

THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOFILS
ET DES NANOSTRUCTURES 3D
A BASE DE SILICIUM

PRESENTEE PAR

SALHI BILLEL



Soutenue le 06/02/2007 devant le jury composé de :

Président : Didier Stiévenard

Rapporteurs : Fabrice Gourbilleau
Gilles Patriarche

Examineurs : Noël Magnéa
Nobuyoshi Koshida
Patrik Schmuki

Directeur de thèse : Rabah Boukherroub

A ma mère, mon père, ma femme, mes frères

Et toute ma famille

Remerciements

Je suis très heureux de témoigner de ma profonde estime à mon directeur de thèse Mr RABAH BOUKHERROUB, directeur de recherche CNRS, je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa personnalité et sa générosité et je le remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail et d'avoir énormément contribué à ma formation dans ce domaine.

Je remercie vivement Monsieur DIDIER STIEVENARD, directeur de recherche CNRS, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à messieurs NOEL MAGNEA, NOBUYOSHI KOSHIDA et PATRICK SCHMUKI, pour avoir acceptés de participer à ce jury, malgré leurs nombreuses obligations.

Mes remerciements vont, également, à messieurs GILLES PATRIARCHE et FABRICE GOURBILLEAU, d'avoir consacré une partie de leurs temps à l'examen de ce travail, pour leurs contributions et leurs conseils

J'adresse mes sincères remerciements à Thierry Djenizian et Bernard Gelloz, de m'avoir aidé dans la réalisation de ce travail, je les remercie de leurs conseils, de leurs générosités et de m'avoir beaucoup aidé.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude, à toute l'équipe techno ainsi que les chercheurs de l'IEMN, pour leur disponibilité et leur grande générosité.

Je remercie très sincèrement, David Troadec, de m'avoir beaucoup aidé à la réalisation de ce travail.

Merci à François Vaurette et à Julien Franck et Sébastien Janel pour leur aide en matière de traitement de texte.

Un grand merci à Yannick Coffinier et David Luxembourg, pour leurs précieux conseils pour la réalisation des nanofils.

Enfin je tiens à remercier tous mes collègues à l'IEMN à savoir, Denis Tondelier, Stéphane Lenfant, Stéphane Pleutin, David Guérin, pour leur soutien moral tout au long de la thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1. LE NANOMONDE.....	7
1. Les avancées de la microélectronique.....	7
2. La fabrication des objets nanométriques	9
3. Les nanofils	9
4. Les nanofils et la biotechnologie.....	10
2. PLAN DE LA THESE.....	11
BIBLIOGRAPHIE	13
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART.....	15
I. GENERALITES	19
I.1 Définition d'un semi-conducteur	19
I.2. Le silicium.....	20
I.2.1. Caractéristiques	20
I.2.2. Utilisations.....	21
I.3. Les nanofils semi-conducteurs.....	21
I.4. Propriétés des nanofils	22
I.4.1. Propriétés thermiques	22
I.4.2. Propriétés de transport des phonons dans les nanofils	23
I.4.3. Propriétés optiques des nanofils	23
II. SYNTHÈSE DES NANOFILS DE SILICIUM	24
II.1. Évaporation physique d'une poudre de silicium	24
II.2. Le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS)	26
II.2.1. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanofils	28
II.2.2. Croissance des nanofils hétérostructures	30
II.2.2.a. hétérostructures axiales	30
II.2.2.b. hétérostructures radiales.....	31
II.2.3. Énergie d'activation de la croissance VLS	31
II.2.4. Cinétique de la croissance VLS.....	31
II.2.5. Thermodynamique de la croissance VLS	32
II.3. Croissance de nanofils de silicium par microscopie à effet tunnel (STM).....	33
II.4. Croissance de nanofil de silicium par ablation laser	33
II.5. Croissance de nanofils de silicium par la technique solution liquide solide.....	36
II.6. Croissance des nanofils de silicium par la méthode Solide Liquide Solide (SLS).....	38
II.7. Contrôle de l'orientation de la croissance des nanofils de silicium.....	38
III. CARACTÉRISATION DES NANOFILS	39
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	41
III.2.1. Fonctionnement.....	41
III.2.2. Mode image	41
III.2.3. Mode diffraction	42
III.2.4. Le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy).....	42
III.3. L'analyse par les rayons X.....	43
III.4. Assemblage des nanofils.....	43
III.4.1. l'Assemblage par diélectrophorèse	43
IV.4.2. La microfluidique	44
IV. APPLICATION DES NANOFILS.....	46
IV.1. L'électronique.....	46
IV.1.1. Les transistors à effet de champs (NanoWires Field Effect Transistors (NWFET).....	46
IV.1.2. Diodes p-n avec des nanofils croisés	47
IV.2. La détection biologique et chimique.....	48
IV.2.1. Sondes pH.....	49
IV.2.2. Détection de protéines	50
IV.2.3. Détection de l'ADN.....	51
IV.2.4. Détection de virus.....	52
CONCLUSION	54
REFERENCES.....	55

