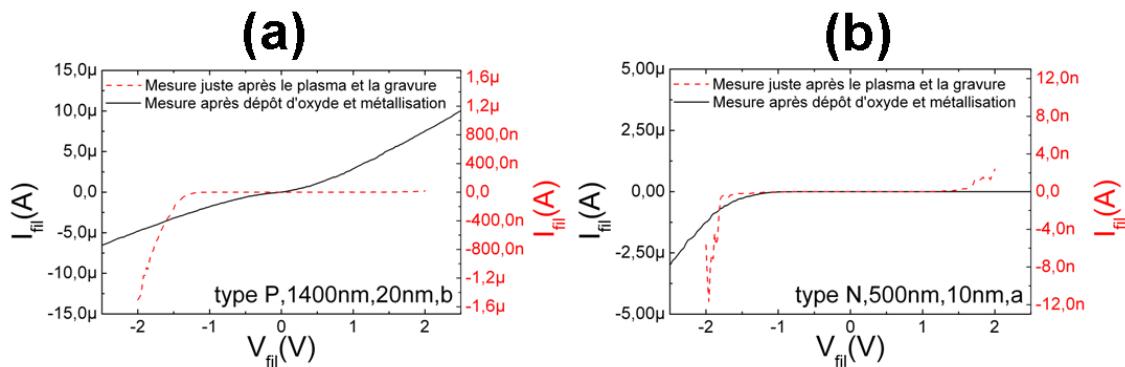


FIG. V.8 – Mesures du courant obtenu juste après le plasma et la gravure, et du courant obtenu après dépôt d'oxyde et métallisation (les échelles ne sont pas les mêmes). (a) Fil de type P, de 1400 nm de long pour 20 nm de large (structure de type B). (b) Fil de type N, de 500 nm de long pour 10 nm de large (structure de type A).

Ensuite, de la même façon que précédemment, un oxyde de 30 nm est déposé ainsi que les grilles métalliques. Des mesures sans utiliser les grilles ont été refaites (courbes en trait plein sur la figure V.8), et nous pouvons observer à nouveau une différence entre les caractéristiques juste après le plasma et la gravure (courbes en pointillés) et celles après l'ensemble du procédé. Ceci indique que les cinq secondes

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

de plasma ont eu un effet sur la conduction dans les nanofils, de la même façon que lors du plasma O₂ de 20 secondes (*i.e.* le courant diminue fortement). Cependant, même si le courant a ré-augmenté, un plateau plus ou moins grand est toujours présent sur les mesures finales, montrant effectivement la présence d'une barrière de potentiel au sein du nanofil due à la gravure locale.

Cette barrière étant présente, nous avons par la suite réalisé des mesures en fonction des grilles situées au-dessus du nanofil. Un schéma présentant l'architecture du dispositif avec la localisation de la gravure et des grilles supérieures, ainsi que les notations utilisées par la suite pour les mesures, est donné sur la figure V.9.

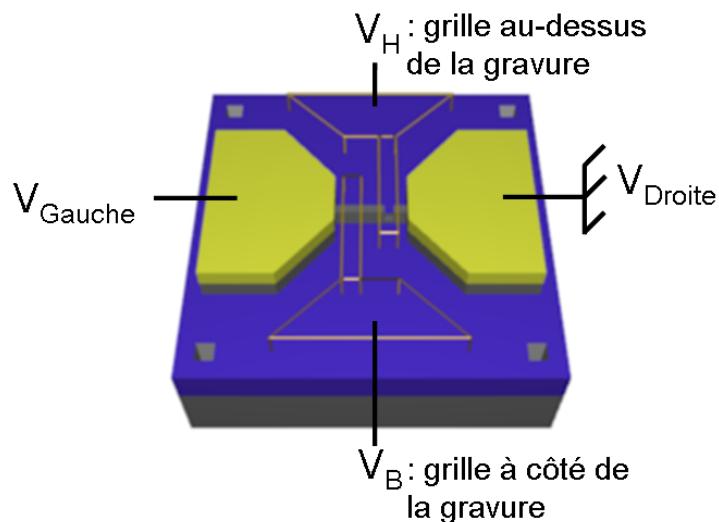


FIG. V.9 – Schéma montrant l'emplacement de la gravure locale, et des grilles supérieures et donnant les notations utilisées pour les mesures.

Deux types de mesures sont effectuées : soit les tensions de grille sont fixées et nous faisons varier la tension aux bornes du fil (*c'est-à-dire* V_{Gauche} , V_{Droite} étant à la masse), soit la tension aux bornes du fil est fixée et nous faisons varier séparément les tensions de grille (l'autre grille est laissée à la masse). La figure V.10 présente ces deux types de courbes pour un fil de type P, de longueur 1400 nm et de largeur 20 nm.

Sur le premier type de courbe (V.10a), nous pouvons voir que la mesure sans tension de grille (courbe noire) présente une légère inflection autour de 0V. Nous remarquons également que l'application d'une polarisation sur la grille du bas a un effet négligeable sur la mesure (courbes verte et violette), montrant que cette grille n'a pas d'effet sur le courant puisqu'elle est située à côté de la gravure formant la barrière de potentiel. En revanche, la grille du haut, située au-dessus de la gravure, a un effet important sur le courant : en appliquant -5V sur la grille (courbe rouge), la caractéristique devient complètement linéaire, et en y appliquant 5V (courbe bleue), une zone de courant nulle sur près de 4V est obtenue. Ceci nous montre bien que cette grille nous permet de faire varier la hauteur de barrière et que pour une valeur de -5V, la hauteur est nulle.

Le deuxième type de mesure effectuée (V.10b) nous montre bien la différence de comportement obtenu pour les deux grilles. Pour une polarisation de 1V aux bornes

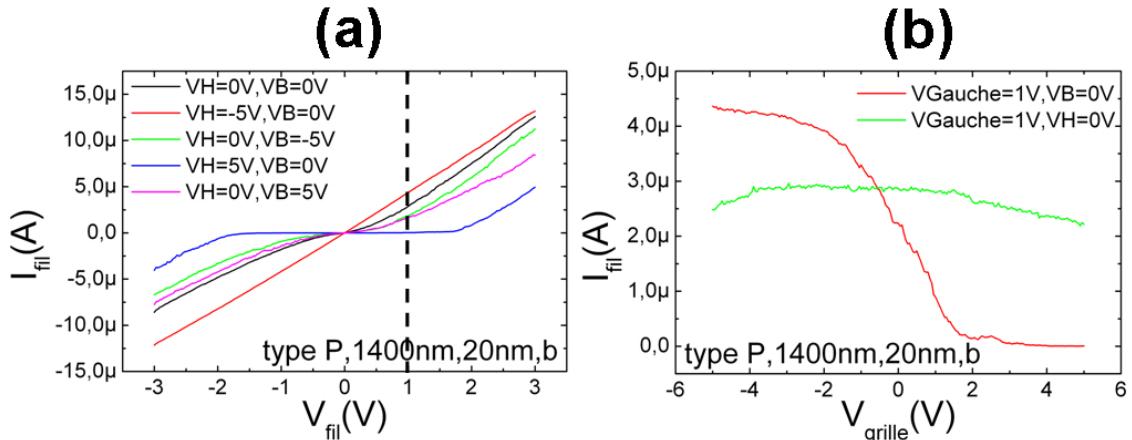


FIG. V.10 – Mesures du courant pour un fil de type P (longueur : 1400 nm, largeur : 20 nm, structure de type B). (a) Courbes de courant en fonction de la tension sur le fil, pour des valeurs de grilles fixées. (b) Courbes de courant en fonction des deux tensions de grille pour une tension aux bornes du fil fixée à 1V.

du fil, en faisant varier la tension de la grille du haut de -5V à 5V, le courant dans le nanofil passe de $4.3 \mu\text{A}$ à 3nA , soit un rapport I_{ON}/I_{OFF} de ~ 1430 . En revanche, la même mesure pour la grille du bas ne montre pas d'évolution du courant, celui-ci reste compris entre 2.2 et $2.9 \mu\text{A}$. Ce résultat est identique à celui présenté à la figure V.3a avec un nanofil dont le dopage varie le long du fil.

Une autre mesure, effectuée sur un nanofil de type P de 500 nm de long et 10 nm de large, est présentée à la figure V.11. Comme le nanofil est plus court, les grilles sont plus rapprochées : l'espace entre les grilles est de 150 nm, contre 550 nm pour l'exemple précédent. Nous pouvons constater que même à cette distance, les deux grilles jouent chacune leur rôle, la grille du bas n'ayant quasiment pas d'effet sur le courant dans le nanofil ($\sim 100 \text{nA}$ quelle que soit la polarisation de la grille). La grille du haut, en revanche, fait varier le courant de $4 \mu\text{A}$ à 1pA (valeur limitée par l'appareil) pour des tensions de grille allant de -5V à 5V. Le courant ne sature pas encore à -5V, mais nous pouvons dire que le rapport I_{ON}/I_{OFF} est supérieur à 4×10^6 .

Enfin, des mesures sur le type N ont donné des résultats similaires. La figure V.12 présente le même type de courbes que pour la figure V.11. La tension de grille nécessaire pour abaisser la barrière est maintenant positive, et nous pouvons constater le même comportement que pour le type P, à savoir que la grille du bas n'a aucun effet sur le courant ($\sim 3 \text{nA}$ quelle que soit la tension de grille), alors que celle du haut permet de modifier la hauteur de la barrière de potentiel, et donc le courant. Celui-ci passe de 90nA à 20pA (pour une polarisation de grille allant de (5V à -5V)). Le courant ne saturant pas à 5V, nous pouvons dire que le rapport I_{ON}/I_{OFF} est cette fois supérieur à 4500.

Le tableau V.1 donne un récapitulatif des valeurs de courant mesurées en fonction de la grille positionnée au-dessus de la gravure locale.

V.2 Modulation de la bande de conduction des nanofils : possibilité de réalisation d'un décodeur

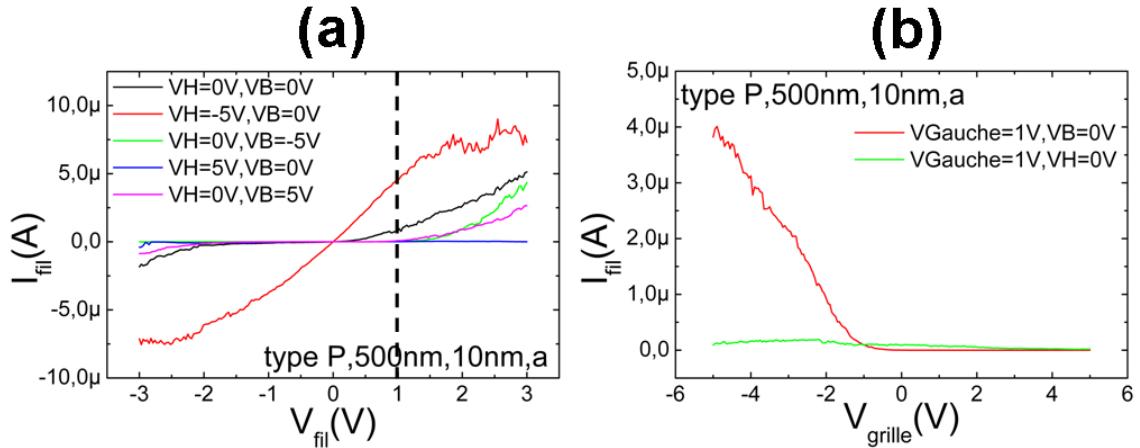


FIG. V.11 – Mesures du courant pour un fil de type P (longueur : 500 nm, largeur : 10 nm, structure de type A). (a) Courbes de courant en fonction de la tension sur le fil, pour des valeurs de grilles fixées. (b) Courbes de courant en fonction des deux tensions de grille pour une tension aux bornes du fil fixée à 1V.

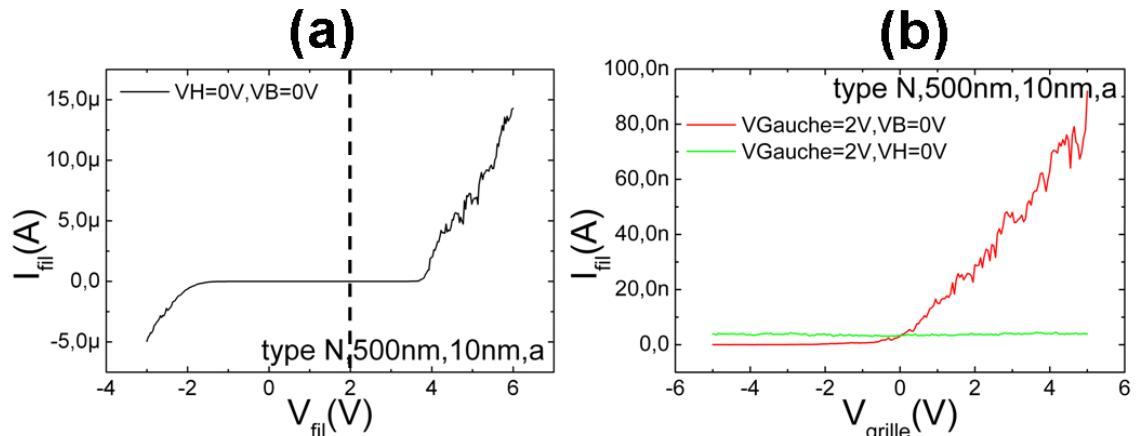


FIG. V.12 – Mesures du courant pour un fil de type N (longueur : 500 nm, largeur : 10 nm, structure de type A). (a) Mesure du courant en fonction de la tension sur le fil sans polarisation sur les grilles. (b) Courbes de courant en fonction des deux tensions de grille pour une tension aux bornes du fil fixée à 2V.

Fil	Courant à -5V	Courant à 5V	rapport I_{ON}/I_{OFF}
1400 nm, 20 nm, type P	$4.3 \mu\text{A}$	3nA	~ 1430
500 nm, 10 nm, type P	$4 \mu\text{A}$	1pA	$> 4 \times 10^6$
500 nm, 10 nm, type N	90nA	20pA	> 4500

TAB. V.1 – Récapitulatif des valeurs de courant et des rapport I_{ON}/I_{OFF} pour les différents fils présentés en fonction de la tension de grille se situant au-dessus de la gravure locale.

V.2.4 Perspectives

Nous avons donc montré ici que nous pouvions créer une barrière de potentiel au sein du nanofil, grâce à un confinement géométrique. Cet état est donc parfaitement stable, puisqu'il est dû à la topographie du nanofil, contrairement à l'effet dû au plasma O₂.

Nous avons donc posé la première pierre pour l'élaboration d'un décodeur. En rajoutant un deuxième fil pour lequel la gravure locale se fera sous l'autre grille, nous pourrons alors sélectionner les sorties en fonction des tensions de grilles. La figure V.13 illustre ce principe pour des nanofils de type N identiques à celui présenté à la figure V.12.

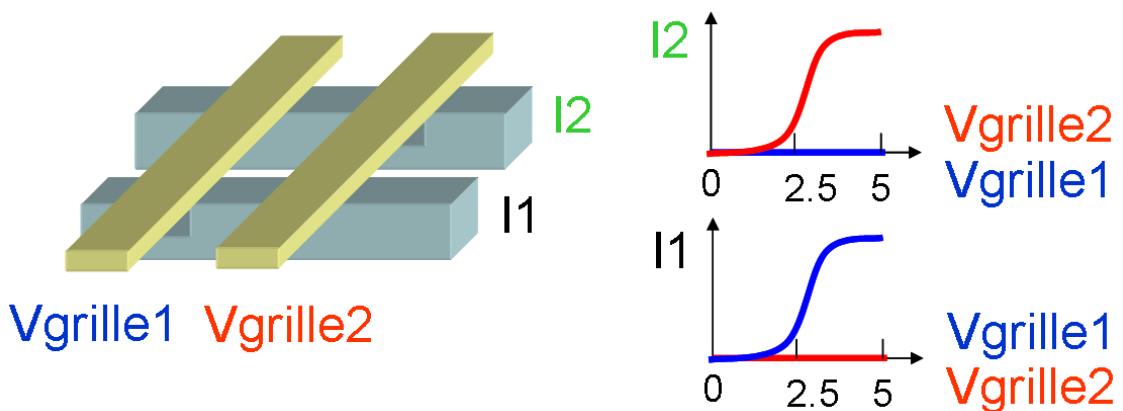


FIG. V.13 – Schéma d'un décodeur 2x2 avec gravure locale sur la diagonale et mesure attendue en fonction des tensions de grille.

L'avantage de la gravure locale est que d'une part, l'effet est stable, et d'autre part, nous pourrons choisir le codage voulu et non pas l'obtenir de manière stochastique. De plus, plusieurs fils pourront être mis en parallèle facilement, et quand ce nombre devient grand, il faut alors $\sim 2.2 \ln(N)$ entrées pour commander N sorties [7]. La figure V.14 présente un schéma pour commander 6 fils grâce à 4 entrées, avec un code double sur chacun des fils, c'est à dire que 2 entrées vont être nécessaires pour commander chaque fil de sortie [1].

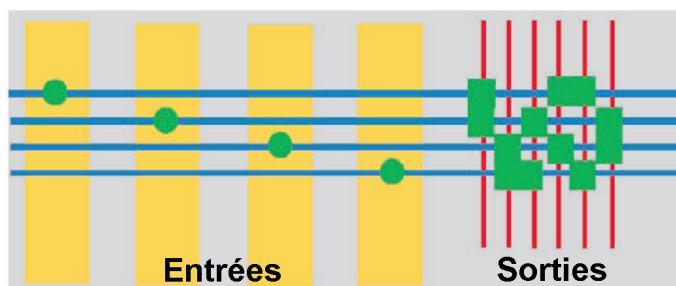


FIG. V.14 – Schéma d'un décodeur 4x6 où 4 entrées vont commander 6 sorties grâce à un code double (en vert) sur chaque fil [1].

V.3 Mesures sur des croix : possibilité de réalisation d'un commutateur

Une autre application en électronique est également réalisable à partir des croix que nous avons réalisées. A l'aide de grilles sur les structures en forme de croix, nous pouvons orienter le courant dans l'une des branches de la croix de façon sélective.

V.3 Mesures sur des croix : possibilité de réalisation d'un commutateur

L'ensemble des mesures dans cette partie a été réalisé sur des échantillons de type P.

V.3.1 Uniformité du courant dans les structures en croix

Pour commencer, nous avons voulu vérifier que le courant était uniforme dans les différentes branches des croix. La figure V.15 présente une image AFM 3D d'une croix de 10 nm de large ainsi que les mesures lorsque le haut, le bas et la droite de la structure sont à la masse et la gauche varie de -1V à 1V, pour des croix de 10 nm et 50 nm de large.

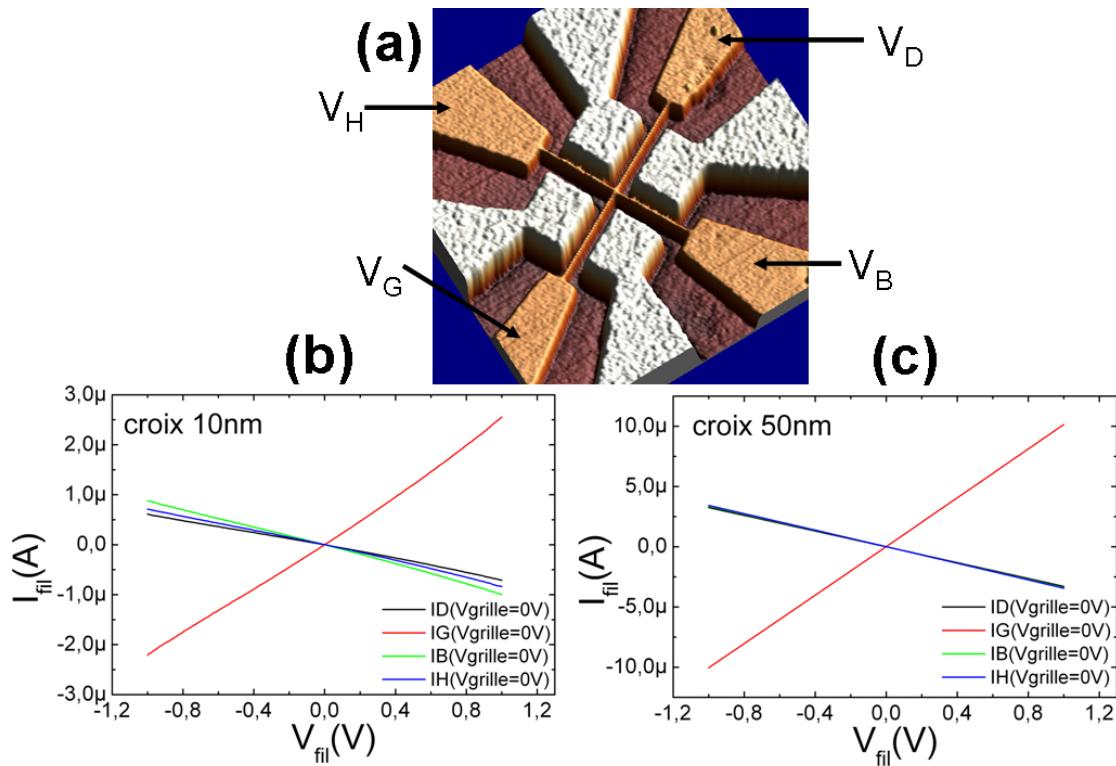


FIG. V.15 – (a)Image AFM 3D d'une croix avec des nanofils de 10 nm de large ainsi que les notations utilisées par la suite. (b) et (c) Mesures sur des structures en croix : (b)Croix de 10 nm de large, (c)Croix de 50 nm de large.