CHAPITRE II : CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM.....	59
I. CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR VLS	63
I.1. <i>Le choix de l'or comme catalyseur</i>	63
I.2. <i>Dépôt du catalyseur</i>	65
I.2.1. Dispersion.....	65
I.2.2. Spotting	66
I.2.3. Evaporation.....	66
I.2.4. Dépôt d'or par lithographie électronique.....	68
I.2.5. Dépôt organisé de nanoparticules par fonctionnalisation.....	70
I.2.5.a. Fonctionnalisation d'une surface Si/SiO ₂ par silanisation	70
I.2.5.b. Structuration de surfaces (OTS/NH ₂).....	72
I.2.5.c. Gravure RIE et Fonctionnalisation par APTES	73
I.2.5.d. Structuration des surfaces par photolithographie.....	74
I.2.6. Dépôt de nanoparticules d'or sur une surface de silicium poreux.....	75
I.3. <i>Croissance des nanofils de silicium</i>	76
I.3.1. Détermination de la taille des nanofils de silicium	79
I.3.1.a. Influence du temps de croissance	79
I.3.1.b. Influence de la température de croissance	80
I.3.1.c. Le rapport diamètre/ longueur des nanofils	80
I.3.2. Orientation des nanofils.....	82
I.3.3. Croissance localisée de nanofils de silicium par la technique VLS	86
II. CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR SLS	87
CONCLUSION	88
RÉFÉRENCES.....	89

CHAPITRE III : PROPRIETES OPTIQUES91

I. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM ET INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A HAUTE PRESSION DE VAPEUR D'EAU.....	95
I.1. <i>Définitions</i>	95
I.1.a. La photoluminescence	95
I.1.b. Photoluminescence dans les semi-conducteurs.....	96
I.1.c. Le confinement quantique.....	98
I.1.d. Le photon.....	99
I.1.e. Instruments de mesure de la photoluminescence	100
I.2. <i>Effets de taille des matériaux sur la photoluminescence</i>	100
I.3. <i>La photoluminescence du silicium poreux</i>	101
I.4. <i>La photoluminescence des nanofils de silicium</i>	101
II. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR VLS	103
II.1. <i>Préparation du silicium poreux</i>	103
II.2. <i>Croissance des nanofils de silicium</i>	104
II.3. <i>Etude de la photoluminescence des nanofils de silicium</i>	105
II.4. <i>Amélioration de la photoluminescence</i>	106
II.4.a. Traitement par recuit à haute pression de vapeur d'eau (HWA).....	106
II.4.b. Effet du traitement HWA sur la photoluminescence	109
III. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR SLS.....	112
III.1. <i>Photoluminescence des nanofils d'oxyde et l'effet du traitement HWA</i>	114
IV. ÉTUDE DE LA STABILITE DE LA PHOTOLUMINESCENCE.....	115
CONCLUSION	116
REFERENCES.....	117

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES 1 ET 3D A BASE DE SILICIUM.....119

I. FABRICATION DE NANOSTRUCTURES ET DE NANOFILS DE SILICIUM PAR LITHOGRAPHIE ELECTRONIQUE ET IONIQUE SUIVIES D'ATTAQUE HUMIDE	123
I.1. <i>Dépôt induit par faisceau d'électron</i>	123
I.1.1. Contamination	124
I.1.2. Vitesse de croissance.....	124
I.2. <i>Implantation au faisceau d'ion focalisé (FIB)</i>	125
I.2.1. Principe du FIB.....	125

1.2.2. Interaction ion-matière.....	126
<i>I.3. La gravure humide.....</i>	<i>127</i>
1.3.1. La gravure anisotropique.....	127
1.3.2. Influence de l'orientation sur la gravure anisotropique.....	128
1.3.3. Effet du dopage.....	129
<i>I. 4. Détails expérimentaux.....</i>	<i>129</i>
<i>I.5. Etude de la rugosité de la surface sans IPA.....</i>	<i>130</i>
<i>I.6. Etude de la rugosité de la surface en présence d'IPA.....</i>	<i>132</i>
<i>I.7. Structuration des surfaces par faisceau d'électrons.....</i>	<i>133</i>
<i>I.8. Expériences avec le faisceau d'ions et la gravure dans le TMAH.....</i>	<i>136</i>
1.8.1. Implantation par faisceau d'ions focalisé.....	136
1.8.2. Résultats et discussions.....	138
1.8.3. Caractérisations des structures obtenues.....	141
1.8.4. Recristallisation des nanostructures.....	143
<i>I.9. Croissance de nanofils silicium catalysée par le gallium.....</i>	<i>146</i>
1.9.1. Le gallium.....	146
CONCLUSION	149
REFERENCES.....	150
CONCLUSION GENERALE.....	153
PERSPECTIVES	157
ANNEXES	161
1. APPAREILLAGE UTILISE.....	163
<i>a/ Le microscope électronique à balayage.....</i>	<i>163</i>
<i>b/ Microscopie électronique en transmission.....</i>	<i>164</i>
<i>c/ L'appareil qui sert à faire du spoting.....</i>	<i>164</i>
<i>d/ Le bâti utilisé pour faire le dépôt d'un film d'or continu.....</i>	<i>165</i>
<i>e/ Le nanomasqueur.....</i>	<i>166</i>
<i>f/ Le four LPCVD.....</i>	<i>166</i>
2. NANOSTRUCTURES 3D.....	167

1. Le nanomonde

Le nanomonde nous entoure. Un nanomètre (un milliardième de mètre, soit 10^{-9} mètres), c'est 50 000 fois plus petit que l'épaisseur d'un cheveu. C'est l'échelle des plus petits constituants de la matière, que celle-ci soit inerte ou vivante [1]. Cependant nous ne le percevons pas car nos organes ne savent pas détecter ce monde du tout petit. Notre oeil ne le distingue pas car la lumière est incapable de résoudre des détails plus petits que 400 à 500 nm, même avec l'aide d'un microscope optique. L'idée que toute matière est composée de particules infimes et invisibles à l'oeil nu est née sur la mer Egée, il y a presque 2500 ans [2]. Pourquoi avoir attendu le début du XXIème siècle pour plonger dans le nanomonde ? Un regard sur le développement des sciences et des techniques au cours des quinze dernières années montre que la réalisation de certains progrès décisifs a mis le nanomonde à notre portée. On sait maintenant "voir" les atomes. Grâce à l'invention récente du microscope à effet tunnel [3], il est devenu possible d'observer un seul atome, de le déplacer, d'écrire en alignant des atomes les uns à côté des autres [4].

Le préfixe "nano" vient du grec et signifie très petit. Les scientifiques l'utilisent comme préfixe dans les unités de mesure pour exprimer le milliardième de l'unité de base : le nanomètre est le milliardième de mètre, soit 0,000 000 001 mètre. Il est d'usage de l'écrire en abrégé "nm". Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille ;
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu ;
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN ;
- 4 atomes de silicium mis l'un à côté de l'autre.