Pour la croix de 50 nm, le courant dans la branche de gauche se divise exactement en 3 dans chacune des autres branches (ce comportement est similaire pour des croix de 100 nm à 30 nm de large). En revanche, pour celle de 10 nm, de légères disparités

entre les courants dans les différentes branches existent. La figure V.16 présente des images MEB des croix de 10 et 50 nm de large (sans les grilles latérales).

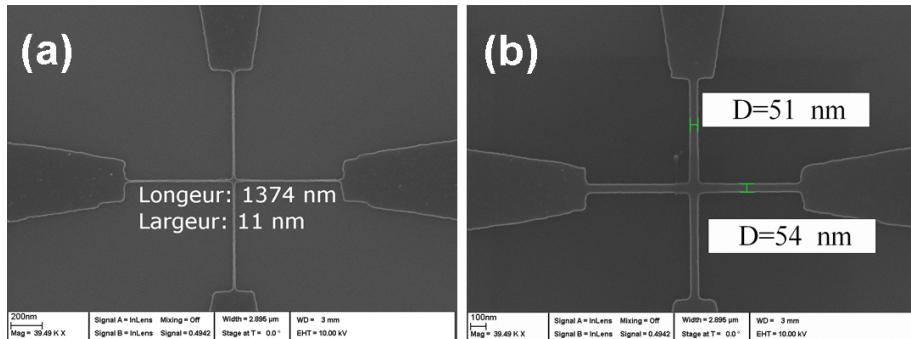


FIG. V.16 – Images MEB montrant des croix de 10 nm de large (a) et 50 nm de large (b).

Au vu des dimensions latérales des fils, cet écart en courant s'explique par le fait que la rugosité de surface va jouer un rôle plus important dans la conduction des fils les plus petits.

V.3.2 Effets des grilles latérales

Afin de pouvoir diriger le courant dans une branche de façon préférentielle, il faut nécessairement utiliser des grilles pour pouvoir pincer les canaux voulus. Nous avons alors utilisé des nanofils de 1400 nm de long possédant deux grilles latérales (voir au chapitre 3, figure III.13, page 94) pour voir l'effet que celles-ci peuvent avoir sur les nanofils. Comme nous nous y attendions, l'effet sur un fil de 100 nm de large est très faible puisque pour des tensions de grilles allant de -3V à 3V le courant varie de 12.2 à 11.6 μ A seulement (pour une polarisation sur le fil à 1V). Il est alors impossible de pincer complètement le canal du nanofil. Il en est de même pour des largeurs jusqu'à 20 nm (dans les mêmes conditions, le courant varie de 6.58 à 3.88 μ A pour le fil de 20 nm). Néanmoins nous pouvons constater que l'effet des grilles est de plus en plus fort au fur et à mesure que la largeur diminue. Pour les nanofils de 10 nm et toujours dans les mêmes conditions, le courant passe de 2.4 μ A à 1 pA (mesure limitée par l'appareil), montrant que le canal peut alors être complètement pincé. La figure V.17 présente ces mesures pour les fils de 10 et 20 nm de large.

Ces mesures nous montrent que pour réussir à orienter le courant dans des structures en croix, il faut soit utiliser des croix de 10 nm de large, soit réaliser un plasma O₂ pour passiver une partie des dopants et avoir un effet de grille plus important (Nous savons que le plasma n'est pas stable thermiquement, mais il permet d'avoir un «dopage plus faible» et stable sur quelques jours au moins ; cela nous permet donc de réaliser facilement un test avec un «dopage plus faible» sans devoir refaire un procédé complet en utilisant un autre substrat moins dopé).

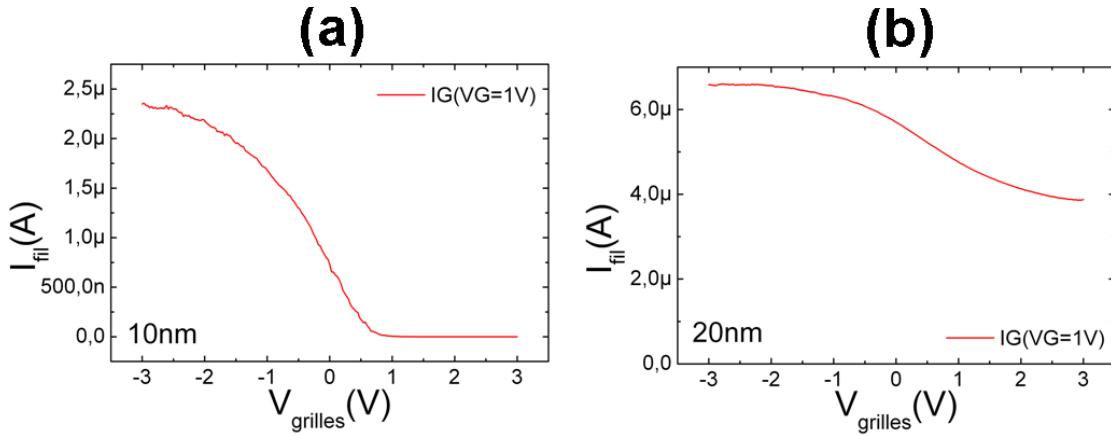


FIG. V.17 – Mesures du courant montrant l'effet dû aux grilles latérales sur un fil de 10 nm de large (a) et 20 nm de large (b).

V.3.3 Commutateur de courant

Nous avons alors réalisé une mesure sur une croix de 10 nm de large, présentée sur la figure V.18.

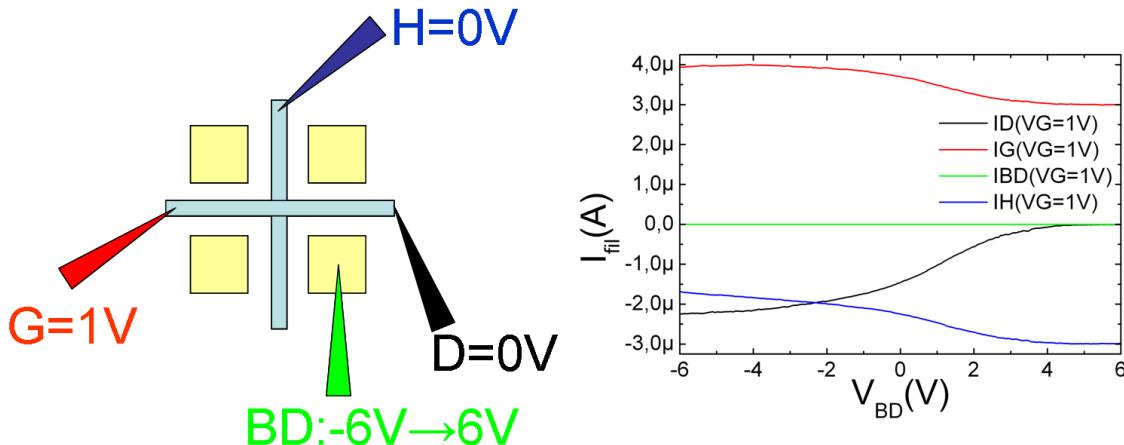


FIG. V.18 – Schéma montrant les tensions appliquées et mesure obtenue sur une croix de 10 nm de large.

La branche du bas n'est pas connectée, celles du haut et de droite sont à la masse et celle de gauche à 1V. De cette façon, à tension de grille nulle, le courant dans les branches du haut et de droite devraient être égal à la moitié de celui dans la branche de gauche. Ce n'est pas tout à fait le cas, puisque le courant à gauche vaut 3.70 μ A, et ceux en haut et à droite valent respectivement 2.25 et 1.46 μ A, à cause des effets de rugosité décrits plus haut. De ce fait, nous voyons que lorsque la tension varie sur la grille située en bas à droite, le courant à gauche n'est pas stable, il passe de 4 μ A à 3 μ A. De plus, ces structures sont très fragiles, et c'est pourquoi nous avons ensuite utilisé des nanofils plus larges.

Nous avons alors réalisé les mesures sur des croix de largeur 20 nm. Un plasma O₂

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

a été effectué, puis des micro-soudures de fils d'or par ultrasons ont été réalisées pour connecter les 4 contacts de la croix ainsi que les 4 grilles latérales sur un support permettant d'effectuer les mesures sans utilisation de pointes. Des mesures avant plasma, après plasma et après la réalisation des micro-soudures sont présentées sur la figure V.19.

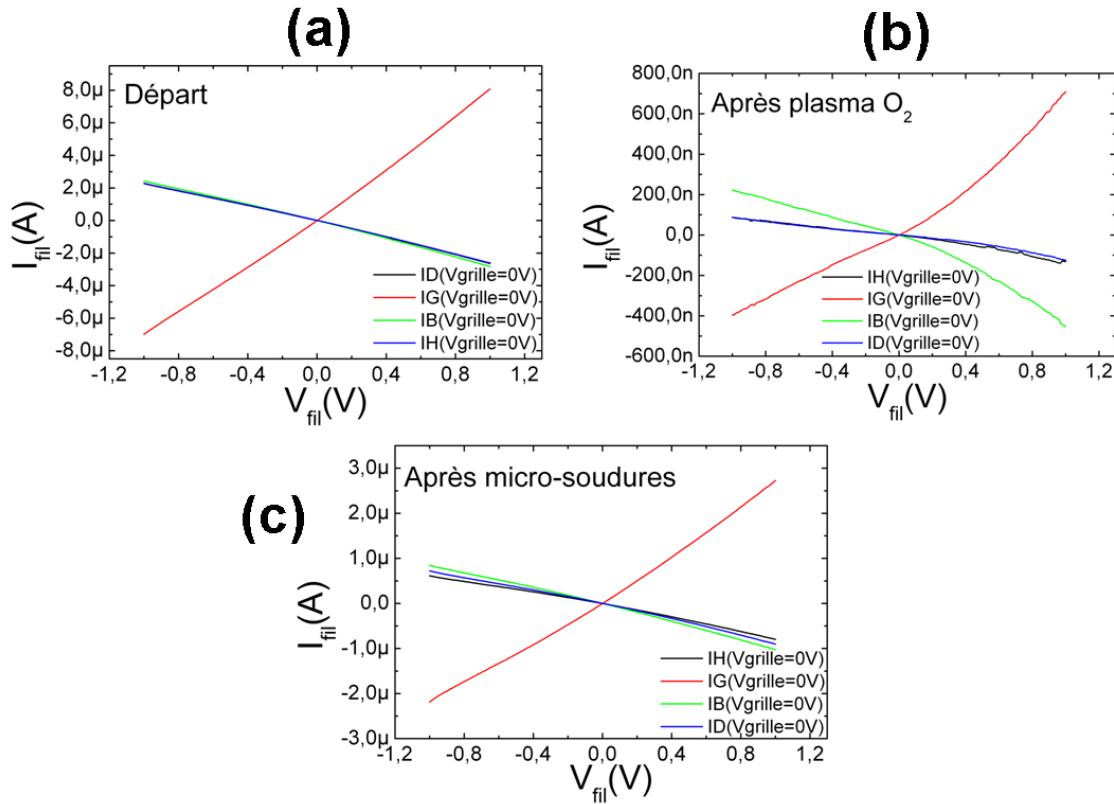


FIG. V.19 – Mesures montrant l'évolution du courant lors du traitement plasma et des micro-soudures ultrasoniques. (a) Mesure de départ. (b) Mesure juste après le plasma O_2 . (c) Mesure après avoir réalisé les micro-soudures.

Comme nous l'avions déjà observé précédemment (paragraphe V.2.2), une forte diminution du courant est observée après plasma O_2 . Lors de la réalisation des micro-soudures, l'échantillon est chauffé à $150^\circ C$, et une nouvelle fois, nous observons alors une remontée du courant. Cependant, le courant ne revient pas à son niveau de départ, ce qui signifie que certains dopants sont encore passivés, et donc l'effet de grille sera plus important que s'il n'y avait pas eu de plasma. Nous avons ensuite réalisé la mesure présentée sur la figure V.20.

Cette fois, la branche du haut n'est pas connectée, celle du bas est fixée à 1V, et les deux autres sont à la masse. Afin de réaliser un commutateur de courant, nous utilisons les deux grilles supérieures, polarisées de manière opposée, pour bloquer la conduction dans la branche de droite ou dans la branche de gauche. Le commutateur ne fonctionne pas complètement puisque l'effet de grilles n'est pas suffisant pour couper complètement la conduction dans les nanofils. Nous obtenons un rapport entre le courant maximum et le courant minimum de 2.7 pour la branche de gauche, et

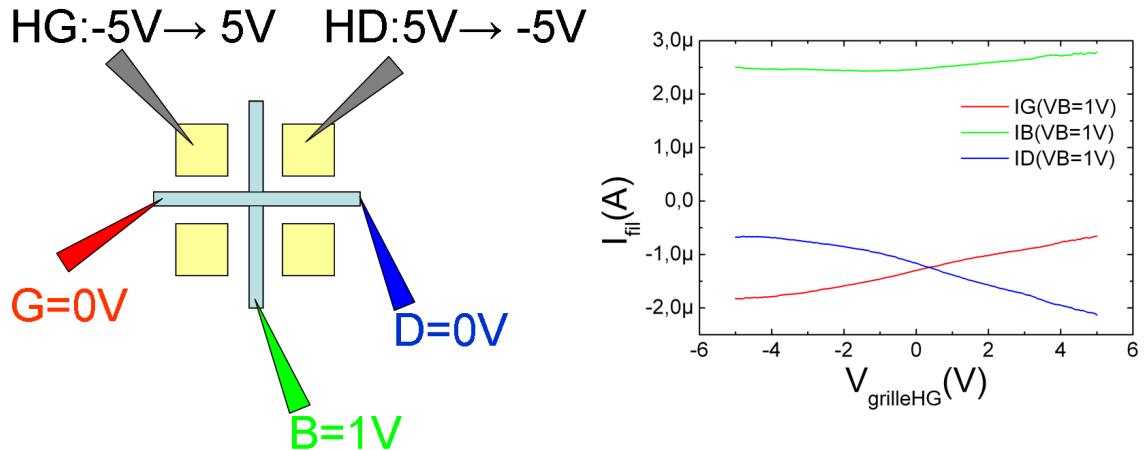


FIG. V.20 – Schéma montrant les tensions appliquées et mesure obtenue sur une croix de 20 nm de large ayant subi un traitement au plasma O₂.

de 4.1 pour la branche de droite. L'effet pourrait être augmenté en optimisant le positionnement des grilles (les grilles sont actuellement positionnées à 100 nm des nanofils).

La dernière application étudiée est la réalisation de capteur biologique à base de nanofils, la détection étant réalisée par des mesures électriques.

V.4 Détection biologique à partir de mesures électriques

V.4.1 Contexte de l'étude

La dernière application étudiée est la détection de l'interaction de molécules biologiques à partir de mesures électriques. Comme nous l'avons déjà décrit dans le premier chapitre, l'essor de ces dernières années pour l'utilisation des nanofils de silicium comme capteurs chimiques ou biologiques est très important. En effet, le mécanisme de détection grâce aux nanofils est dû au changement de conductance de ces derniers lors de la présence de molécules chimiques ou biologiques chargées sur leur surface. Grâce au grand rapport surface sur volume, ces nanofils de silicium peuvent être des capteurs à très haute sensibilité. De plus, l'intérêt de cette technique est de pouvoir utiliser des molécules non marquées (fluorescence) et donc non modifiées. Les nanofils de silicium ont alors été étudiés pour la détection de protéines [8–10], d'ADN [11] ou de virus [12].

Pour effectuer la détection, nous avons utilisé une glycoprotéine présente dans le blanc d'oeuf : l'ovalbumine. Le projet est soutenu par la DGA (Délégation Générale pour l'Armement) qui souhaite disposer de détecteurs légers et compacts dans un contexte de menaces chimiques et biologiques diverses. L'ovalbumine est alors considérée comme une protéine modèle de toxine qu'il est intéressant d'étudier.

Afin de pouvoir la détecter, il va falloir greffer des anticorps anti-ovalbumine qui

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

seront les récepteurs spécifiques de l'ovalbumine. Dans ce cas, seule l'ovalbumine sera reconnue par cet anticorps et interagira donc avec lui provoquant un changement dans la conductance du nanofil. Quant aux autres protéines, elles ne réagiront pas avec cet anticorps. Cependant, avant de pouvoir greffer les anticorps sur les nanofils, une modification de surface par un groupe fonctionnel est nécessaire pour réussir à les immobiliser [13], les anticorps ne pouvant se greffer directement sur le silicium.

Pour mener à bien ce projet, une collaboration avec l'IRI (Institut de Recherche Interdisciplinaire) et l'IBL (Institut de Biologie de Lille) a été mise en place pour la fonctionnalisation de surface, l'immobilisation des anticorps et l'incubation avec les antigènes.

Nous allons maintenant décrire l'ensemble du protocole utilisé, puis nous verrons les résultats obtenus.

V.4.2 Description du protocole utilisé

Le procédé technologique pour fabriquer les nanofils de silicium a été décrit dans le chapitre 3. Nous avons pour cette expérience réalisé des nanofils de type P de 20 et 100 nm de large pour 1400 nm de long, avec les métallisations arrivant aux extrémités des nanofils (voir figure V.21). Ce type de structure a été choisi afin de ne modifier que les nanofils et pas les électrodes d'accès.

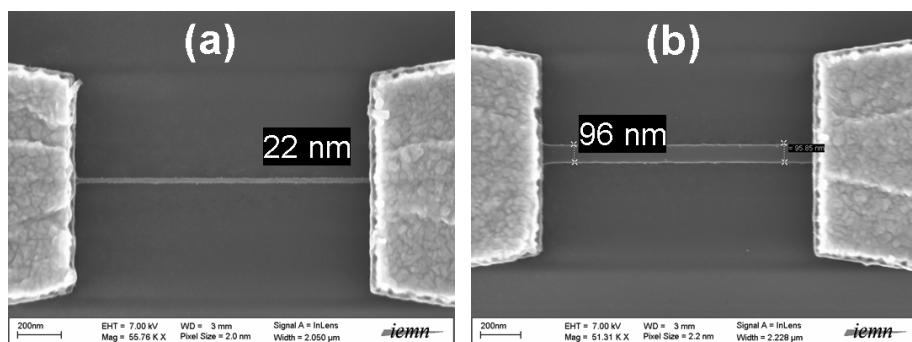


FIG. V.21 – Images MEB des nanofils fabriqués pour la réalisation de capteurs biologiques. (a) Fil de 20 nm de large. (b) Fil de 100 nm de large.

Ensuite, quatre étapes vont être nécessaires et sont résumées sur la figure V.22.

Tout d'abord, les nanofils vont être fonctionnalisés par le semicarbazide (étape 1). Pour cela, après avoir enlevé l'oxyde natif en plongeant l'échantillon dans du HF 10% pendant 30 secondes (nous obtenons ainsi les liaisons Si-H (étape de départ)), l'échantillon est plongé dans une solution contenant 3 mM de semicarbazide diluée dans du xylène, à 140-150°C pendant une nuit. La formule chimique du semicarbazide est donnée sur la figure V.23.

Celui-ci est protégé à une extrémité par un groupement ButylOxyCarbonyl (BOC) qui empêche toute réaction chimique du groupe semicarbazide avec le Si-H. L'autre extrémité (terminée par un alcène, double liaison C=C) va réagir avec le silicium par réaction radicalaire : grâce à l'énergie thermique apportée, la liaison Si-H présente

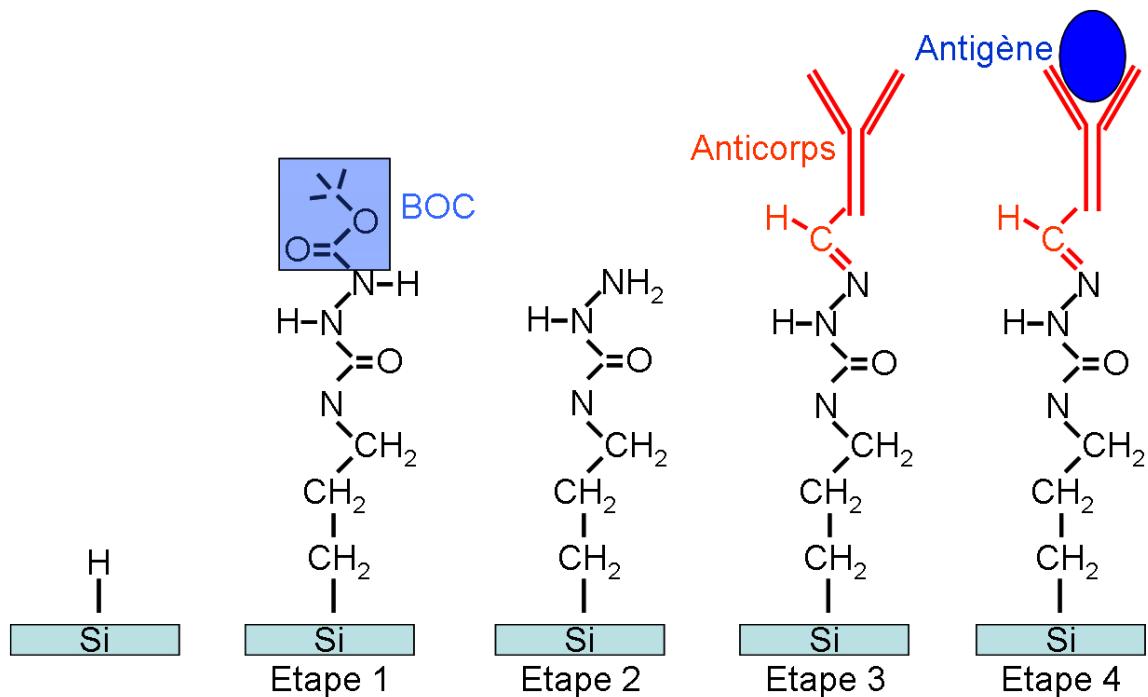


FIG. V.22 – Ensemble des étapes nécessaires pour obtenir un capteur biologique.