1. Les avancées de la microélectronique

Depuis 30 ans, la fabrication des composants microélectroniques est de plus en plus performante, tous les 18 mois le nombre des transistors sur la surface d'une puce double et les dimensions des grilles de transistors diminuent par un facteur 1,3. Cette tendance est connue sous le nom de loi de Moore, du nom de son auteur, Gordon Moore, co-fondateur de la société Intel (USA). Ainsi, aujourd'hui, on fabrique des microprocesseurs de 1 cm^2 de surface et contenant 50 millions de transistors ; la surface moyenne d'un transistor est actuellement de 1 micromètre carré et la finesse des motifs réalisés par photolithographie atteint 100 nm.

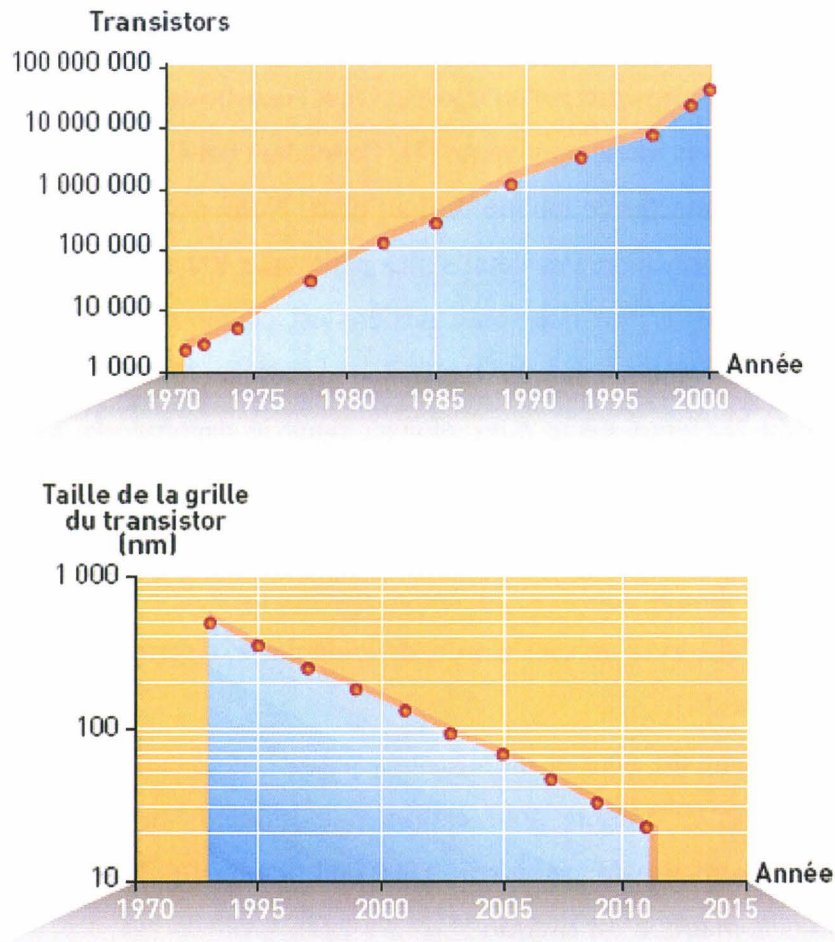


Figure 1 : La loi de Moore [5]

La miniaturisation des transistors et la maîtrise des techniques d'interconnexion ont permis d'augmenter la vitesse de fonctionnement des microprocesseurs, ce dont témoigne l'augmentation continue de la vitesse des microprocesseurs des ordinateurs grand public (100 MégaHertz en 1995 ; 2,4 GigaHertz en 2003, soit 24 fois plus) pour un prix de vente pratiquement constant.

Le coût de fabrication des transistors sur une puce a baissé de façon spectaculaire, en 1973, le prix d'un million de transistors intégrés équivalait à celui d'une maison ; en 2005, il était celui d'un post-it [5].

2. La fabrication des objets nanométriques

Une solution pour fabriquer industriellement des nanocomposants est d'appliquer les techniques "topdown" de la photolithographie déjà bien connues de l'industrie microélectronique. Ces techniques, qui utilisent la lumière visible, permettent de graver sur les puces des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, on parviendrait à graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm. Peu à peu émergent d'autres solutions, qui suivent la voie ascendante ("bottom-up") et exploitent à la fois les avancées de la physique, de la chimie et de la biologie pour fabriquer simultanément et en grand nombre des objets nanométriques. En effet, une méthode prometteuse inspirée de la physique des surfaces est l'auto-organisation, qu'illustre le processus de formation de la buée sur les vitres : la vapeur d'eau se condense de façon uniforme sur la surface de la vitre en formant une multitude de microgouttes régulières. La chimie apporte elle aussi de nouvelles solutions, notamment la chimie des catalyseurs qui, depuis déjà plusieurs décennies, utilise dans la fabrication industrielle des engrais et dans le raffinage du pétrole certaines technologies nanométriques. Parallèlement, les avancées technologiques de la biologie, notamment la compréhension des processus de la réplication de l'ADN et de la synthèse des protéines, ont donné lieu au développement d'un arsenal de techniques qu'on pourrait transposer pour fabriquer des nanocomposants. Les exemples les plus réussis de nanosystèmes bâtis selon la voie ascendante sont ceux réalisés par la nature (bactéries, cellules, organismes vivants). C'est un grand défi que de l'imiter. Différentes disciplines (physique, chimie, mécanique, science des matériaux, biologie, sciences médicales, informatique) sont ainsi appelées à coopérer pour comprendre les phénomènes complètement nouveaux que l'on découvrira à l'échelle du nanomètre, pour fabriquer les nanocomposants et donner naissance aux nanosciences.

3. Les nanofils

Les nanofils sont des structures de dimensions de l'ordre d'un nanomètre (10^{-9} m). Alternativement, elles peuvent être définies comme des structures qui ont une taille latérale de quelques dizaines de nanomètres ou moins et d'une taille longitudinale sans limite figure 3.