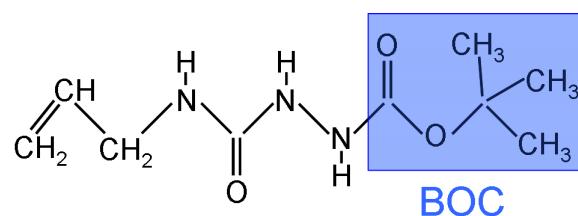


FIG. V.23 – Formule chimique du semicarbazide protégé avec un groupement BOC (ButylOxyCarbonyl).

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

sur le nanofil va se casser, conduisant à un radical Si[•] qui va réagir avec la double liaison C=C, créant alors un radical C[•] pour le deuxième carbone de la chaîne du semicarbazide. Ce radical va ensuite entraîner la rupture de la liaison Si-H voisine pour reformer une liaison C-H. L'atome de silicium voisin est alors à son tour devenu Si[•], et la réaction recommence et se propage de proche en proche.

L'échantillon est ensuite rincé trois fois dans le dichlorométhane (DCM) pendant 3 minutes avec agitation, puis au méthanol (à la pissette), à l'eau DI et enfin séché à l'azote.

Après cela vient l'étape de déprotection (étape 2). C'est lors de cette étape que le BOC va être enlevé pour laisser un groupement NH₂ à l'extrémité qui pourra ensuite réagir avec l'anticorps. Pour cela, la surface est plongée dans une solution d'acide trifluoroacétique (diluée à 40% dans le dichlorométhane) pendant 4 heures. Trois rinçages sont ensuite effectués dans le dichlorométhane, puis un rinçage au méthanol (à la pissette), et enfin séchage à l'azote.

Les deux étapes suivantes (immobilisation des anticorps (étape 3) et incubation avec les antigènes (étape 4)) sont réalisées à l'IBL.

Tous les anticorps possèdent deux chaînes lourdes et deux chaînes légères, formant le motif de base H2L2 (voir figure V.24a). Ces quatre chaînes sont assemblées par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène) et par des liaisons covalentes (ponts disulfure). Il existe alors 5 types d'immunoglobulines selon la structure des chaînes lourdes : IgA, IgD, IgE, IgG et IgM. Les chaînes légères en revanche sont communes à l'ensemble des anticorps. Elles sont constituées de région constante (C) et de régions variables (V). Ce sont ces dernières régions, différentes d'un anticorps à un autre, qui assureront la reconnaissance spécifique des antigènes [14].

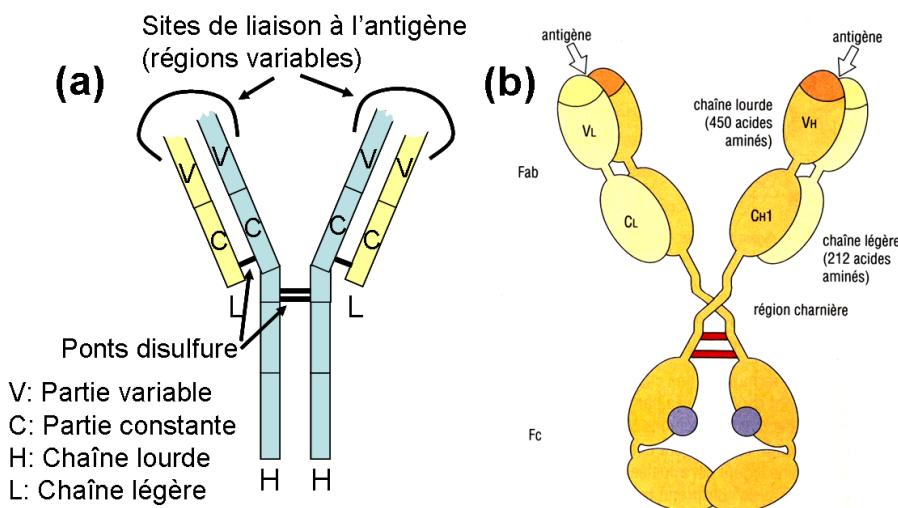


FIG. V.24 – (a)Schéma de la structure d'un anticorps. (b)Schéma d'un anticorps IgG.

Les anticorps que nous allons utilisés sont des immunoglobulines IgG. Un schéma typique d'une IgG est présenté sur la figure V.24b. Les anticorps mesurent une dizaine de nanomètres et leur poids moléculaire est d'environ 150 kDa¹. La partie

¹ 1 Da correspond à 1/12e de la masse d'un atome de carbone 12, soit 1 Da = 1.66 10⁻²⁷ kg.

V.4 Détection biologique à partir de mesures électriques

variable de la chaîne légère assurera la reconnaissance de l'ovalbumine (antigène).

Pour l'immobilisation des anticorps (étape 3), une solution d'anticorps anti-ovalbumine ($100\mu\text{g}/\text{ml}$) dans un tampon d'acétate de sodium ($\text{pH}=5.5$) est utilisée. $50\mu\text{L}$ de cette solution sont déposés sur chacune des surfaces, placées ensuite dans une chambre d'incubation pendant une nuit à 4°C . Le rinçage des surfaces est effectué au tampon PBS (Phosphate Buffer Saline) à $\text{pH} = 7.2$.

Finalement, l'incubation des antigènes (étape 4) est réalisée, soit avec une solution d'ovalbumine, soit avec une solution d'albumine bovine (BSA), à 10^{-4} M pendant 1 heure à 37°C . La BSA est une protéine proche de l'ovalbumine, mais ne sera pas reconnue par les anticorps anti-ovalbumine, et servira donc de contrôle négatif. Ces deux antigènes mesurent environ 5 nm et ont un poids moléculaire d'environ 60 kDa. Une fois l'incubation terminée, les surfaces sont rincées au PBS puis au méthanol, et séchées à l'azote.

Les mesures électriques ont alors été réalisées sur plusieurs échantillons ayant subis soit la totalité des étapes, soit une partie.

V.4.3 Résultats obtenus

Avant de réaliser l'ensemble du protocole, nous avons voulu nous assurer que le traitement à l'acide trifluoroacétique (TFA) nécessaire pour déprotéger le semi-carbazide n'affectait pas les nanofils, notamment les métallisations. L'image MEB présentée sur la figure V.25a montre que le métal a parfaitement résisté au traitement, de même que le nanofil.

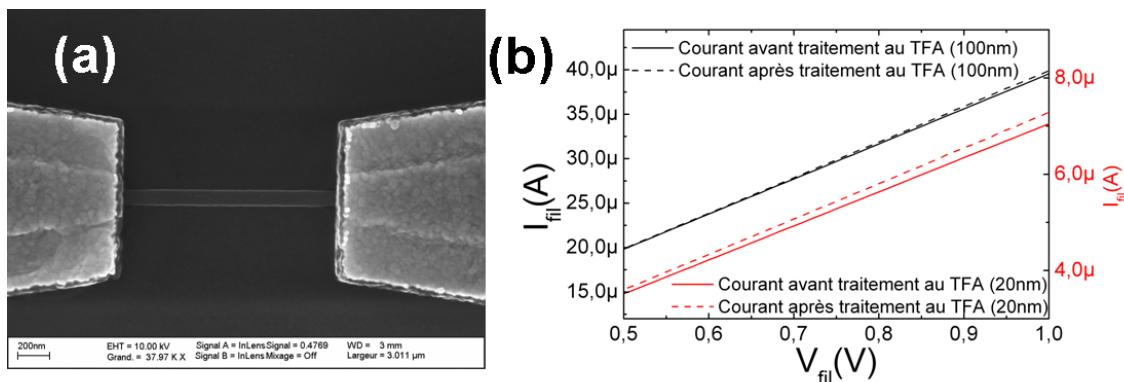


FIG. V.25 – (a)Image MEB d'un nanofil après traitement à l'acide trifluoroacétique (TFA). Aucune dégradation des contacts n'est observée. (b)Mesures du courant sur les mêmes fils avant et après traitement au TFA, aucune variation de courant n'est observée.

De plus, des mesures électriques ont été réalisées avant et après le traitement au TFA. L'image V.25b montre les mesures du courant pour un nanofil de 100 nm de large (courbes noires) et pour un nanofil de 20 nm de large (courbes rouges), avant et après traitement. Nous pouvons constater qu'il n'y a aucune modification du courant, indiquant que la structure est parfaitement stable lors du traitement à l'acide TFA.

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

Nous avons alors réalisé le protocole dans son ensemble. A partir de l'étape d'immobilisation des anticorps, la surface doit toujours être dans un milieu liquide pour que les différentes interactions (antigène/anticorps) puissent avoir lieu. Ainsi, il ne nous est pas possible de mesurer le même nanofil tout au long du procédé. Nous avons donc mesuré l'ensemble des nanofils présents sur les échantillons avant la première étape. Chaque échantillon est composé d'une dizaine de nanofils de 20 nm et 100 nm. Chacun des échantillons subira un traitement différent :

- Un échantillon avec le semicarbazide.
- Un échantillon avec le semicarbazide et l'anticorps.
- Un échantillon avec le semicarbazide, l'anticorps et l'albumine bovine (BSA).
- Un échantillon avec le semicarbazide, l'anticorps et l'ovalbumine.

Une fois les nanofils modifiés, des mesures électriques sont à nouveau réalisées sur l'ensemble des échantillons. La première constatation est que le courant mesuré est très différent de celui mesuré au départ (diminution d'environ 25%), même pour l'échantillon sur lequel seul le semicarbazide a été greffé. Une image MEB d'un nanofil où le semicarbazide a été greffé est présentée sur la figure V.26.

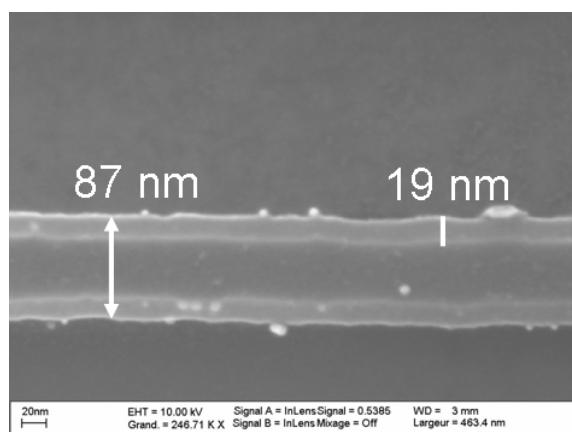


FIG. V.26 – Image MEB d'un nanofil après la fonctionnalisation de surface montrant une différence de couleur au sein du nanofil provenant du fait qu'une partie de l'oxyde sous le nanofil a été gravée.

Nous pouvons remarquer que le nanofil semble «coupé» en trois parties, contrairement au nanofil de départ qui est uniforme (voir l'image V.25a). Nous attribuons cela au traitement HF précédent le greffage des semicarbazides. En effet, les échantillons sont plongés dans du HF 10% pendant 30 secondes pour enlever l'oxyde natif. De ce fait, comme la gravure au HF est isotrope, une partie de l'oxyde présent sous le nanofil est également gravé. En 30 secondes, le HF 10% grave une vingtaine de nanomètres [15], ce qui correspond aux valeurs mesurées. La forte diminution du courant pourrait alors s'expliquer par ce phénomène.

Toutefois, ce qui nous intéresse, ce sont les variations du courant entre les différents antigènes incubés. Pour pouvoir faire une comparaison², nous avons calculé

²Le courant mesuré dans les nanofils à priori de même taille n'est pas le même dû à un problème lors de la gravure qui a donné des nanofils de largeurs différentes sur l'ensemble de la plaque. C'est pourquoi nous ne pouvons pas comparer directement les courants entre eux.

V.4 Détection biologique à partir de mesures électriques

le pourcentage de la réduction du courant entre les échantillons finaux et ceux de départ, *i.e.* $\frac{I_{\text{depart}} - I_{\text{modifié}}}{I_{\text{depart}}} \times 100$. Les résultats sont présentés sur la figure V.27.

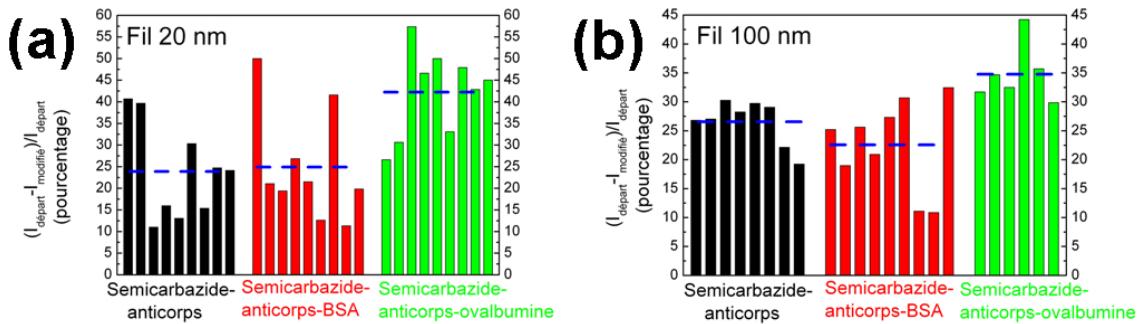


FIG. V.27 – Histogrammes montrant les résultats obtenus selon les différents antigènes utilisés. (a) Pour les fils de 20 nm de large. (b) Pour les fils de 100 nm de large. Les pointillés bleus correspondent à la valeur moyenne.

Sur ces graphes, plusieurs éléments sont intéressants. Pour commencer, la valeur moyenne obtenue pour l'échantillon semicarbazide-anticorps est quasiment la même que pour celui incubé avec de la BSA : 24% et 25% respectivement pour des nanofils de 20 nm de large, et 27% et 23% pour les nanofils de 100 nm de large (les valeurs moyennes sont représentées par des lignes en pointillés bleus sur la figure V.27 et sont résumées dans le tableau V.2).

	Semicarbazide-anticorps	Semicarbazide-anticorps-BSA	Semicarbazide-anticorps-ovalbumine
Fils 20 nm	24 ± 11	25 ± 13	42 ± 10
Fil 100 nm	27 ± 4	23 ± 8	35 ± 5

TAB. V.2 – Valeurs moyennes des pourcentages des modifications de courant mesurées selon le type d'antigène utilisé.

C'est un résultat intéressant dans la mesure où la BSA ne doit pas réagir avec l'anticorps, et donc les deux échantillons doivent être au final les mêmes, et c'est effectivement ce que nous obtenons. Ensuite, la valeur moyenne trouvée pour l'échantillon avec l'ovalbumine est à chaque fois supérieure : 42.2% pour les nanofils de 20 nm de large et 34.8% pour ceux de 100 nm de large. Ceci confirme qu'il y a eu un changement de conductance dû à la présence de l'ovalbumine.

Nous pouvons aussi noter que l'effet est plus fort pour les nanofils de 20 nm que pour ceux de 100 nm. Le rapport surface sur volume étant plus important dans les nanofils de 20 nm, la sensibilité est meilleure. De cette façon, un facteur 1,7 est mesuré entre la variation de courant due à l'ovalbumine et celle due à la BSA.

V.4.4 Perspectives

Ces mesures montrent que nous sommes capables de détecter l'ovalbumine. Cependant, nous ne le faisons pas directement sur un nanofil unique, nous faisons une

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

moyenne sur une population. De plus, la concentration utilisée est relativement importante (10^{-4} M), mais la forte différence observée entre l'ovalbumine et la BSA (85% de différence) peut nous permettre de penser que la détection sera possible à de plus faibles concentrations. Ainsi, si la relation entre la variation mesurée et la concentration est linéaire, nous pourrions mesurer une variation de 0.5% (variation typique rencontrée dans les publications) pour environ 600 nM.

Pour poursuivre l'étude, il faudrait pouvoir réaliser des mesures en temps réel sur un nanofil. Un changement de conductance serait alors détecté lorsque l'ovalbumine viendrait interagir avec les anticorps. De plus, différentes concentrations pourront être testées pour déterminer la sensibilité de la mesure. Pour cela, des structures avec des contacts plus grands et plus éloignés du nanofil devront être fabriquées pour pouvoir déposer une goutte sur le nanofil sans risque que celle-ci ne touche les pointes de mesure.

Les mesures étant faites sur des nanofils de type P, nous pourrions également réaliser les mêmes expériences sur des nanofils de type N, afin de confirmer l'effet de champ observé.

V.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir que les nanofils de silicium avaient des applications multiples.

Tout d'abord, nous avons montré de deux façons que la bande de conduction des nanofils pouvait être modulée localement. Une ouverture locale sur un nanofil a été réalisée, puis l'utilisation d'un plasma O₂ ou d'une gravure permet de former une barrière de potentiel au sein de la bande de conduction des nanofils. Le plasma O₂ a pour effet de passiver une partie des dopants, créant de ce fait une région moins dopée et donc une barrière de potentiel. Cependant, l'effet dû au plasma n'est pas stable, contrairement à l'effet de la gravure locale. En effet, lors de la gravure locale, un effet de confinement apparaît créant alors une barrière de potentiel locale.

L'utilisation d'une grille au-dessus de cette gravure montre que nous pouvons faire varier le niveau de la barrière, et donc le courant dans le nanofil. En revanche, une grille située à côté de la gravure n'a aucun effet sur le courant dans le nanofil. Ceci nous montre alors qu'en utilisant plusieurs nanofils, avec des gravures locales à différents endroits, un décodeur peut être réalisé.

Ensuite, nous avons étudié des structures en forme de croix. Le courant dans les différentes branches est parfaitement uniforme pour des largeurs allant de 100 nm jusqu'à 30 nm, et de légères disparités existent pour des largeurs de 10 nm, montrant que l'effet dû à la rugosité sera plus important pour des fils de dimensions petites. De plus, l'effet dû aux grilles latérales devient de plus en plus important au fur et à mesure que la largeur diminue. Pour les nanofils de 10 nm de large, les grilles permettent un pincement total du canal.

De ce fait, pour des croix de 10 nm de large, nous sommes capables d'orienter le courant dans les branches voulues en utilisant les grilles latérales. Cependant, le courant n'est pas totalement symétrique et c'est pourquoi nous avons alors utilisé

V.5 Conclusion

des croix de largeur plus importante (20 nm). Un plasma O₂ a été effectué au préalable pour augmenter l'effet dû aux grilles. En utilisant deux grilles latérales ayant une polarisation opposée, nous avons montré que nous pouvions orienter le courant de manière sélective mais l'effet dû aux grilles n'étant pas suffisant, le courant n'a pas pu être totalement coupé dans les différentes branches.

Enfin, des capteurs biologiques ont été réalisés. Nous avons pour cela modifié la surface des nanofils par des groupements fonctionnels (semicarbazide), puis nous avons greffé des anticorps anti-ovalbumine pour pouvoir détecter l'ovalbumine. Après la fonctionnalisation de surface, le courant dans les nanofils chute d'environ 25%. Cette chute est attribuée au traitement HF qui grave une partie de l'oxyde sous le nanofil.

Une comparaison des courants pour différents antigènes montre alors que nous détectons une variation de courant plus importante lorsque l'antigène utilisé est l'ovalbumine. Dans le cas de l'albumine bovine (BSA) qui sert de test négatif, nous obtenons la même variation que lorsqu'aucun antigène n'est présent. Un facteur 1.7 est mesuré entre la variation de courant due à l'ovalbumine et celle due à la BSA pour les nanofils de 20 nm de large, montrant la détection spécifique de l'ovalbumine.

Pour poursuivre l'étude, de nouvelles architectures avec des contacts plus éloignés des nanofils permettant de réaliser des mesures I(t) devraient être fabriquées. La sensibilité des capteurs pourra également être étudiée.

CHAPITRE V. APPLICATIONS DES NANOFILS ET PERSPECTIVES

Bibliographie

- [1] Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M.W. Bockrath *et al.* Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems. *Science*, 302 :1377, 2003.
- [2] C. Yang, Z. Zhong, and C.M. Lieber. Encoding electronic properties by synthesis of axial modulation-doped silicon nanowires. *Science*, 310 :1304, 2005.
- [3] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, and C.M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420 :57, 2002.
- [4] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C.M. Lieber. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 291 :630, 2001.
- [5] Yi Cui, Zhaohui Zhong, Deli Wang, Wayne U. Wang *et al.* High performance silicon nanowire field effect transistors. *NanoLetters*, 3 :149, 2003.
- [6] Y.M. Niquet, A. Lherbier, N.H. Quang, M.V. Fernández-Serra *et al.* Electronic structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B*, 73 :165319, 2006.
- [7] A. Dehon. Array-based architecture for FET-based, nanoscale electronics. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2 :23, 2003.
- [8] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective setection of biological and chemical species. *Science*, 293 :1289, 2001.
- [9] Eric Stern, James F. Klemic, David A. Routsenberg, Pauline N. Wyrembak *et al.* Label-free immunodetection with cmos-compatible semiconducting nanowires. *Nature*, 445 :519, 2007.
- [10] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang *et al.* Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology*, 23 :1294, 2005.
- [11] J-I Hahm and C.M. Lieber. Direct ultrasensitive electrical detection of dna and dna sequence variations using nanowire nanosensors. *NanoLetters*, 4 :51, 2004.
- [12] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali *et al.* Electrical detection of single viruses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101 :14017, 2004.
- [13] Y. Coffinier, C. Olivier, A. Perzyna, B. Grandidier *et al.* Semicarbazide-functionalized Si(111) surfaces for the site-specific immobilization of peptides. *Langmuir*, 21 :1489, 2005.
- [14] Yannick Coffinier. *Fonctionnalisation de supports chromatographiques par des ligands pseudobiospécifiques pour l'élimination extracorporelle de biomolécules pathogénées du sang (maladies autoimmunes)*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2002.

BIBLIOGRAPHIE

- [15] K.R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik. Etch rates for micromachining processing-Part ii. *Journal of Microelectromechanical systems*, 12 :761, 2003.

Conclusion générale et perspectives

La miniaturisation constante des composants à base de semi-conducteurs étant de plus en plus difficile, de nouvelles voies de recherche pour «l'après CMOS» se sont développées. Parmi celles-ci, les nanostructures 1D tels que les nanotubes ou les nanofils ont connu un véritable essor ces dernières années. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dont l'objectif était de fabriquer et d'étudier le transport électronique des nanofils de silicium.

Après avoir présenté le transport dans les systèmes mésoscopiques et les effets pouvant intervenir dans ces systèmes, le premier chapitre nous a permis de découvrir les différents moyens d'obtenir des nanofils. Deux voies de fabrication sont possibles : la synthèse de nanofils par une approche bottom-up, ou leur fabrication par une approche top-down. La dernière partie de ce chapitre nous a permis d'avoir un panel des applications réalisées avec des nanofils. Ces applications vont de l'électronique (FET, SET, portes logiques, décodeurs...) à la biologie et la chimie (capteurs) en passant par des applications en opto-électronique (diodes électroluminescentes).

Comme le dopage et l'assemblage des nanofils synthétisés par voie bottom-up ne sont pas encore parfaitement maîtrisés, nous avons choisi de réaliser les nanofils par lithographie et gravure, en partant d'un substrat SOI. Le deuxième chapitre a alors présenté l'ensemble des outils permettant la fabrication et la caractérisation des nanofils. Le microscope à force atomique ainsi que le nanomasqueur électronique rendent possible la fabrication d'un masque qui servira ensuite de protection lors de la gravure pour obtenir les nanofils. Les principes de fonctionnement des bâtis de métallisation et de gravure RIE, ainsi que des outils servant à la caractérisation des échantillons (MEB, SIMS, bancs de mesures électriques) ont ensuite été décrits.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré les deux techniques de lithographie utilisées pour la fabrication des nanofils. Nous avons d'abord présenté la lithographie par AFM. Celle-ci permet la croissance d'un oxyde de silicium lorsqu'un champ électrique suffisamment important existe entre la pointe de l'AFM et la surface. Nous avons alors réalisé des traits d'oxyde allant jusqu'à 22 nm de largeur à mi-hauteur pour 3 nm de hauteur grâce à l'utilisation d'impulsions de tension synchrones avec la pointe qui permet d'éviter une diffusion latérale trop importante et également de détériorer moins rapidement l'apex de la pointe. Ce masque d'oxyde sert ensuite de masque lors d'une gravure humide au KOH. Deux inconvénients majeurs (usure de la pointe et dérive thermique) rencontrés lors de nos lithographies nous ont fait préférer la fabrication par la lithographie électronique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Celle-ci nécessite l'utilisation de masques contenus dans un fichier informatique qui, grâce au nanomasqueur électronique, vont être écrits dans une résine électro-sensible, puis transférés au substrat par gravure ou métallisation. L'ensemble du procédé technologique utilisé pour la fabrication des nanofils et des contacts est alors décrit. L'étape clé de la fabrication a été la réalisation de nanofils de 10 à 100 nm de large. Pour cela, nous avons utilisé la résine HSQ (SilsesQuioxane d'Hydrogène) qui permet d'atteindre des résolutions inférieures à 5 nm. Ensuite, une gravure au $SF_6/O_2/N_2$ permet de passer correctement les flancs pour donner une gravure anisotrope des nanofils. Enfin, l'ouverture de la résine pour la métallisation de contacts très rapprochés n'est pas facilement réalisable à 50 keV, à cause des effets de proximité. L'utilisation d'une écriture à 100 kV a alors montré une amélioration très nette des motifs, les effets de proximité étant amoindris.

Quatre types d'échantillons ont été réalisés. Des nanofils de 1400 nm de longueur pour des largeurs allant de 100 nm à 10 nm ont été fabriqués, avec des grilles latérales positionnées à 100 nm des fils (structure simple ou en forme de croix). Ensuite, des nanofils de longueurs et de largeurs variables (1400 nm à 100 nm pour la longueur et 100 nm à 10 nm pour la largeur), avec différentes électrodes d'accès ont été réalisés. Ces mêmes échantillons ont été utilisés pour créer une barrière de potentiel dans la bande de conduction des nanofils par une gravure locale de ceux-ci. La gravure a permis d'amincir les nanofils localement jusqu'à 5 nm d'épaisseur, conduisant à la création d'une barrière de potentiel locale. Enfin, des échantillons avec des nanofils de 20 nm et 100 nm de large pour 1400 nm de longueur avec des métallisations arrivant aux extrémités des nanofils ont été utilisés pour la détection biologique.

Dans le quatrième chapitre, des mesures électriques ont permis de remonter à certaines propriétés physiques des nanofils. Grâce aux nanofils de différentes longueurs et aux différentes structures réalisées (électrodes d'accès en silicium ou métallisations arrivant aux extrémités des nanofils), nous avons pu obtenir la résistance intrinsèque des nanofils de quatre façons différentes. De cette façon, en utilisant les courbes de résistances en fonction de la longueur pour différentes largeur de nanofils, nous avons déterminé la densité d'états d'interface ainsi que le niveau de dopage des nanofils. Nous avons trouvé une valeur pour la densité d'états d'interface raisonnable comprise entre 10^{13} et 2×10^{13} défauts/cm², et un niveau de dopage de 5×10^{19} à 9×10^{19} cm⁻³. Le niveau trouvé est en très bon accord avec les mesures à effet Hall réalisées sur le substrat SOI (10^{20} cm⁻³), montrant la validité de la mesure. Cette méthode pourrait être étendue aux nanofils synthétisés par VLS.

Des essais de passivation des défauts de surface par l'hydrogène ont ensuite été discutés. Nous avons monté un bâti en ultravide permettant d'introduire du dihydrogène qui est dissocié par un filament de tungstène tout en pouvant mesurer le courant dans les nanofils pendant l'hydrogénéation. Nous n'avons malheureusement pas observé d'améliorations du courant lors de ces expériences.

La dernière partie de ce chapitre a présenté l'évolution de la résistance des nanofils en fonction de la température. Dans la gamme de température allant de 300K à 80K, nous mettons en évidence une variation de la résistance en $1/T^{-3/2}$, associée à une variation de la mobilité liée à la diffusion des phonons, effet principalement lié à la surface (et non au volume). Entre 80K et 4K, la résistance devient constante ou

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

augmente légèrement, probablement à cause des phénomènes de localisation.

Le dernier chapitre a montré trois applications possibles des nanofils de silicium. Une première partie nous a montré la possibilité de réalisation d'un décodeur. Les nanofils utilisés étant très fortement dopés, nous montrons que l'effet électrostatique d'une grille située au-dessus de celui-ci est très faible. Nous avons alors utilisé un plasma O₂ local pour passiver une partie des dopants et créer de ce fait une barrière de potentiel dans la bande de conduction du nanofil. Une grille située au-dessus de cette barrière devrait alors permettre de moduler le courant dans le nanofil. Cependant, l'effet du plasma n'est pas stable thermiquement et nous n'avons alors pas pu réaliser le composant de cette façon.

Pour avoir un effet stable, nous avons alors réalisé une gravure locale des nanofils. En-dessous de 5 nm de hauteur, des effets de confinement apparaissent dans les nanofils, augmentant ainsi la bande interdite. Nous avons donc gravé localement les nanofils pour atteindre une hauteur de 5 nm et ainsi moduler la bande de conduction des nanofils. Cet effet est stable, puisqu'il s'agit d'un confinement géométrique, et nous avons montré qu'une grille située au-dessus de cette gravure permet de modifier le courant dans le nanofil, alors que celle située à côté a un effet négligeable. Des rapports de courant I_{ON}/I_{OFF} supérieurs à 4x10⁶ ont été mesurés.

Nous pouvons alors envisager de réaliser un décodeur en utilisant plusieurs nanofils et en effectuant des gravures locales à des endroits situés sous des grilles différentes. La conduction dans les nanofils serait ainsi fonction des grilles situées au-dessus de ces gravures.

Ensuite, des mesures sur des croix ont montré la possibilité de réalisation d'un commutateur de courant. Des grilles latérales sont utilisées pour orienter le courant dans les branches voulues. Seuls les fils de 10 nm peuvent être complètement pincés par les effets de grille et dans ces structures, le courant peut donc être orienté. En utilisant des croix de 20 nm de large, les grilles ne peuvent pas pincer complètement le canal dans les différentes branches, nous avons ainsi obtenu un rapport de courant I_{ON}/I_{OFF} compris entre 2.7 et 4.1.

Finalement, la dernière partie de ce chapitre a montré la réalisation d'un capteur biologique. Après une fonctionnalisation de surface par un semicarbazide, et le grefage d'anticorps anti-ovalbumine, nous avons montré que nous pouvions détecter de façon spécifique l'ovalbumine. Une variation du courant plus importante est détectée lorsque l'antigène utilisé est l'ovalbumine que lorsqu'il s'agit de l'albumine bovine (BSA) qui n'est pas spécifique à l'anticorps utilisé. De plus, la détection est plus importante pour les fils de 20 nm de large puisque le rapport surface sur volume est plus important. Nous mesurons alors un facteur 1.7 entre la variation de courant due à l'ovalbumine et celle due à la BSA, pour des concentrations de 10⁻⁴ M. Ce facteur étant important (85% d'écart entre les deux mesures), nous pourrions probablement détecter l'ovalbumine à des concentrations plus faibles. Ainsi, si la relation entre la variation mesurée et la concentration est linéaire, nous pourrions mesurer une variation de 0.5% (variation typique rencontrée dans les publications) pour environ 600 nM.

Perspectives

Avec la gravure locale des nanofils créant une barrière de potentiel, de nombreux composants pourraient être réalisés. Avec une simple barrière, des composants logiques peuvent être fabriqués. Il serait facile de réaliser des portes OU et des portes ET avec plusieurs entrées, en mettant des grilles au-dessus ou à côté des barrières selon le cas voulu. Pour une porte ET, par exemple, supposons que nous avons deux grilles situées au-dessus de deux gravures locales. Afin qu'il y ait un courant dans le fil, il faut nécessairement que les deux grilles baissent les barrières de potentiel en même temps, conduisant à une porte ET.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, nous pouvons également réaliser un décodeur. L'avantage de cette technique est que nous pouvons fabriquer des décodeurs de grandes tailles (plus de 10 nanofils), avec un codage connu, puisqu'il sera fait par les gravures locales des nanofils.

De plus, nous pouvons envisager de former deux barrières assez fines (~ 10 nm) relativement proches au sein du nanofil. De cette façon, nous pourrions confiner les électrons dans une boîte quantique. Des transistors à un électron pourraient ainsi être réalisés en créant des barrières à une trentaine de nanomètres l'une de l'autre. En diminuant encore la distance entre les deux barrières, les niveaux en énergie au sein de la boîte seront de plus en plus espacés et des diodes à effet tunnel résonnant pourraient être fabriquées. La difficulté viendra des effets de proximité qui, pour deux motifs très proches, risquent de trop insoler la résine au centre et de ce fait, de n'avoir qu'une seule ouverture beaucoup plus large. Pour obtenir des tailles de boîtes très petites, nous pourrions alors envisager un amincissement local à l'aide de l'AFM, vu qu'il n'y a pas d'effets de proximité par cette technique.

Enfin, les résultats trouvés pour les nanofils servant de capteurs biologiques semblent prometteurs. L'architecture utilisée est trop petite pour envisager de réaliser des mesures en temps réel en solution. De nouvelles architectures avec des contacts plus éloignés devront donc être fabriquées pour permettre de poser les pointes de mesures suffisamment loin des nanofils. Des mesures de conductance pourraient alors être réalisées en même temps que l'on ajoutera l'ovalbumine en solution. De plus, afin de confirmer l'effet de champ, des mesures avec des nanofils de type N pourraient également être réalisées.

Annexe A

Liste des publications et communications

A.1 Liste des publications

- T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart et D. Stievenard. Molecular interactions of PTCDA on Si(100). *Surface Science*, 581, p178, 2005.
- F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, C. Priester et D. Stievenard. Growth mechanism of organic nanocrystals on passivated semiconductor surfaces. *Phys Rev B*, 75, p235435, 2007.
- F. Vaurette, J.P. Nys, D. Deresmes, B. Grandidier et D. Stievenard. Resistivity and surface states density of n and p type silicon nanowires. Soumis à *JVSTB*.

A.2 Liste des communications

- T. Soubiron, F. Vaurette, B. Grandidier, X. Wallart, J.P. Nys and **D. Stiévenard**. Adsorption of PTCDA on Si(100) and Si(100)-H. Proceedings of the 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Boston, MA, USA, march 7-11, 2004, 3/383-386.
- **F. Vaurette**, B. Grandidier, J.P. Nys et D. Stiévenard. Etude par microscopie à effet tunnel de nanocristaux de PTCDA sur Si(100) et H-Si(100). Forum microscopie à sonde locale, Anglet, France, 29 mars-1er avril, 2005.
- F. Vaurette, T. Soubiron, B. Grandidier, J.P. Nys, X. Wallart and **D. Stiévenard**. Molecular interactions of PTCDA on Si(100) and H-Si(100) surfaces : towards self-assembled molecular nanocrystals. Materials Research Society 2005 Fall Meeting, Boston, MA, USA, November 27-December 2, 2005.
- **F. Vaurette**, B. Grandidier, D. Deresmes et D. Stiévenard. Fabrication et caractérisation de nanofils de silicium en structure cross-bar. 10^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Toulouse, France, 28 août-1^{er} septembre, 2006.
- **F. Vaurette**, B. Grandidier, D. Deresmes et D. Stiévenard. Caractérisation électrique de nanofils et de croix de silicium fabriqués par approche top-down. 2^{ème} Workshop GDR Nanofils et nanotubes semiconducteurs, Ecully, France, 9-11 mai, 2007.

ANNEXE A. LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

- **F. Vaurette**, B. Grandidier, D. Deresmes, J.P. Nys and D. Stiévenard. Electrical characterization of silicon nanowires and crossed nanowires fabricated by a top-down approach. Materials Research Society 2007 Fall Meeting, Boston, MA, USA, November 26-30, 2007.



Available online at www.sciencedirect.com



Surface Science 581 (2005) 178–188



www.elsevier.com/locate/susc

Molecular interactions of PTCDA on Si(100)

T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier ^{*}, X. Wallart, D. Stiévenard

*Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologies, IEMN (CNRS, UMR 8520), Département ISEN,
41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France*

Received 30 September 2004; accepted for publication 20 February 2005
Available online 17 March 2005

Abstract

The interactions of PTCDA molecules with the Si(100) surface have been investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunnelling microscopy (STM). Among the large distribution of the adsorbates observed by STM for submonolayer coverages, around 20% show a distinct feature, which is interpreted as the product of the covalently linkage between PTCDA and Si atoms. The formation of this product through the anhydride groups is further supported by the XPS measurements. The occurrence of different adsorption states results eventually in the formation of a disordered initial layer, which nevertheless acts as a passivation layer and leads to the formation of islands for coverage above 1 ML. These islands have a common layer structure, similar to the molecular arrangement found in the (102) plane of PTCDA bulk phase.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Molecule–solid reactions; Surface chemical reaction; Silicon; Scanning tunneling microscopy; Photoelectron spectroscopy

1. Introduction

The adsorption of aromatic molecules on surfaces has received a high technological interest, since thin films made up of these organic molecules are the basic elements of numerous electronic devices, such as organic LEDs and organic thin film

transistors. While it has been predicted that ordered assemblies of aromatic molecules have properties comparable to semiconductors [1], the formation of hybrid materials consisting of organic and inorganic materials is still a challenge. One reason for the difficult integration of organic materials stems from the lack of understanding the mechanisms governing the growth of single crystal in details. Central to this issue is the ordering of the first organic layer [2], where the arrangement of the molecules on the surface depends on the relative strength of the molecule–molecule and molecule–substrate interactions.

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 3 20 30 40 54; fax: +33 3 20 30 40 51.

E-mail addresses: bruno.grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr, grandidier@isen.fr (B. Grandidier).

Since microelectronics is primarily based on the use of the silicon substrate, it is therefore important to control the formation of the interface between organics and the Si(100) surface. Due to the particular atomic reconstruction of the Si(100) surface, consisting of rows of silicon dimers, this surface is known to react with organics [3,4]. As a result, there is a need to investigate the adsorption of polycyclic aromatic to understand how the bonding of the molecules to the surface affects the molecular arrangement and modifies the electronic structures of the molecules. For example, recent studies showed that, at sub-monolayer coverages, pentacene molecules adopt several bonding configurations on the Si(100) surface, increasing thus the roughness of the surface and eventually preventing the subsequent layer from growing favorably in a crystalline phase [2,5,6].

To get deeper insight into the adsorption of large organic molecules onto the Si(100) surface, we investigate the growth of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride molecules (PTCDA), whose the chemical structure is given in Fig. 1. PTCDA molecules are known to form layered van der Waals bonded crystals in their bulk states and these forces have been found to dominate the interfacial interaction with relatively inert substrates, leading to the growth of thin film crystals on a wide variety of substrates [7]. Here, by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunnelling microscopy (STM), we investigate the PTCDA/Si(100) interface. As this molecule has the potential to adsorb in several different configurations, we combined the XPS and STM measurements to distinguish the mole-

cules in weak interaction with the surface from those covalently bonded. Furthermore, we explore the role played by the initial molecular layer on the structure of PTCDA overayers.

2. Experiment

Experiments were performed in an ultra high vacuum (UHV) system with base pressure less than 10^{-10} Torr. The Si(100) surfaces, doped with As in the range of 0.004–0.006 Ω cm, were prepared by standard procedures. After the Si samples were completely cooled down to room temperature, the quality of the surface was controlled by STM. Prior to their deposition, the purified molecules were thoroughly degassed below the sublimation temperature. The evaporation process was controlled by a quartz crystal microbalance. During the deposition, the substrate temperature was kept at room temperature, whereas the molecules were evaporated at a temperature above 670 K. The base pressure in the evaporation chamber was around 2×10^{-9} Torr. The evaporation rate was in the range 0.05–0.01 ML s⁻¹. By varying the deposition time, films of various coverages were prepared. At the end of the deposition, the sample was immediately transferred to the STM chamber.

The coverage was determined by STM and for coverage higher than 1 ML, the samples were subsequently analyzed by photoelectron spectroscopy. XPS measurements were achieved with a monochromatic AlK α X-ray source. The analyzer pass energy was 12 eV. Under these conditions, the overall resolution as measured from the FWHM of the Ag 3d5/2 line is 0.55 eV. The binding energy scale was calibrated using the Au 4f7/2 line at 84.0 eV. The acceptance angle of the analyzer has been set to 14° and the angle between the incident X-rays and the analyzer is 90°. The detection angle of the photoelectrons is 25°, as referenced to the sample surface. The intensity of the various XPS core levels (CLs) are measured after standard background subtraction according to the Shirley procedure [8]. For the CL decomposition, we use Voigt functions and a least-square minimization procedure. The different components are modeled

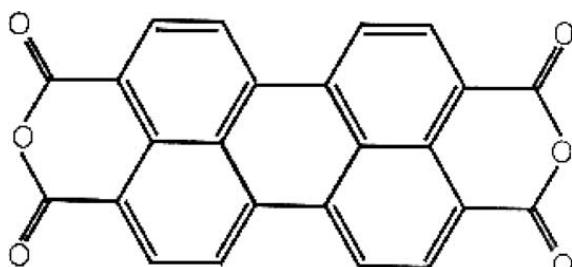


Fig. 1. Chemical structure of a 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride molecule (PTCDA).

with the same parameters, i.e., the Gaussian and Lorentzian broadenings are kept fixed for each component of a given CL.

3. Results and discussion

3.1. Low coverages

Fig. 2 shows the XPS data obtained for a Si(100) surface exposed to 1 ML of PTCDA. The O1s region consists of two peaks (Fig. 2(a)). The most intense peak (α) at 532.4 eV is attributed to the four carbonyl O atoms, whereas the other peak (β) at 533.8 eV arises from the two anhydride O atoms. The peak position and separation are in agreement with previous XPS studies of multilayer

PTCDA films [9] and also with the binding energy found for the oxygen atom from intact carbonyl groups in other molecules [10,11]. However, the linkage of the oxygen atoms from the carbonyl group to Si atoms gives an excess electron density to the O atoms similar to the one obtained for the C=O bond [12]. As a result, the Si–O–C linkage was found to give a binding energy close to the value of 532.4 eV and, from the O1s XPS spectrum alone, it is difficult to conclude on the bonding of the carbonyl groups to the Si(100) surface.