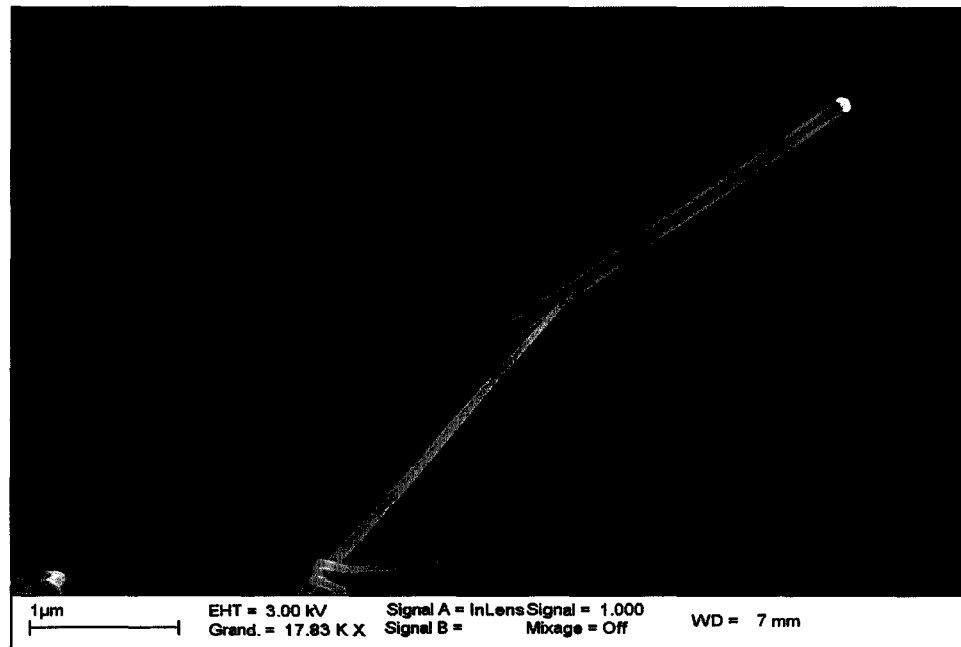


Figure 3 : Photo de nanofil de silicium fabriqué dans notre équipe

À ces échelles, les effets de mécanique quantiques sont importants, par conséquent de tels fils sont également connus comme les "fils quantiques". Beaucoup de différents types de nanofils existent, métallique (Ni, Au, Pt..), semiconducteurs (InP, Si, GaN, etc.), et isolants (SiO_2 , TiO_2). Des nanofils moléculaires se composent d'une répétition d'unités moléculaires organiques (ADN) ou inorganiques ($\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$). Les nanofils ont reçus un intérêt spécial dû à leurs applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. Beaucoup d'applications à température ambiante ont été déjà montrées, comme les transistors à effet de champ (FETS) [6], les diodes [7], et les portes de logique [8] combinant les nanofils de type n et p. En outre, il a été montré qu'il est possible d'obtenir les interfaces presque atomiques pointues entre InAs et INP [9]. D'un point vu fondamental, les nanofils constituent un excellent échantillon pour l'étude des systèmes unidimensionnels. Les systèmes de basses dimensions occupent un grand intérêt parce que la dimension joue un rôle important dans la détermination des propriétés du matériau. Par exemple, les électrons agissent différemment dans les structures 3D, 2D, 1D et 0D ce qui affecte le gap des matériaux, la densité d'états, la masse effective des électrons ou des trous.

4. Les nanofils et la biotechnologie

Les nanofils et d'autres matériaux constituent des objets potentiellement extrêmement intéressants pour les nanobiotechnologies. Ils ont des caractéristiques en particulier

électriques qui peuvent être perturbées par des réactions chimiques à leur surface entre des molécules cibles à détecter et des sondes attachées à la surface du nanofil. La détection et la mesure de ces effets permet d'en faire des détecteurs à la fois sensibles, ne nécessitant pas de marquage, et entièrement intégrables (du dispositif sensible à l'électronique de traitement) sur une puce. Ceci en fait des concurrents extrêmement sérieux vis à vis des méthodes utilisées couramment aujourd'hui. Les premières preuves de principes ont été publiées en 2001[10]. Aujourd'hui les principaux enjeux portent sur l'amélioration des performances en termes de sensibilité, l'intégration de détecteurs complets et "multiplexés" (plusieurs détections en parallèle à l'instar des puces à ADN ou à protéines), ainsi que la mise au point de procédés de fabrication compétitifs d'un point de vue industriel.

2. plan de la thèse

Quelques soit ses applications les nanofils ne sont pas à l'heure actuelle un produit industriel. Si les méthodes d'élaboration sont nombreuses elles ne combinent pas encore la production de masse et les très petites dimensions. L'ensemble des phénomènes physiques observés n'est pas expliqué ou parfaitement compris comme, par exemple, les phénomènes de conduction électrique, thermique, les propriétés mécaniques, optiques et magnétiques. Les enjeux sont réellement importants et la maîtrise du nano objet et du nanofil en particulier est capitale.

Cette thèse a pour objectif de présenter les différentes techniques d'élaboration des nanofils semiconducteurs en particulier les nanofils de silicium. On y discutera les paramètres de croissance, les caractéristiques physiques, électroniques, mécaniques et optiques des nanofils avec une étude plus détaillée des propriétés optiques. Il sera aussi question de leurs applications. Le rapport de thèse sera organisé comme suit :

Dans le premier chapitre je passerai en revue les différentes techniques d'élaboration des nanofils de silicium, les méthodes de caractérisation et leurs domaines d'applications.

Dans le deuxième je développerai la croissance des nanofils silicium par VLS, je discuterai le rôle du catalyseur, les différentes façons de le déposer sur les surfaces de croissance, l'effet de la température sur les nanoparticules d'or et le phénomène du démouillage d'un film d'or métallique provoqué par l'augmentation de la température. Dans la deuxième partie du chapitre je parlerai de la croissance des fils, l'effet des paramètres (température, pression, débit et temps). Et je terminerai par une étude cinétique et thermodynamique de la croissance.