The C1s region is shown in Fig. 2(b). The lower binding energy peak at 285.1 eV, labelled (1), is assigned to C atoms associated with the perylene core of the molecule, whereas the higher binding energy peak at 289.0 eV, labelled (2), arises from C atoms that are bonded to oxygen atoms in the anhydride group. Such binding energy difference of 3.9 eV between both levels is consistent with measurements obtained for thick film of PTCDA [9,13], and 1,4,5,8-naphthalene-tetracarbonylic-dianhydride (NTCDA) molecules [14], which, similarly to PTCDA, consist of a carbon conjugated core and two anhydride groups. In these films, the molecules interact with each other via van der Waals forces. Therefore, the observation of such a binding energy difference suggests that most PTCDA are in weak interaction with the surface.

A less intense third peak (2') is visible at 287.2 eV and has not been observed between the two most intense peaks for a few ML thick PTCDA films [9,14]. A recent study shows also that this peak is not visible when 1 ML of PTCDA was adsorbed on the hydrogen-passivated Si(100) 2×1 -H surface, but is observed for 1 ML of PTCDA on the bare surface [15]. Similarly, a peak with a binding energy of 287.5 eV is found for 1,4,5,8-naphthalene-tetracarbonylic-dianhydride (NTCDA) molecules adsorbed on Cu(100) and was attributed to a stronger interaction of the anhydride group with the surface [14]. A peak with an energy close to the value of 287.2 eV is also observed for 9,10-phenanthrenequinone, where the carbonyl groups are modified by their bonding to the Si(100) surface [16]. In the light of these results, we reasonably assign this peak to the reaction of anhydride groups with the Si surface. The binding energy shift is consistent with a reduction

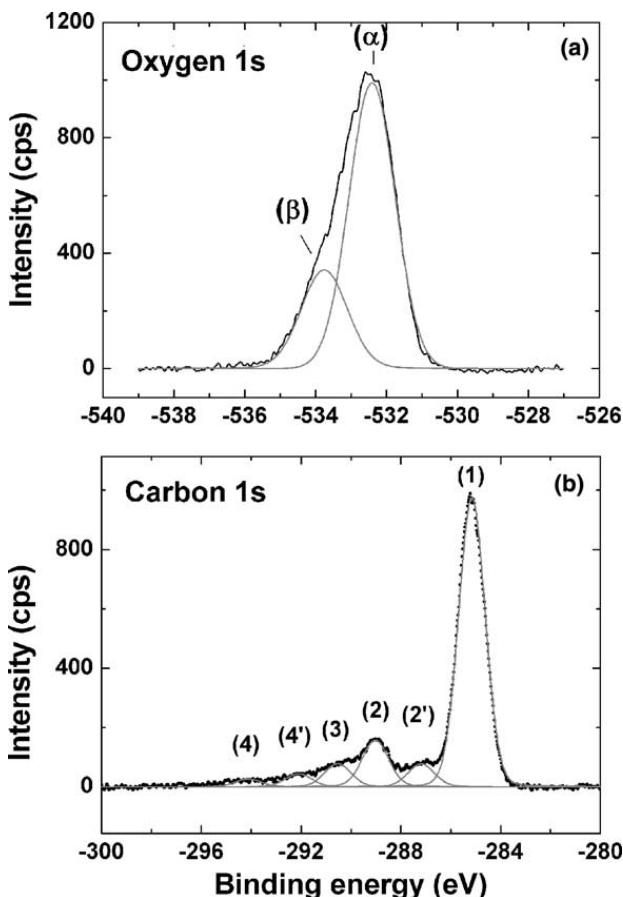


Fig. 2. XPS spectra of 1 ML PTCDA adsorbed on the Si(100) surface: (a) oxygen 1s spectrum, (b) carbon 1s spectrum. The assignment of the different peaks is discussed in text.

of the withdrawal of the carbon atom electron density from the oxygen atom in the C=O bond. We suggest that it is caused by the covalent bonding of PTCDA through the oxygen atoms of the carbonyl groups.

The peaks at higher energies labelled (3), (4), (4') are assigned to shake up features, where additional electron excitations from molecular occupied orbitals are involved [17]. Interestingly, fitting the C1s data with 6 peaks (fwhm = 1.2 eV) results in separations between the three peaks at higher energies close to the separations obtained for the three main peaks, confirming the presence of three types of carbon. Indeed the energy separations between peaks 3 and 4' and peaks 4' and 4 are respectively 1.6 and 2.0 eV.

This conclusion is further supported by the analysis of the areas of the three main peaks. Indeed, integrating the area of the most intense peak shows that 81% of the C atoms are associated with the perylene core, a value close to the expected value of 5:6, in agreement with an intact perylene core. Consequently a fraction of the anhydride groups are bonded to the Si(100) surface and a quantitative analysis of the areas of peaks 2 and 2' shows that 28% of the anhydride groups are bonded to the Si(100) surface.

To gain further information about the adsorption states of PTCDA on the Si(100) surface, the surface was investigated by STM for submonolayer coverage. Fig. 3 shows a STM image obtained after the adsorption of 0.09 ML PTCDA on the Si(100). The rows of silicon dimers are clearly apparent and on top of the rows or in between the rows, protrusions can be seen. These bright features are attributed to PTCDA adsorbates. From their contrasts, we distinguish three types of adsorbates A–C.

A more detailed view of the adsorbates is given in Fig. 4. Adsorbates, labelled A, are shown in Fig. 4(A1)–(A3). They are always found planar with their longest axis either parallel (Fig. 4(A1) and (A2)) or perpendicular to the dimer rows (Fig. 4(A3)). Using the dimer rows as a template, we find a length of $14 \pm 2 \text{ \AA}$, in agreement with the theoretical length of 14.1 \AA between the outermost oxygen atoms of the two anhydride groups. For these adsorbates, a faint contrast variation, better

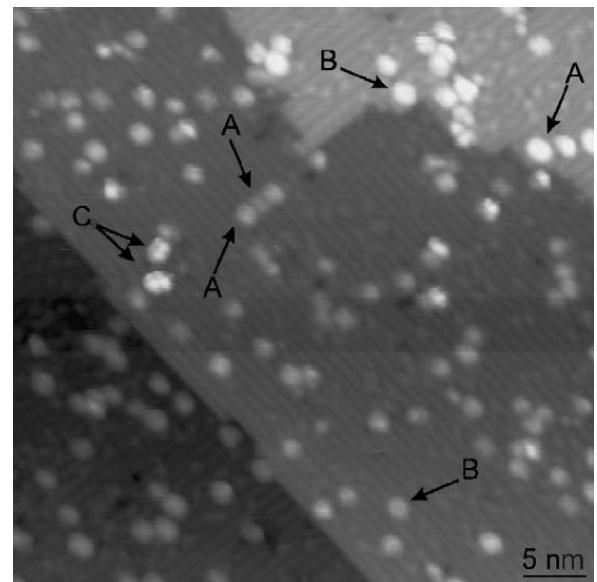


Fig. 3. STM image of 0.09 ML PTCDA adsorbed on the Si(100) surface. The adsorbates appear as protrusions. The ones labelled A and B correspond to single stable PTCDA molecules, whereas those ones labelled C have a bigger size. The image was acquired with a sample bias of +2.7 V and a tunneling current of 85 pA. The grey scale ranges from 0 (black) to 1.1 nm (white).

resolved in the height profile shown in Fig. 5, is generally seen and appears as one or two thin grey stripes, which run along the dimer rows. The number of stripes depends on the position of the molecule with the dimer rows. When the middle of a molecule lies between two dimer rows, in the troughs, the height profile shows one minimum centered above the trough (Fig. 5(a)). Conversely, when the middle of the molecule is located above a dimer row, the height profile shows single peak, with two shoulders on each side of the peak, their position being indicated by an arrow (Fig. 5(b)). We do not attribute these contrast variations to tip artifacts, since these observations are reproducible for different tips. Similar results are also obtained for molecules lying perpendicular to the dimer rows. For example, the bright central lobe of the molecule in Fig. 4(A3) is split and the middle line, which appears slightly less bright than the rest of the lobe, runs parallel to the dimer row.

As the positions of the contrast minima and maxima are respectively centered above the troughs and the dimer rows of the Si(100) surface,

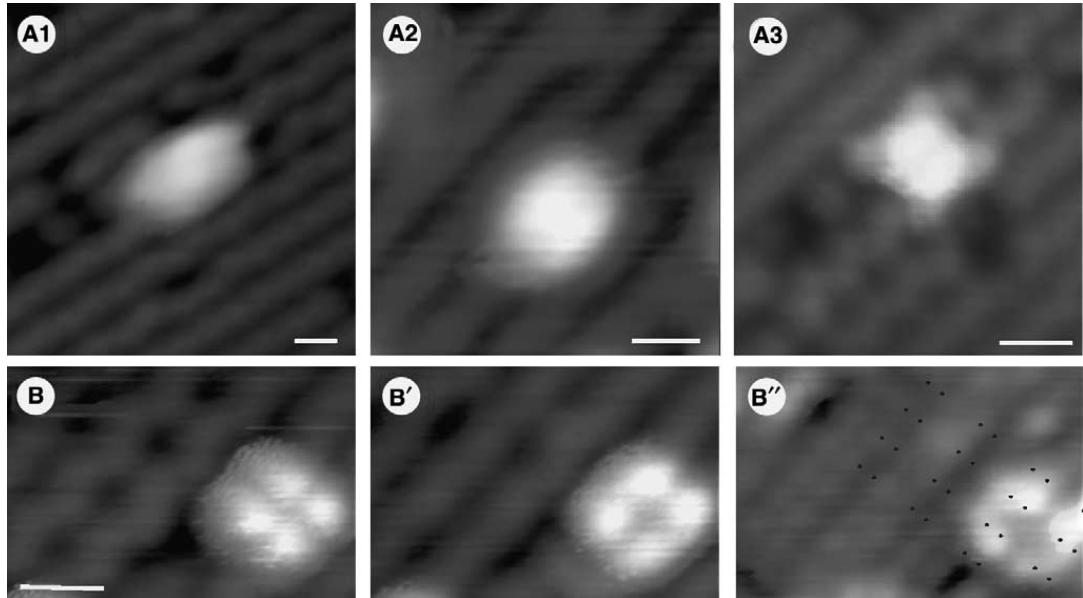


Fig. 4. High resolution STM images of the molecular features seen after the Si(100) surface was exposed to PTCDA. Three different A molecular features are shown in (A1)–(A3), whereas the same B molecular feature is shown for three different sample voltages in (B), (B') and (B''). In (B''), pairs of bright protrusions corresponding to the π^* antibonding orbitals of neighboring dimer, allow the registration of the Si atoms. These atoms are marked by the black dots slightly shifted from the pairs of bright protrusions. The sample voltages and the tunneling current are respectively (A1) –2.3 V, 54 pA; (A2) +2.7 V, 85 pA; (A3) –1.8 V, 43 pA; (B) –3.5 V, 0.1 nA; (B') –2.0 V, 0.1 nA; (B'') +2.0 V, 0.1 nA. The scale bar indicates a length of 8 Å.

we believe that the main effect of the adsorbates labelled A on the STM images corresponds to a decrease of the apparent barrier height of the tunneling junction. The molecule is transparent and shows the corrugation of the bare surface with a higher apparent height.

Adsorbates B contrast clearly with the different types of adsorbates A. As shown in Fig. 4(B), they consist of a dark central core, surrounded by four bright corners. By imaging the surface at high resolution, the corners are always visible whatever the sample bias is. Although the internal structure does not change dramatically with voltage, the features associated to adsorbates B extend more in the direction perpendicular to the dimer rows, at positive sample voltages (Fig. 4(B'')) and at samples voltages smaller than –3.0 V (Fig. 4(B)), whereas at negative sample voltages around –2.0 V (Fig. 4(B')), they are found to be more symmetrical. The central part of adsorbate B is positioned in the dimer trough at negative sample voltage. Using the π^* antibonding orbitals of the Si atoms in the vicinity of the molecules in Fig. 4(B'') to determine the positions of the atoms, we

measure a separation between the bright corners of 4.0 ± 0.4 Å in the direction parallel to the dimer rows and of 5.3 ± 0.4 Å in the direction perpendicular to the dimers. Such a separation is not consistent with the separation between both anhydride groups. Furthermore, the contrast associated with adsorbate B is far from reflecting the molecular orbitals of PTCDA [18]. As a result, we believe that the bright corners arise from the Si atoms in the dimers, rather than from the molecule itself.

Indeed, the bright corners are similar to unreacted Si dangling bonds, observed when the Si(100) is exposed to submonolayer of atomic hydrogen [19] or to 1,3-cyclohexadiene molecules [20]. As the density of states associated with the dangling bonds lies on both sides of the Fermi level, in the bulk band gap of silicon, the dangling bonds contribute strongly to the tunneling current and dominate the image contrast whatever the sample voltage, in agreement with the contrast observed in the STM images of Fig. 4(B). The separation of the bright corners is also in agreement with the distance separating two neighboring dimers in a row (3.84 Å) and the distance between

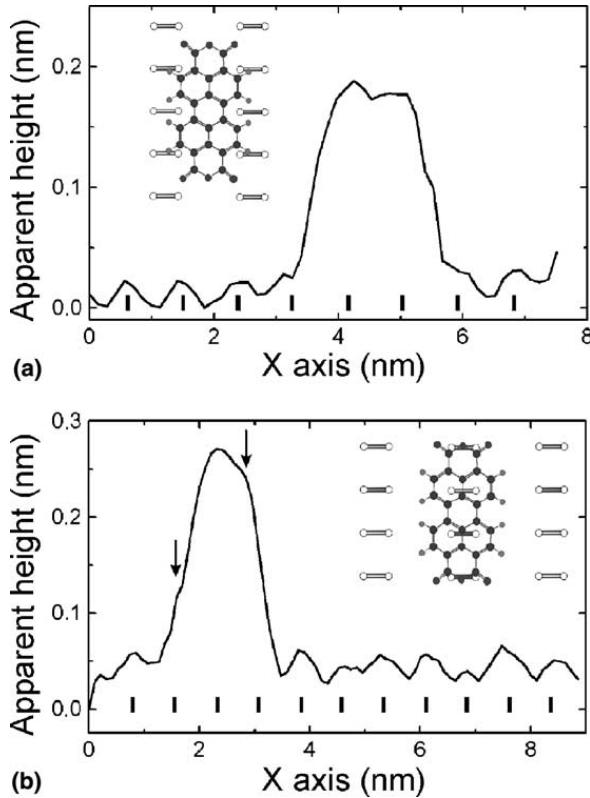


Fig. 5. Height profiles along lines perpendicular to the dimer rows with the schematic illustration showing PTCDA molecules lying parallel to the dimer rows in two different configurations: (a) the main axis of PTCDA molecules is positioned between adjacent dimer rows (configuration shown in Fig. 4(A1)); (b) the main axis of PTCDA molecules is positioned above a dimer row (configuration shown in Fig. 4(A2)). The vertical line indicates the position of the dimer rows.

two neighboring Si atoms in two adjacent rows (5.46 \AA). As a result, we believe that the occurrence of the Si unreacted dangling bonds is caused by the reaction of PTCDA with Si atoms of four dimers.

If we consider a planar molecule lying perpendicular to the dimer rows, in the configuration shown in Fig. 6, where the perylene core is positioned between two rows, then the four O atoms of the carbonyl groups are close to four Si atoms of four different dimers. Since the XPS measurements have indicated that the linkage of PTCDA to the Si(100) is achieved through the oxygen atoms of the carbonyl group, the configuration shown in Fig. 6 suggests that the O atoms react with the four Si atoms, leaving their Si atom counterparts in the dimers unreacted, in agreement with

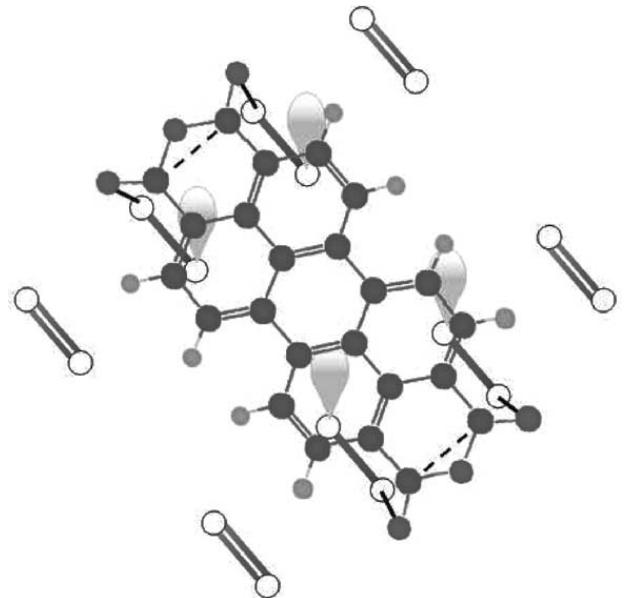


Fig. 6. Binding configuration of PTCDA bonded to the Si(100) surface. The Si atom dangling bonds of reacted dimers are indicated by protruding grey-shaded lobes. The rehybridization of the carbon atoms in the anhydride groups is indicated by dotted lines.

the occurrence of four bright protrusions in the STM images.

Counting statistics shows that the A adsorbates comprise 75% of the entire population of the adsorbates and the B adsorbates 20%. Fuzzy adsorbates and larger adsorbates, like features C, involving probably aggregates of a few molecules, count for 5% of the features seen for a coverage of 0.09 ML. The comparison of the statistic obtained from the STM images for the different adsorbate types with the fraction of chemisorbed PTCDA found by XPS measurements favors therefore a chemisorption state for the adsorbates B. This reaction proceeds through the O atoms, leaving the π -conjugated electron system intact. Such result is in agreement with the chemical products obtained for other π -conjugated electron systems, containing carbonyl groups or not, where it is found that the molecules retain their π -conjugated after the attachment to the surface [16,21]. In the case of PTCDA, the breaking of the C=O double bond lead to the rehybridization of the carbon atoms and the formation of a weak π -type bond between the two carbon atoms of the anhydride groups. Such a result has been already suggested

for the chemisorption of oligomers to the Si(100) surface [22] and is thus favorable in the case of PTCDA since it allows the extension of π -conjugated electron system.

Although the chemistry of the Si(100) surface involves generally cycloaddition reactions of unsaturated organic molecules with Si=Si dimers [23], recent results have shown that maleic anhydride and norbornadiene may bind above the dimer troughs [24]. Such a binding proceeds through the rearrangement of the Si atoms in the dimers and calculations of the binding energies for maleic anhydride bond above the dimer troughs have shown that the reaction supports a model, where the unreacted Si atoms are buckled down [25]. Such a result is consistent with our findings, since this buckling effect reduces the steric hindrance, which may be caused by the four unreacted Si atoms, positioned below the perylene core.

Nevertheless, a small discrepancy exists and may be caused due to the different coverages used in the STM and XPS experiments. Indeed, if the amount of PTCDA deposited on the surface increases to reach 0.6 ML, the molecules begin to overlap and some of them become tilted with respect to the surface plane, as shown in Fig. 7. The tilt of the molecule may provide easier pathways to the chemical binding of the carbonyl groups.

Fig. 7 shows also that the molecule do not adopt any specific conformation on the surface at coverage higher than 0.6 ML. This result suggests that the interaction between the molecule and the surface is strong enough so that the molecules can not react with each other to form an ordered film, as the ordered layers generally obtained on several metallic surfaces [18,26]. Therefore, we suspect that adsorbates A are weakly bound to the surface and that the bonding is accomplished by the delocalized π -electron system of the PTCDA backbone, in agreement with similar adsorption states found for aromatic molecules on the Si(100) surfaces [27].

3.2. High coverages

Fig. 8 shows the XPS data in the C1s region, obtained for a coverage of 2.5 ML PTCDA on

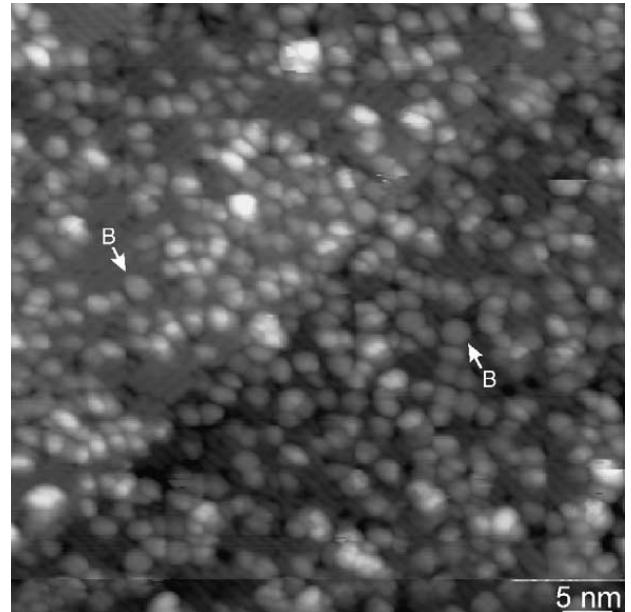


Fig. 7. STM image of 0.6 ML PTCDA adsorbed on the Si(100) surface. The sample voltage and the tunneling current are respectively -3.7 V and 50 pA.

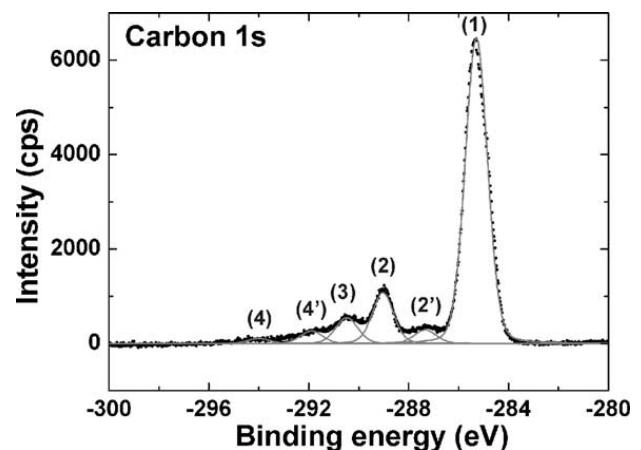


Fig. 8. Carbon 1s spectrum of 2.5 ML PTCDA adsorbed on the Si(100) surface. The assignment of the different peaks is discussed in text.

the Si(100) surface. From the comparison of the signal intensity in this figure with the one in Fig. 2(b), it is clear that the amount of carbon on the surface is much higher. Furthermore, the CL decomposition of this spectrum yields similar peaks than the peaks obtained for a coverage of 1 ML. However, the intensity of the peak labelled

(2'), which corresponds to carbon species bound to Si atoms through O atoms, is now smaller with respect to the peak labelled (2). Such result indicates that a more complicated growth mode than a two-dimensional growth mode appears. To have a deeper insight into the growth mode, the surface was scanned with the STM, as shown in Fig. 9. From Fig. 9(a), it is clear that the growth leads to the formation of islands, with a mean radius and an averaged height of 21.5 ± 2.5 nm and 5.4 ± 1.8 nm, respectively. The top of the island is flat and a molecular structure is observed as shown in Fig.

9(b). This structure consists of rows separated by a distance of 2.0 ± 0.2 nm. In some regions, the unit cells are clearly resolved and consist of two protrusions. The separation between the unit cell in a row is about 1.2 ± 0.2 nm. It is thus consistent with the lattice parameter of the (102) plane of a PTCDA crystal, with two PTCDA per unit cell [7].

While these island are found to be stable and are rarely disrupt with the STM tip, smaller clusters can also be imaged in between the islands as shown in Fig. 10(a). Parallel rows are seen on the top of the cluster and these are separated by

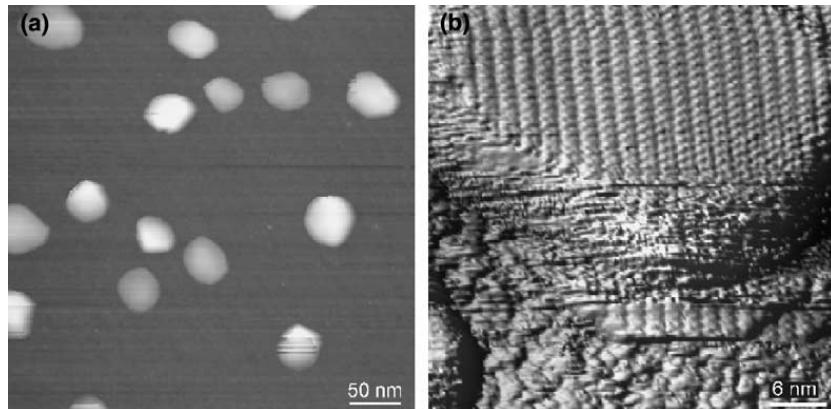


Fig. 9. (a) STM image obtained for a coverage of 2.5 ML PTCDA adsorbed on the Si(100) surface. The islands of PTCDA are spreading on several silicon terraces. The grey scale ranges from 0 (black) to 18.5 nm (white). (b) High resolution STM image of an island. The molecular resolution is visible on top of the PTCDA island, whereas the initial PTCDA layer is disordered at the bottom of the island. The feedback conditions were 3.9 V for the sample voltage and 36 pA for the tunnelling current. The small ordered island in the lowest part of the image is due to a tip artifact.

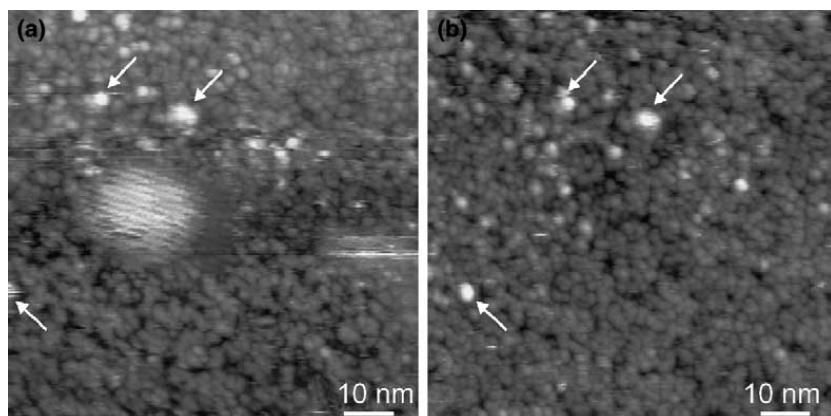


Fig. 10. Two successive STM images, obtained in between the islands of Fig. 8, for a layer coverage of 2.5 ML (sample voltage: -3.7 V, current: 50 pA). The arrows in both images indicate identical features for an easier comparison of (a) and (b). The grey scale ranges from 0 (black) to 3.7 nm (white) in (a) and 3.1 nm in (b).

a distance of 2.0 ± 0.3 nm. Again, the separation agrees with the unit mesh along the long axis of an ordered layer of PTCDA.

The morphology of the surface around the cluster is consistent with the surface observed in Fig. 7: the initial PTCDA layer is disordered, causing an increase of the surface roughness. However, sequences of STM images acquired in the same region clearly show that the cluster diffuses and does not interact strongly with the surface. Therefore, although the surface is not atomically smooth after the deposition of 1 ML of PTCDA, the passivation of the Si dangling bonds by the initial layer is sufficient to prevent the molecules from interacting with the surface. Such a passivation allows the diffusion of molecules at coverage higher than 1 ML. The van der Waals intermolecular interactions, which are known to be responsible for the structure of ordered PTCDA films [7], are thus predominant and lead to the subsequent formation of PTCDA islands. Such a result is in agreement with the results obtained for the growth of pentacene on the Si(100) surface, where the initial layer has been found to be disordered, but is useful to make the surface inert and to allow the formation of ordered pentacene structures [2,6].

By further increasing the coverage to 15 ML (Fig. 11(a)), the number of islands decreases, while their size increases and their shape changes. As a result, a transition occurs between the nucleation regime observed in Fig. 9 and the growth regime obtained for 15 ML. In this regime, the island shapes are consistent with the ones found for PTCDA molecules evaporated on the H-Si(111) surfaces [28], which were found to be the precursor of dendritic islands at higher doses. The contours of the islands are more irregular and the top of the island are not flat any more, as indicated by the STM image shown in Fig. 11(b).

In this growth regime, the islands meet with each other. Two distinguished modes of aggregation may occur: the coalescence of island, giving rise to a redistribution of molecules among both islands, and the impingement of islands, which occurs without redistribution of molecules. Since Fig. 11 shows that the aggregation of the islands yields much rougher islands than those observed

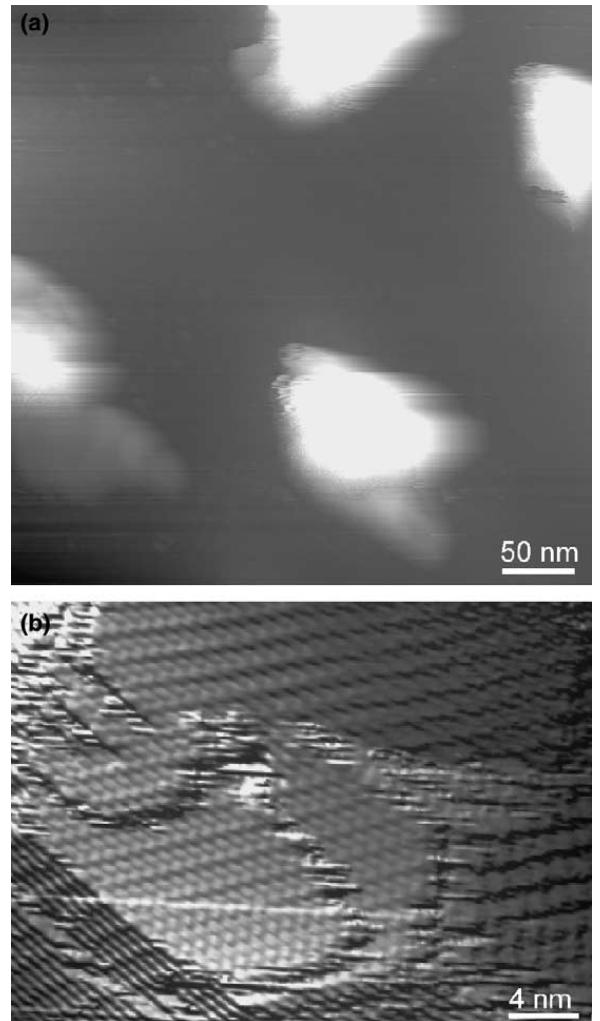


Fig. 11. (a) STM image obtained for 15 ML PTCDA deposited on the Si(100) surface (sample voltage: 3.6 V, current: 55 pA). The grey scale ranges from 0 (black) to 85.1 nm. (b) High resolution STM image obtained on top of a PTCDA island for a layer coverage of 15 ML. The feedback conditions were 2.8 V and 69 pA.

in Fig. 9, impingement occurs and results in the formation of strained islands. Such a strain is evidenced by the dislocation visible in Fig. 11(b), leading to a spiral growth mode for the subsequent molecules impinging on top of the islands.

PTCDA films are known to grow into two co-existing α and β polymorphs, which differs by the orientation of the stacking between subsequent layers. In the α phase, the arrangement of two neighboring (102) planes involves a shift along the longest axis of the unit mesh, whereas in the

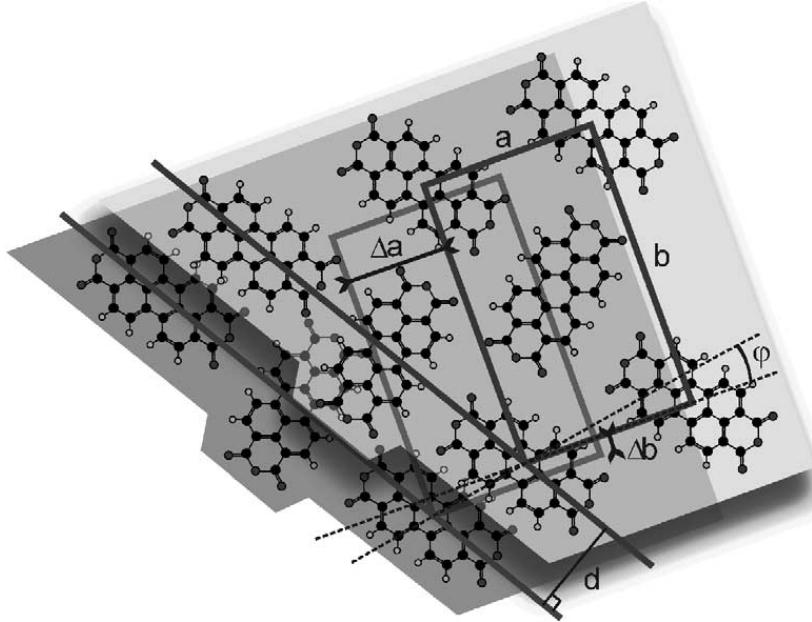


Fig. 12. Schematic drawing of the molecular arrangement at the surface of an island (light grey plane) and in the subsurface layer (dark grey plane). The distance a and b corresponds to the sizes of the unit mesh along the short and long axis, respectively. This unit mesh is similar in both layers and is defined by a rectangle. d is the distance between the edge of the layers, which is running parallel to the diagonal of the unit mesh. φ is the angle between the direction parallel to the short axis and the direction giving by the lateral shift of the subsurface layer.

β phase, the shift occurs along the smallest axis. Similarly to the work of Stöhr et al. [29], using the geometric construction of Fig. 12, we can determine the lateral shift between the subsequent layers from Fig. 11(b), since in Fig. 11(b) the molecular resolution is obtained along with the displacement of the subsurface PTCDA layers. The lateral shifts Δa and Δb in the direction of the two lattice vectors \vec{a} (short axis) and \vec{b} (long axis) of the unit mesh are given by

$$\Delta a = \frac{d \times \cos(\varphi)}{\sin\left(\varphi + \arccos\left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}\right)\right)} \quad (1)$$

$$\Delta b = \frac{d \times \sin(\varphi)}{\sin\left(\varphi + \arccos\left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}\right)\right)} \quad (2)$$

where φ is the angle between the direction parallel to the short axis and the direction giving by the lateral shift of the subsurface layer, d corresponds to the distance between the diagonals of the unit meshes belonging to two neighboring layers

located at the edge of the islands, if we assume that no more than one unit mesh is added on each side, parallel to the diagonals, of the lower layer.

If we consider the molecular arrangement observed at the left bottom corner of Fig. 11(b), we determine the lattice parameters to be $a = 10.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ and $b = 17.9 \pm 0.5 \text{ \AA}$, the angle between the short and the long axis being perpendicular. As one of the facet is clearly seen on this side of the island, we measure a height between subsequent layers of 3.5 \AA and a distance d of 6.8 \AA , yielding a slope of 27° . By further measuring the angle φ , which is found to be 8° , we determine $\Delta a = -2.7 \pm 0.6 \text{ \AA}$ and $\Delta b = 1.0 \pm 0.6 \text{ \AA}$. These lateral shifts differ therefore from the shift obtained for the α phase and the β phase of bulk PTCDA.

4. Conclusion

We have shown that the PTCDA molecules of the initial layer formed on the Si(100) surface have different adsorption states. Surprisingly, a limited number of molecules are found covalently bound

and as already observed in the case of other aromatic compounds with external groups, the attachment is made selectively to the Si(100) surface through these external groups, allowing the product to increase its conjugation. The different adsorption states lead to a disordered layer, which nevertheless prevents the molecules in the overlayer from interacting with the substrate. Such initial layer provides thus the passivation of the Si(100) surface and gives rise to the spontaneous formation of PTCDA ordered islands for subsequent deposition. The arrangement of the top layer of the islands is consistent with the arrangement found in the (102) plane of the PTCDA bulk phase and is in favor of the formation of islands with a single crystal phase, for PTCDA coverage of a few monolayers.

Acknowledgment

This work was supported by the European Community's Human Potential Programme under contract HPRN-CT-2001-00320, NANOSPEC-TRA and by IRCICA.

References

- [1] J. McGinness, P. Corry, P. Proctor, *Science* 183 (1973) 853.
- [2] F.-J. Meyer zu Heringdorf, M.C. Reuter, R.M. Tromp, *Nature* 412 (2001) 517.
- [3] R.J. Hamers, J.S. Hovis, M.C. Greenlief, D.F. Padowitz, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3879.
- [4] R.J. Hamers, S.K. Coulter, M.D. Ellison, J.S. Hovis, D.S. Padowitz, M.P. Schwartz, M.C. Greenlief, J.N. Russell, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 617.
- [5] G. Hughes, J. Roche, D. Carte, T. Cafolla, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 1620.
- [6] K.P. Weidkamp, C.A. Hacker, M.P. Schwartz, X. Cao, R.M. Tromp, R.J. Hamers, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 11142.
- [7] S.T. Forrest, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1793.
- [8] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
- [9] P.J. Unwin, D. Onoufriou, C.P.A. Mulcahy, T.S. Jones, *Surf. Sci.* 482–485 (2001) 1210.
- [10] A. Patnaik, C.O. Li, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3049.
- [11] H. Bubert, J. Lambert, P. Burba, *J. Anal. Chem.* 368 (2000) 274.
- [12] J.L. Armstrong, J.M. White, J. Langell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1146.
- [13] R. Schlaf, et al., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1499.
- [14] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, E. Umbach, *J. Electron Spec. Related Phenom.* 96 (1998) 11.
- [15] J.B. Guftafsson, E. Moons, S.M. Widstrand, M. Gurnett, L.S.O. Johansson, *Surf. Sci.* 572 (2004) 32.
- [16] L. Fang, J. Liu, S.S. Coulter, X. Cao, M.P. Schwartz, C. Hacker, R.J. Hamers, *Surf. Sci.* 514 (2002) 362.
- [17] E. Umbach, *Prog. Surf. Sci.* 35 (1991) 113.
- [18] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 4113.
- [19] J.J. Boland, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2458.
- [20] L.C. Teague, J.J. Boland, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3820.
- [21] M.L. Schwartz, R.J. Halter, R.J. McMahon, R.J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 224.
- [22] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, *Langmuir* 19 (2003) 3350.
- [23] R.J. Hamers, S.K. Coulter, M.D. Ellison, D.F. Padowitz, M.P. Schwartz, C.M. Greenlief, J.N. Russell, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 617.
- [24] T. Bitzer, T. Rada, N.V. Richardson, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4535.
- [25] A. Bilić, J.R. Reimers, W.A. Hofer, N.S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 341.
- [26] M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, F. Sellam, K. Leo, *Surf. Sci.* 491 (2001) 255.
- [27] A.J. Mayne, M. Lastapis, G. Baffou, L. Soukassian, G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 45409.
- [28] Q. Chen, T. Rada, Th. Bitzer, N.V. Richardson, *Surf. Sci.* 547 (2003) 385.
- [29] M. Stöhr, M. Gabriel, R. Möller, *Eur. Phys. Lett.* 59 (2002) 423.

Growth mechanism of organic nanocrystals on passivated semiconductor surfaces

F. Vaurette, J. P. Nys, B. Grandidier,* C. Priester,[†] and D. Stievenard

*Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) (CNRS, UMR 8520) Département ISEN,
41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France*

(Received 21 June 2006; revised manuscript received 11 January 2007; published 21 June 2007)

We describe the formation of organic nanocrystals from 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecules on the inert H-Si(100) surface. Scanning tunneling microscopy reveals specific orientations and morphologies for the nanocrystals. By determining the coincidences between the surface and interfacial molecular lattices, we show that the molecule-surface interaction governs the growth process. Based on this coincidence model, we predict the shape of PTCDA nanocrystals on other passivated semiconductor surfaces.

DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235435

PACS number(s): 61.46.Hk, 68.37.Ef, 81.07.Nb, 81.10.Aj

I. INTRODUCTION

Supramolecular assembly is a promising approach for the integration of organic and inorganic materials into hybrid electronic or optoelectronic structures.^{1,2} Predicting the molecular organization on an inorganic surface is therefore a crucial issue, since this organization impacts strongly on the electrical and optical qualities of the organic materials.^{3,4} However, in contrast to the growth of inorganic systems, the assembly of organic molecules into crystals on a surface is more difficult to handle because of the molecular degrees of freedom, allowing the molecules to adopt different orientations and to accommodate with significant strain to the inorganic lattice.

Since the self-assembly of organic crystals is governed by noncovalent interactions between molecules, successful strategies to grow highly ordered structures are generally based on the use of inert surfaces, where the molecular interaction with the surface is weak with respect to the intermolecular interactions. Such a concept has given rise to a rich variety of two-dimensional self-assembled molecular nanostructures.^{5,6} However, when the growth proceeds through the formation of islands, the physical mechanisms at the origin of the island morphologies are still not well understood.

In this work, we investigate the formation of nanocrystals from the self-assembly of the prototypical 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecules on a hydrogen terminated silicon (100) surface. This surface serves as a model system to understand the rules governing the evolution of the growth on inert semiconductor surfaces. By studying the growth of PTCDA nanocrystals with scanning tunneling microscopy (STM) and determining the equilibrium configurations of the molecular overlayer with a simple model based on the coincidences between the PTCDA and Si surface lattice sites, we are able to explain the nanocrystal orientations and morphologies and predict those which should be grown on other passivated semiconductor surfaces.

II. EXPERIMENTS

To prevent the chemical bonding of the molecules to the Si dangling bonds^{7,8} (DBs) and ensure their diffusion on the

surface, considerable care was taken to monitor precisely the concentration of unsaturated Si DBs and keep this concentration as small as possible during the passivation of the Si(100) surface with hydrogen.⁹ Prior to their deposition onto the H-Si(100) surface, the purified molecules were thoroughly degassed below the sublimation temperature in ultrahigh vacuum. During the deposition process, the substrate temperature was kept at room temperature, whereas the molecules were sublimed at a temperature above 695 K, the evaporation rate being in the range 0.05–0.1 layer/s.

In contrast to the deposition of PTCDA onto the bare Si(100) surfaces, where the nucleation of the islands occurs after the formation of a rough molecular monolayer,⁸ a few PTCDA islands are already observed for small molecular coverage, whereas the rest of the Si terraces appear atomically flat, as shown in Fig. 1(a). For a coverage of 0.1 monolayer (ML), we measure a density of 1.5×10^{10} islands cm^{-2} . Between the few islands, small bright protrusions are also visible and correspond to single PTCDA molecules or small aggregates of molecules, which have reacted with unsaturated Si DBs.

By increasing the concentration of molecules deposited on the surface to reach 0.3 ML, the density of the islands increases to $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [Fig. 1(b)]. At a coverage of 0.8 ML [Fig. 1(c)], the density of the islands is $3.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, thus indicating a slowdown of the nucleation process: newly deposited molecules predominantly join existing islands, thus limiting the nucleation of new islands and a few islands start to coalesce. However, the coalescence process is still negligible to affect the evolution of the island morphology.

As already observed for PTCDA crystallites grown on metallic surfaces,¹⁰ for all the coverages observed in Fig. 1, the islands exhibit six edges, giving them an irregular hexagonal shape. More remarkably, the growth of PTCDA islands on the H-passivated Si(100)-(2×1) seems to proceed primarily in particular directions, as highlighted in the histogram of Fig. 2(a). Indeed, from the detailed observation of 250 islands, only a limited number of azimuthal orientations are found and such number does not increase significantly with a higher density of islands on the surface.

While the irregular hexagonal geometry of the flat islands observed in the large scale images of Fig. 1 is indicative of the formation of crystalline islands, the crystallite character

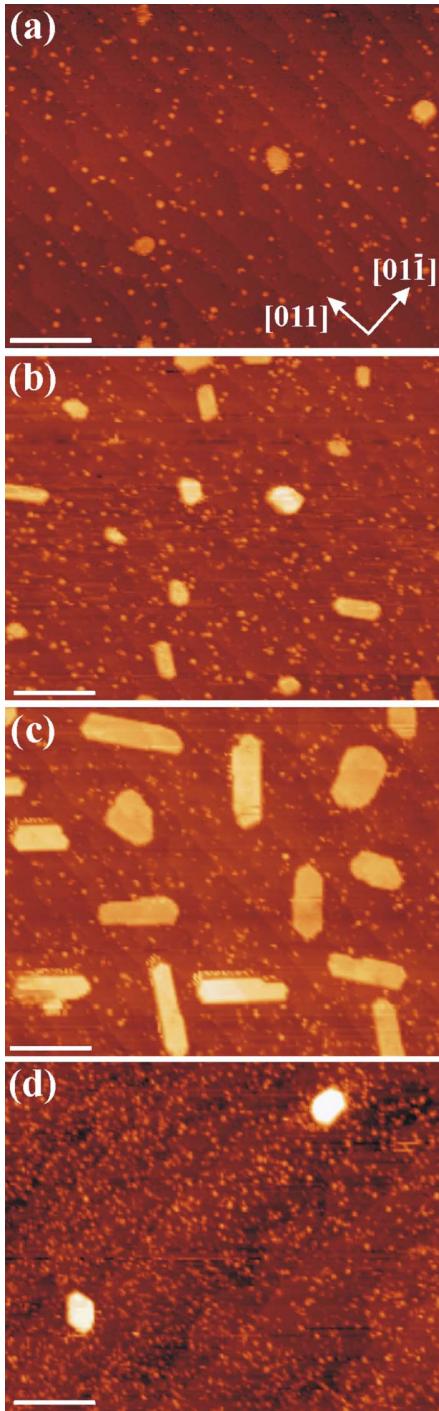


FIG. 1. (Color online) STM images of PTCDA nanocrystals self-assembled on the H-Si(100)-(2×1) surface. The PTCDA coverage was (a) 0.1 ML, (b) 0.3 ML, (c) 0.8 ML, and (d) 0.3 ML, respectively. In addition to the nanocrystals, numerous small bright features are observed on the terraces and correspond to saturated Si dangling bonds by PTCDA molecules. Their concentration is similar in (a)–(c) and higher in (d). In all the images, the gray scale ranges from 0 (dark) to 3 nm (bright). The scale bar is 40 nm.

of the islands is clearly observed in Fig. 3. The molecular arrangement visible at the top of the islands is similar to the herringbone structure found for the (102) plane of the

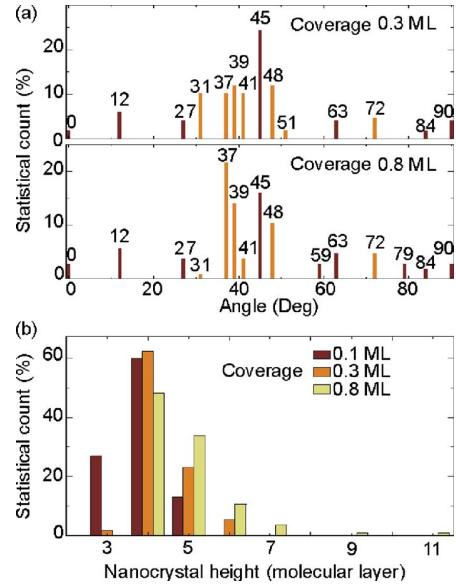


FIG. 2. (Color online) (a) Histogram of the nanocrystal orientations measured for two PTCDA coverages (ML) and defined as the angle between the molecular lattice vector a (short axis) and the Si short lattice vector a_{Si} . The light bars are used to point out the orientations that correspond to elongated nanocrystals along a . The angle is given as $\pm 1^\circ$. (b) Histogram of the nanocrystal height.

PTCDA bulk crystal with two molecules being perpendicular with respect to each other in an unit cell.¹¹ Such an arrangement is also in agreement with the crystallites of PTCDA grown on metallic surfaces and on the Si(100) surface.^{8,10,12}

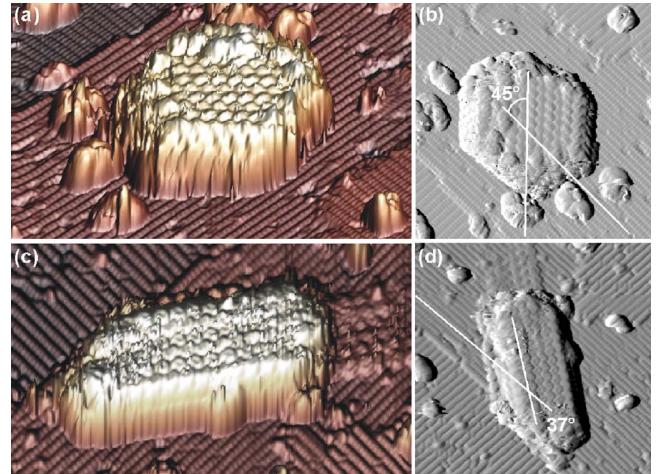


FIG. 3. (Color online) [(a) and (c)] Three-dimensional view of high-resolution STM images as well as the respective top views [(b) and (d)] of two PTCDA nanocrystals self-assembled on the H/Si(100)-(2×1) surface, where individual PTCDA molecules are resolved in the nanocrystals (sample voltages of -2.1 and -2.0 V and tunneling currents of 39 and 48 pA, respectively). The orientations θ between the short molecular axis of the nanocrystals and the short lattice vector of the H/Si(100)-(2×1) surface are indicated in the top view STM images. The ratio between the length (short molecular axis) and the width (long molecular axis) for the nanocrystal shown in (c) is 2.5:1.

TABLE I. Summary of the integer values, which yield a coincidence between the PTCDA lattice and the H-Si(100) surface, as well as the orientation θ between both lattices, the angle Γ between the PTCDA lattice unit vectors, and the misfit in the direction of the molecular lattice unit vectors. The coincidences are listed in order of increasing average misfit. The relationship between \mathbf{m} and \mathbf{n} , a and b , and the H-Si(100) Si surface vectors are defined in the text. Orientations in boldface correspond to elongated nanocrystals along a . Higher pairs of coincidence having an orientation already obtained for smaller pairs are not given.

Coincidence (\mathbf{m}, \mathbf{n})	Misfit					Orientation (\mathbf{m}, \mathbf{n})	Misfit				
	Orientation	θ (deg)	Γ (deg)	a (%)	b (%)		Orientation	θ (deg)	Γ (deg)	a (%)	b (%)
(1,1)		45.0	90.0	-9.2	9.1	(3,2)	40.6	89.4	-5.2	5.7	
(3,1)		63.4	85.2	-4.3	3.9	(4,2)	45.0	85.6	9.0	-8.2	
(3,2)		26.6	94.8	-4.3	3.9	(3,1)	63.4	85.2	-8.0	7.1	
(3,2)		12.5	85.5	-1.3	0.7	(3,2)	26.6	94.7	-8.0	7.1	
(2,1)		38.7	91.8	2.8	-3.6	(3,2)	73.3	85.8	7.3	-8.2	
(4,2)		51.3	88.2	2.8	-3.6	(3,2)	12.5	85.8	-5.2	3.9	
(4,2)		41.6	90.4	-3.3	2.5	(2,2)	18.4	91.7	-2.5	3.9	
(4,3)		48.0	93.0	8.0	-9.1	(4,2)	41.6	90.4	-7.1	5.7	
(3,2)		40.6	89.4	-1.3	2.5	(4,2)	55.0	88.7	-5.8	7.6	
(4,2)		31.0	94.4	-6.4	7.8	(3,1)	36.9	90.0	2.8	-0.5	
(3,2)		36.9	94.9	7.0	-9.2	(3,2)	0.0	90.0	2.8	-0.5	
(4,2)		59.0	92.7	-6.4	4.3	(3,1)	90.0	90.0	2.8	-0.5	
(4,2)		55.0	88.7	-2.0	4.3	(3,2)	51.3	90.0	2.8	-0.5	
(3,2)		58.0	94.9	9.6	-3.6	(4,3)	48.0	93.0	3.7	-6.2	
(3,2)		53.1	90.0	7.0	-3.6	(3,3)	48.8	93.8	9.3	-6.2	
(3,1)		90.0	90.0	7.0	-3.6	(3,2)	78.6	91.7	4.8	-8.2	
(3,2)		0.0	90.0	7.0	-3.6	(2,2)	38.7	87.5	-1.2	5.7	
(2,2)		71.6	95.5	7.0	-3.6	(3,2)	58.0	91.6	-3.0	7.6	
(3,1)		69.4	91.2	-8.5	3.8	(2,1)	71.6	93.3	-2.5	7.1	
(3,2)		11.3	90.0	9.1	-1.6	(2,2)	80.5	91.8	-6.1	1.4	
(3,2)		78.7	90.0	9.1	-1.6	(4,2)	51.3	85.0	-1.2	7.6	

To get a better insight into the molecular structure of the islands, we analyze their height distribution for different coverages in Fig. 2(b). If we consider that the different molecular layers in an island are all parallel to the Si surface, we find that the height of the island is a multiple integer of molecular layers separated by 3.23 ± 0.03 Å. Since in the bulk crystal the PTCDA molecular layers are separated by 3.21 Å along the [102] direction, this result indicates that the internal structure of the islands consists of stacked molecular layers, thus leading to the formation of PTCDA nanocrystals.

Furthermore, the height distribution does not change significantly with increasing molecular coverage up to 0.8 ML. As a result, the nanocrystal heights are always much smaller than their in-plane sizes. From the shape of the nanocrystals, we know that the nanocrystals consist of eight facets, two of them being parallel to the Si surface. As the heights of the facets on the edge are of the order of four to five molecular layers, their areas are much smaller than the area of the facet in contact with the silicon surface. The evolution of the nanocrystals with increasing coverage is therefore predominantly governed by the minimization of the interfacial energy between the nanocrystal and the Si surface rather than by lowering the surface tension of the six edges perpendicular to the surface.

Finally, it is worth noting that this approach is restricted to defect-free passivated semiconductor surfaces. Indeed, an increase of unsaturated DBs on the H-Si(100) surface, where small molecular aggregates are trapped, results in a different evolution of the growth. For example, the surface shown in Fig. 1(d) yields an island density of 0.3×10^{10} cm⁻² with an average island height consisting of nine molecular layers. Such a density is ten times smaller than the density obtained for the surface observed in Fig. 1(b). In this case, the distance between two unsaturated DBs is smaller than the initial island size observed in Fig. 1(a) and, as a result, the DBs are likely to alter the nucleation process.

III. MODEL AND DISCUSSION

Although potential-energy calculations are generally required to investigate theoretically the equilibrium structural configurations of the molecular arrangements, these approaches are computationally intensive. In contrast, the determination of the coincidences between the molecular and surface lattices has been shown to give good insight into two-dimensional molecular arrangements.¹³

TABLE II. Summary of the integer values that yield a coincidence between the PTCDA lattice and two different passivated semiconductor surfaces. For the H-Si(111) and Se-GaAs(100) surfaces, θ is defined as the angle between b and the Si unit vector along a $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction and the angle between a and the GaAs short lattice vector, respectively. Due to the threefold symmetry of the H-Si(111) surface, three orientations are found for each coincidence.

Coincidence (\mathbf{m}, \mathbf{n})	Orientation θ (deg)	Misfit		Coincidence (\mathbf{m}, \mathbf{n})	Orientation θ (deg)	Misfit	
		a (%)	b (%)			a (%)	b (%)
H-Si(111), phase α							
(3,1)	19.1, 40.9, 79.1	-1.9	2.1	(3,2)	8.9, 51.1, 68.9	-0.9	1.0
(3,2)	14.7, 45.3, 74.7	5.4	5.0	(3, 2)	20.2, 39.8, 80.2	4.3	-4.1
(3,2)	13.0, 47.0, 73.0	-4.9	4.3	(3,1)	19.1, 40.9, 79.1	-5.8	5.3
(2,2)	4.7, 55.3, 64.7	-2.4	1.6	(3,2)	14.7, 45.3, 74.7	-1.3	2.0
(3,2)	8.9, 51.1, 68.9	3.2	-2.1	(2,2)	4.7, 55.3, 64.7	-6.2	4.8
Se-GaAs(100), phase α							
(3,1)	63.4	-4.3	3.9	(3,2)	40.6	-5.2	5.8
(3,2)	26.6	-4.3	3.9	(3,2)	12.5	-5.2	3.9
(3,2)	12.5	-1.3	0.7	(2,2)	18.4	-2.5	3.9
(2,1)	38.7	2.8	-3.6	(2,2)	63.4	3.5	-2.0
(3,2)	40.6	-1.3	2.5	(3,1)	90.0	2.8	-0.5
H-Si(111), phase β							
Se-GaAs(100), phase β							

By rotating arbitrarily the molecular lattices with respect to the Si surface lattice, allowing significant distortion in the molecular unit cell with respect to the unit cells of the PTCDA bulk phase, we determine the occurrence of the coincidence (\mathbf{m}, \mathbf{n}) for the molecular lattices¹¹ and the associated azimuthal orientations (see Fig. 4). Whereas the interfacial molecular structure cannot be obtained experimentally by STM, one can reasonably assume that the measured global orientation of a nanocrystal is also the orientation at the basis of the nanocrystal. We can thus compare the calculated azimuthal orientations with the ones, measured to $\pm 1^\circ$, from the STM images.

For a coverage of 0.3 ML, most of the nanocrystals have their lateral size smaller than the Si terrace width and the Si step edges have no influence on the nanocrystal orientation. Writing the unit vectors a and b of the molecular layers in terms of the Si surface vectors a_{Si} and b_{Si} , we look for integer values \mathbf{m} and \mathbf{n} that allow the coincidence between both lattices. We consider only small integers because of the limited number of unit cells observed at the surface of the nanocrystals:

$$\mathbf{m}a = x_1 a_{\text{Si}} + y_1 b_{\text{Si}},$$

$$\mathbf{n}b = x_2 a_{\text{Si}} + y_2 b_{\text{Si}},$$

where x_1, y_1, x_2 , and y_2 correspond to integers.

Eliminating molecular layers where the angle Γ between a and b is out of the range $90^\circ \pm 5^\circ$, a range consistent with a rectangular unit cell commonly found in previous studies of PTCDA nanocrystals,^{10–12} we finally obtain a limited

number of angles θ (Table I). Remarkably, those angles correspond to the observed azimuthal orientations given in Fig. 2(a).

To get more insight into the nanocrystal shapes, we calculate the misfits between both lattices in the directions of the PTCDA unit vectors. Since two bulk structures (α and β phases) coexist for PTCDA,¹¹ we define the misfit along a as:

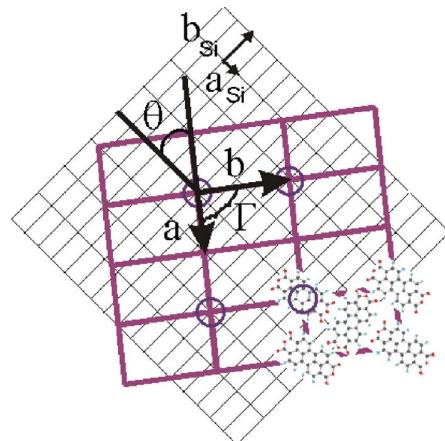


FIG. 4. (Color online) Example of a schematic diagram for a PTCDA layer commensurate to the Si(001)-(2 \times 1) surface lattice with a (2,1) coincidence. A few points of coincidence between both lattices are encircled. The angles between the molecular lattice vectors a (short axis) and b (long axis) and the azimuthal angle between and the Si short lattice vector a_{Si} are labeled by Γ and θ , respectively. The PTCDA arrangement is shown for a PTCDA unit cell.

$$\text{misfit}_a = \frac{\sqrt{(x_1\|a_{\text{Sil}}\|)^2 + (y_1\|b_{\text{Sil}}\|)^2}}{m \times \|a_{\alpha,\beta}\|} - 1,$$

where $\|a_\alpha\|$ and $\|a_\beta\|$ equal 11.96 and 12.45 Å. A similar misfit is defined along b , replacing $\|a_\alpha\|$ by $\|b_\alpha\|=19.91$ Å or $\|a_\beta\|$ by $\|b_\beta\|=19.30$ Å and x_1 , y_1 by x_2 , and y_2 .

From the misfits, we evaluate the strain in the nanocrystals. The nanocrystals with the smallest average strain correspond to those where the misfits have opposite signs but similar amplitudes, since such counterbalanced in-plane deformation provides a more stable structure. These coincidences appear first in Table I (so that the lower ones in the table are less likely to nucleate). Furthermore, a difference of misfit along a and b is likely to induce a preferential direction for the growth. Indeed, if the smallest misfit is along a , the growth is favored in this direction leading to the formation of elongated nanocrystals along a . The knowledge of the misfits thus provides a good understanding of both types of observed morphologies in Fig. 1. For example, nanocrystals oriented at 45° show a regular hexagonal shape [Fig. 3(a)], since both misfits have a similar amplitude, whereas the nanocrystal with an orientation of 37° appears elongated [Fig. 3(c)], due to a smaller misfit along a . Comparing Fig. 2(a) with Table I, one can observe that the orientation of the elongated nanocrystals matches the one of the calculated coincidences, and for these coincidences, we can note that the molecular layer has always a residual strain. In contrast, the more symmetrical shapes occur for coincidences with better strain compensation. It also appears that phase α fits better with experiment, which is consistent with Ref. 14. However, one has to keep in mind that strain considerations are not the only ones to take into account when tempting to predict the shape of nanocrystals: lateral surface considerations are important also. It appears from experiment (see Fig. 3) that stable PTCDA nanocrystal facets are along the a direction and two other directions about $\pm \arctan(b/a)$ (that is 59° for α phase and 57.2° for β phase) away from a direction, one of which corresponding to a favorable way to “cut” the PTCDA unit cell displayed in Fig. 4. This implies that having a nanocrystal elongated along the b axis would require a “saw-

tooth” facet much less stable than a facet along the a direction. This means that for any coincidence with a smaller misfit along a , both facets and strain considerations tend to favor elongated islands, whereas for any coincidence with a smaller misfit along b , facets and strain considerations have opposite effects so that rather hexagonal shaped nanocrystals are observed.

From these findings, the following growth scenario emerges: due to the passivation of the silicon surface, the PTCDA molecules self-organize into nanocrystals through a Volmer-Weber growth mode, where a three-dimensional growth is initiated without the formation of a wetting layer. Once the nucleation has occurred, the growth is dominated by the interaction between the Si lattice and the first molecular layer until the molecular coverage becomes too high and nanocrystals start to coalesce. Since other technologically important semiconductor surfaces can be passivated, our model should also account for a good description of the nanocrystal morphologies on these surfaces. Table II provides results for the H-Si(111) and Se-GaAs(100) surfaces.

According to this model, the difference of misfits for the smaller strained PTCDA nanocrystals on the H-Si(111) surface is small. The occurrence of elongated nanocrystals on this surface is therefore expected to be weak, which is consistent with the shapes observed in Ref. 15. A high-resolution STM image of a hexagonal nanocrystal with an orientation of 40.9° is also shown in Ref. 15. This orientation corresponds to the angle we predict for the smallest strained nanocrystal. III-V (100) surfaces passivated with chalcogens are other technologically important surfaces. Optical and electrical characterizations of PTCDA films grown on the Se-GaAs(100)-(2 × 1) surface have been performed recently.^{16,17} For this surface, our prediction shows that nanocrystals with elongated shapes can be grown.

In conclusion, the results described here should apply for a wide range of other organic molecules and provide an excellent opportunity to control the morphology of organic nanocrystals. The possibility to assemble anisotropic nanocrystals is very exciting in the prospect to produce quasi-one-dimensional carrier transport or anisotropic light emission in hybrid organic-semiconductor materials.

*Electronic address: bruno.grandidier@isen.fr

†Electronic address: catherine.priester@isen.fr

¹D. Adam *et al.*, Nature (London) **371**, 141 (2002).

²W. A. Schoonveld, J. Wildeman, D. Fichou, P. A. Bobbert, B. J. Van Wees, and T. M. Klapwijk, Nature (London) **404**, 977 (2005).

³H.-J. Brouwer, V. V. Krasnikov, T.-A. Pham, R. E. Gill, and G. Hadzioannou, Appl. Phys. Lett. **73**, 708 (1998).

⁴F. J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, Nature (London) **412**, 517 (2001).

⁵J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, and P. H. Beton, Nature (London) **424**, 1029 (2003).

⁶J. V. Barth, G. Costantini, and K. W. A. Kern, Nature (London)

437, 671 (2005).

⁷J. B. Guhaftsson, E. Moons, S. M. Widstrand, M. Gurnett, and L. S. O. Johansson, Surf. Sci. **572**, 32 (2004).

⁸T. Soubiron, F. Vaurette, J. P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart, and D. Stiévenard, Surf. Sci. **581**, 178 (2005).

⁹C. Syrykh, J. P. Nys, D. Stiévenard, and B. Legrand, J. Appl. Phys. **85**, 3887 (1999).

¹⁰Th. Wagner, A. Bannani, C. Bobish, H. Karacuban, M. Stöhr, M. Gabriel, and R. Möller, Org. Electron. **5**, 35 (2004).

¹¹S. T. Forrest, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **97**, 1793 (1997).

¹²M. Stöhr, M. Gabriel, and R. Möller, Europhys. Lett. **59**, 423 (2002).

¹³A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, and T. Kobayashi, J. Appl. Phys.

- ⁷⁶, 4113 (1994).
¹⁴B. Krause, A. C. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, and D. Smilgies, Phys. Rev. B **66**, 235404 (2002).
¹⁵G. Sazaki *et al.*, J. Cryst. Growth **262**, 196 (2004).
¹⁶T. U. Kampen, G. Salvan, M. Friedrich, D. A. Tenne, S. Park, and D. R. T. Zahn, Appl. Surf. Sci. **166**, 387 (2000).
¹⁷A. Bolognesi, A. Di Carlo, P. Lugli, T. Kampen, and D. R. T. Zahn, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2719 (2003).

Resistivity and surface states density of n and p type silicon nanowires

F. Vaurette, J.P. Nys, D. Deresmes, B. Grandidier and D. Stiévenard^{a)}

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, IEMN, (CNRS, UMR 8520)

Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France

The resistivity as well as the density of surface states of semiconductor nanowires are not measurable using classical electrical measurements as capacitance-voltage technique, due to a too low capacitance associated with a single nanowire. To overcome this problem, we measured the resistance of a set of n and p doped silicon nanowires versus their length and their width. Thus, we deduce both the resistivity and the density of surface states of the nanowires. This approach could be extended to any nanowires, once their shape is known.

I. INTRODUCTION

Bottom-up elaboration of semiconductor nanowires (NWs) has reached a great interest since the pioneering works of Lieber *et al.*,^{1 2 3} showing the possibilities to obtain new electrical and optical devices integrated in novel architectures,⁴ using low cost microfluidic based manipulation⁵ or more recently, Langmuir-Blodgett derived technique.⁶ These NWs are generally synthesized by employing metal nanoclusters as catalysts via vapour-liquid-solid (VLS) process.⁷ The nanowire doping is performed using various gases as B₂H₆ (p type) or PH₃ (n type) during the growth but the doping efficiency in NW is up to now unknown as well as the electrical activity of dopant in NWs.⁸ Indeed, there are only few direct electrical measurements of the doping level,⁹ a key parameter, as it was usually done on p-n or Schottky devices using, for example, capacitance-voltage techniques.¹⁰ Moreover, due to the high surface-volume ratio of the NWs, the surface states play an important role on the electrical behaviour of the NW. Depending on their electrical activity, the measured conductance can vary on a few orders of magnitudes¹¹ and theoretical calculations have recently confirmed their importance on the NW conductance^{12,13}.

In this paper, we determine the density of NWs surface states both with their resistivity. For that, we need a set of NWs with different lengths and various widths, and we measured the resistance of NWs of varying cross-section and length. At the moment, it is difficult to routinely obtain calibrated NWs in length and diameter from CVD growth. So, we used e-beam based lithography and related techniques on SOI substrate to fabricate NW with well defined shapes.

II. EXPERIMENTAL RESULTS

Silicon NWs were fabricated using e-beam lithography and RIE etching on SOI substrate. The thickness h_0 of the silicon layer was carefully measured using ellipsometry technique. However, as during the technological process of fabrication, two HF treatments were used, one for the initial cleaning of the surface and the second for the removing of the HSQ resist, we deduce 1.5 nm¹⁴ on the initial measured value h_0 (typically, h_0 is of the order of 20 nm).

The top silicon layers were intentionally doped with 10²⁰ cm⁻³ arsenic or boron impurities for n-type and p-type substrates respectively. Hall measurements, performed on van der Pauw structures with a square geometry of 100 μm × 100 μm, confirm this doping level. We found for the n-type 1.13 ± 0.01 10²⁰ cm⁻³ and for the p-type 1.34 ± 0.04 10²⁰ cm⁻³. The thickness of silicon dioxide is 145 nm below the device layer, with a silicon substrate thickness of 700 μm underneath. Combining HSQ resist (Hydrogen Silsesquioxane) as mask with RIE etching with a SF₆/N₂/O₂ plasma, we obtain NW widths from typically 100 nm down to 30 nm, with lengths ranging from 100 to 1400 nm.

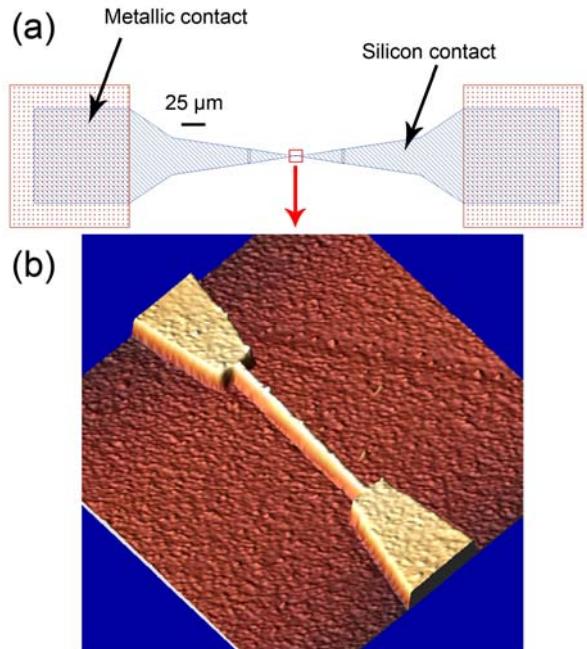


Figure 1. (Color online) (a) Typical lay-out for the nanowires with their contacts. (b) 3D tapping mode AFM image of a nanowire with a length of 1400 nm and a width of 35 nm. Z scale ranges from 0 to 25 nm.

The structures are connected with evaporated metallic contacts. For n type device layers, the ohmic contact is made of 50 nm of titanium covered by 100nm of gold. For p type device layers, the ohmic contact consists of a stack of 12 nm of titanium, 200 nm of aluminium, 40 nm of nickel and a final layer of 100 nm of gold. The widths of the nanowires are determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by Atomic Force Microscopy (AFM). A typical lay-out is given in Figure 1(a) and a typical tapping mode AFM image of a NW is given in Figure 1(b). Figures 2(a) and (b) show the measured resistance R_T of various nanowires versus their length and their width for p and n type doping respectively. Linear behaviours are obtained for R_T as a function of the NW length L .

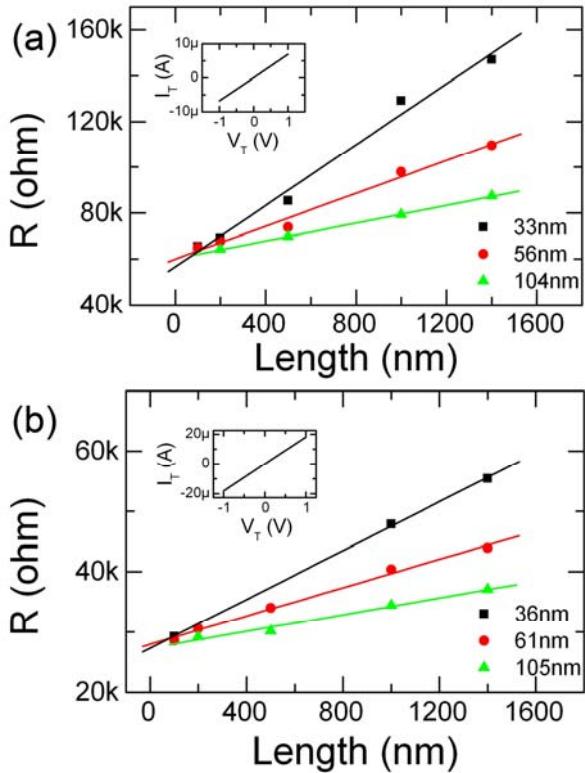


Figure. 2. (Color online) Resistance versus the length for different widths for p-type NW (a) and n-type NW (b). The respective insets are the I-V curves for NW with a length of 1400 nm and a width of 33 nm and 36 nm.

III. DISCUSSION

To determine the resistance of the NWs, we must first consider that the metallic contacts are placed far away from the NWs and a resistance R_s , between the metallic contact and the NW ends, in series with the resistance R_{NW} of the NW, contribute to the whole resistance R_T of the system. Furthermore, the NWs are covered by a native oxide layer on their surface, and this layer contains numerous interface states, which can trap free carriers and create a space charge region in the Si NWs, modifying thus the resistance of the NWs.

As the thickness and width of the NWs are well above 10 nm, we do not expect any confinement effects on defect energy levels⁸ as well as modification of the nature of the defects¹³ since theoretical calculation predict a modification of the nature of the defects (surface reconstruction on the edge of the nanowires) only for nanowire with size less than 6 nm. The precise nature of the defects is not the main objective of this study and it has no consequence on the following analysis. The charge state of the defects is *a priori* assumed to be positive or negative and the validity of this initial hypothesis is verified thanks to the self-consistent of the deduced values of the resistivity and of the concentration of surface states, as described after.

It is well known that at the Si-SiO₂ interface, these defects introduce two energy levels in the silicon gap. Those levels are located at 0.3 eV below the conduction band and above the valence band respectively, in the Si band gap, and are associated with -/0 and 0/+ charge states.¹⁵ So, we assume that the energy levels are the same as the ones measured at the bulk interface. From the doping concentration of the NWs, we can further consider that the charge state is negative for n-type doping, and positive for a p-type doping. So, in each case, in order to compensate these charges, a depleted region is induced in the NWs. This is illustrated in Figure 3 where positive charges are sketched at the interface between the oxide layer and a p-doped Si NW (the oxide layer is not reported). In contrast, we do not expect to have a significant depleted layer at the bottom of the NWs, because the oxide layer of the SOI substrate is a thermal one and the density of interface states between the Si device layer and the buried oxide layer can be considered negligible.

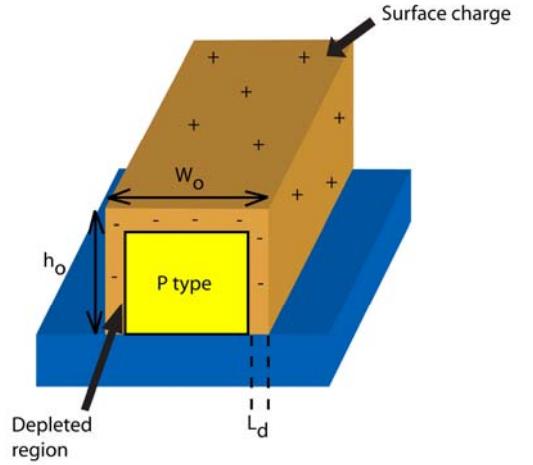


Figure. 3. (Color online) Schematic diagram of a p-doped nanowire with charges located at the surfaces. W_0 and h_0 are the width and the height of the nanowire respectively, and L_d is the depletion width due to surface defects.

Therefore, the resistance R_{NW} of the nanowire can be written as:

$$R_{NW} = \rho L / A_e \quad (1)$$

where ρ is the silicon resistivity, L the length of the nanowire and the cross-section A_e given by :

$$A_e = (W_0 - 2 L_d) (h_0 - L_d) \quad (2)$$

with W_0 the width of the non depleted NW and L_d the width of the depleted region in the Si NW.

In order to satisfy charge neutrality, the positive surface charges are balanced by the negative space charges in the depletion region of the nanowire, i.e.

$$\int_S N_s dS = \int_V N_A dV \quad (3)$$

where N_s is the surface-charge density and N_A is the doping level. Assuming a uniform surface-charge density and depletion-charge density, Eq(3) leads to :

$$N_s = \frac{N_A (A_0 - A_e)}{2h_0 + W_0} \quad (4)$$

where A_0 is the cross-section of the nanowire, equal to the product $W_0 h_0$.

In order to determine L_d , ρ , and N_s , we need a new relation. For that, we measure the resistance of nanowires versus their length and their width. For a given width W_i , the slope s_{wi} of the curve R_{NW} versus L is equal to ρ/A_{ei} . For a given resistivity and for a set of widths i and j , we can write the relation:

$$s_{wi} A_{ei} = s_{wj} A_{ej} \quad (5)$$

Combining (2) and (5), we get L_d :

$$L_d = \frac{s_{wi} W_i - s_{wj} W_j}{2(s_{wi} - s_{wj})} \quad (6)$$

From L_d , we obtain subsequently ρ (i.e. the doping level assuming that the mobility in the nanowire is equal to the bulk one. With the nanowires used in this work, this assumption is reasonable).

From the slopes s_{wi} of the linear fits for different NW widths, we calculate L_d from the combination of the three different widths using Eq.(6), and we find a *consistent* value of L_d whatever the combination is. By further extrapolating the linear curve to $L=0$, we deduce contact resistances R_s of $27.5 \pm 1 \text{ k}\Omega$ and $59 \pm 2 \text{ k}\Omega$ for the n and p-type substrates respectively. Subtracting R_s from R_T , we deduce the resistance R_{NW} of the NWs and finally the resistivity ρ along with the doping concentrations of the NWs. The results are summarized in Table I.

N type	
Width (nm)	$s_w (\Omega/\text{nm})$
105	7.1
61	12.4
36	21.5
Results	
$L_d = 1.20 \pm 0.02 \text{ nm}$	
$\rho = 0.00108 \pm 0.00002 \Omega \cdot \text{cm}$	
$N_A = 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
$N_s = 1.05 \pm 0.01 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	

P type	
Width (nm)	$s_w (\Omega/\text{nm})$
104	18.9
56	37.4
33	71.1
Results	
$L_d = 3.96 \pm 0.02 \text{ nm}$	
$\rho = 0.00225 \pm 0.00016 \Omega \cdot \text{cm}$	
$N_A = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
$N_s = 1.81 \pm 0.06 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	

TABLE I. Values of depletion width (L_d), resistivity (ρ), doping level (N_A) and density of surface states (N_s) for n and p types nanowires, deduced from the variation of the resistance of the nanowires versus their length.

From these results, we obtain doping levels in agreement with the intentionally doping levels. One way to check the coherence of the results is to compare the ratio R_{SP}/R_{SN} of the serial resistances, deduced from the curves R_T versus L , for n and p type materials, with the ratio of the resistivities, ρ_p/ρ_N extracted from consistent analysis deduced from Eq(6). We find $R_{SP}/R_{SN} = 2.15 \pm 0.2$ and $\rho_p/\rho_N = 2.09 \pm 0.19$, i.e., the two values are in a good agreement.

For n and p type doping levels, we find a density of states of the order of 10^{13} cm^{-2} . If we assume that the involved defects are the ones associated with the Si-SiO₂ interface, these densities are associated with two charge states of the same defects and as the chemical treatments of the wafers during the technology process are the same (for example, RCA cleaning process), there is no reason to get different density of states. Moreover, the value of 10^{13} cm^{-2} is in agreement with the expected one for Si(100) wafer after RCA treatment¹⁵. So, all the results are coherent.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we have determined both the doping level and the surface states of nanowires, a key point for the technology of nanowires based devices. We have used a top-down approach in order to fabricate the nanowires but the concept could be extended to any nanowires, mainly thus obtained using bottom-up growth once their shape is known.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partly supported by a DGA (Délégation Générale à l'Armement) under contract REI 05 34 048 and partly by the FUPL (Fédération Universitaire et Polytechnique de Lille). We thank J.Gautier (CEA-LETI) for providing us with the SOI wafers.

a) Email address: didier.stievenard@isen.fr

¹ Y. Cui, X. Duan, J. Hu and C.M. Lieber, J.Chem.B **104**, 5213 (2000)

² Y. Cui and C.M. Lieber, Science **291**, 851 (2001)

³ Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu and C.M. Lieber, Nature **430**, 61 (2004)

⁴ W. Lu and C.M. Lieber, J.Phys.D : Appl.Phys. **39**, R387-R406 (2006)

⁵ Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K-H Kim and C.M. Lieber, Science **294**, 1313 (2001)

⁶ G. Yu, A. Cao and C.M. Lieber, Nature nanotechnology **2**, 372 (2007)

⁷ R.S. Wagner, *Wisker Technology* (Wiley, New York, 1970)

⁸ M. Diarra, Y.M. Niquet, C. Delerue and G. Allan, Phys.Rev.B **75**, 045301 (2007)

-
- ⁹ K. Seo, S. Sharma, A.A. Yasseri, D.R. Stewart and T.I. Kamins, *Electrochem. and Solid-State Lett.* **9**, G69 (2006)
- ¹⁰ A.R. Liben and D.L. Feucht, *Solid State Electron.* **9**, 1055 (1966)
- ¹¹ Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang and C.M. Lieber, *NanoLett.* **3**, 149 (2003)
- ¹² M.-V. Fernandez-Sierra, Ch. Adessi and X. Blase, *NanoLett.* **6**, 2674 (2006)
- ¹³ T. Vo, A.J. Williamson, and G. Galli, *Phys. Rev. B* **74**, 045116 (2006).
- ¹⁴ B. Legrand and D. Stiévenard, *Appl.Phys.Lett.* **74**, 4049 (1999)
- ¹⁵ H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler and M. Rebien, *Mat Science and Eng B* **73**, 178 (2000)

Fabrication top-down, caractérisation et applications de nanofils silicium

Cette thèse porte sur l'étude de nanofils silicium réalisés par approche top-down. Elle s'inscrit dans le contexte de la miniaturisation des composants et la compréhension du transport dans les systèmes 1D.

Deux voies de fabrication sont envisagées : la lithographie par AFM (Microscope à Force Atomique) et la lithographie électronique. Cette dernière étant plus reproductible, les dispositifs finaux sont fabriqués par cette technique, à partir d'un substrat SOI et plusieurs étapes de gravure et métallisation.

L'étude des nanofils par mesures I(V) nous permet de mettre en évidence une zone déplétée à l'interface Si/SiO₂ natif. Grâce à l'utilisation de nanofils de largeurs et de longueurs différentes, nous sommes capables de déterminer la largeur de la zone déplétée, la densité d'états d'interface ainsi que le niveau de dopage des nanofils. L'évolution de la résistance des nanofils avec la température est également étudiée et montre une dépendance associée à la diffusion des phonons de surface.

Trois applications sont ensuite décrites : un décodeur, un commutateur de courant et un capteur biologique. En effet, la gravure locale des nanofils conduit à une modulation de la bande de conduction, rendant possible la réalisation d'un décodeur. D'autre part, la fabrication de croix à base de nanofils et de grilles latérales à proximité des croix qui contrôlent le passage du courant dans les différentes branches permet de former un commutateur de courant. Enfin, grâce au rapport important de la surface par rapport au volume des nanofils et leur bonne fonctionnalisation chimique, ceux-ci sont utilisés pour détecter électriquement des interactions biologiques (déttection de l'ovalbumine).

Mots clés : nanofil, top-down, silicium sur isolant (SOI), lithographie AFM, lithographie électronique, caractérisation électrique, états d'interface, dopage, nanoélectronique.

Top-down fabrication, characterisation and applications of silicon nanowires

This work focuses on the study of silicon nanowires made by a top-down approach. The context of the study is the miniaturisation of the components and the understanding of the transport in 1D systems.

Two fabrication approaches are studied : AFM lithography (Atomic Force Microscope) and e-beam lithography. The latter being more reproducible, the final devices are fabricated by this technique using a SOI substrate and multiple steps of etching and metallization.

Transport characterization of the Si nanowires allows us to highlight a depleted area at the interface Si/native SiO₂. Using nanowires with different widths and lengths, we can determine the depletion width, the surface state density as well as the doping level of the nanowires. The evolution of the nanowires resistance with temperature is also investigated, showing a dependence associated with surface phonons scattering.

In the last chapter, three applications are described : a decoder, a current switch and a bio-sensor. The use of a local etching allows the modulation of the conduction band of the nanowires, opening the way to build a decoder using two local gates. Crossbar structures, where lateral gates which can derive the current in the different branches, lead to the fabrication of a current switch. Finally, thanks to the large surface to volume ratio in these structures, the nanowires are used to detect electrically the interactions between molecules (ovalbumine detection).

Keywords : nanowire, top-down, silicon on insulator (SOI), AFM lithography, e-beam lithography, electrical characterisation, interface states, doping level, nanoelectronics.