Introduction

Dans le troisième chapitre il sera question de la photoluminescence des nanofils de silicium, je montrerai comment elle peut être améliorée par un traitement à haute pression de vapeur d'eau « un traitement développé au Japon ».

Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à la fabrication des nanofils par la technique « top down ». Je présenterai deux techniques distinctes, une basée sur l'écriture électronique l'autre sur l'implantation ionique, suivies de gravure anisotropique. Je montrerai l'effet du masquage causé par la lithographie électronique et ionique. On verra comment il est possible de fabriquer des nanofils de silicium avec un très bon contrôle de taille et de position.

A la fin du chapitre je reviendrai sur la croissance des nanofils par VLS en utilisant le Gallium implanté par le FIB comme catalyseur.

Et je terminerai par une conclusion générale et des perspectives.

Bibliographie

- [1] Jean-Louis Pautrat *Demain le nanomonde* Edition Fayard
- [2] 450 av JC: suggéré par le philosophe grec Leucippe et son disciple Démocrite.
- [3] G.Binning, H.Rohrer, C.Gerber, and E.Weibel *Phys. Rev. Lett.* 49, 57(1982) et *Phys. Rev. Lett.* 50, 120(1983).
- [4] D.M.Eigler, E.K.Schweizer *Nature* 344, 524(1990).
- [5]. A la découverte du nanomonde, Le Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies.
- [6]X. F. Duan, *et al. Nature* 409, 66 (2001).
- [7] M. S. Gudiksen, *et al. Nature* 415, 617 (2002)
- [8] Y. Huang, *et al. La Science* 294, 1313 (2001).
- [9] M. T. Bj, *et al, Nano Lett.* 2, 87 (2002).
- [10] Lieber et al www.sciencemag.org *Science* VOL 293 ,17 Août (2001)

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	15
I. GENERALITES	19
I.1 Définition d'un semi-conducteur	19
I.2. Le silicium.....	20
I.2.1. Caractéristiques	20
I.2.2. Utilisations.....	21
I.3. Les nanofils semi-conducteurs	21
I.4. Propriétés des nanofils	22
I.4.1. Propriétés thermiques	22
I.4.2. Propriétés de transport des phonons dans les nanofils	23
I.4.3. Propriétés optiques des nanofils	23
II. SYNTHÈSE DES NANOFILS DE SILICIUM	24
II.1. Evaporation physique d'une poudre de silicium	24
II.2. Le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS)	26
II.2.1. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanofils	28
II.2.2. Croissance des nanofils hétérostructures	30
II.2.2.a. hétérostructures axiales	30
II.2.2.b. hétérostructures radiales.....	31
II.2.3. Energie d'activation de la croissance VLS	31
II.2.4. Cinétique de la croissance VLS.....	31
II.2.5 Thermodynamique de la croissance VLS	32
II.3. Croissance de nanofils de silicium par microscopie à effet tunnel (STM).....	33
II.4. Croissance de nanofil de silicium par ablation laser	33
II.5. Croissance de nanofils de silicium par la technique solution liquide solide	36
II.6. Croissance des nanofils de silicium par la méthode Solide Liquide Solide (SLS)	38
II.7. Contrôle de l'orientation de la croissance des nanofils de silicium.....	38
III. CARACTERISATION DES NANOFILS	39
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	41
III.2.1. Fonctionnement.....	41
III.2.2. Mode image	41
III.2.3. Mode diffraction	42
III.2.4. Le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy).....	42
III.3. L'analyse par les rayons X.....	43
III.4. Assemblage des nanofils.....	43
III.4.1. l'Assemblage par diélectrophorèse	43
IV.4.2. La microfluidique	44
IV. APPLICATION DES NANOFILS.....	46
IV.1. L'électronique.....	46
IV.1.1. Les transistors à effet de champs (NanoWires Field Effect Transistors (NWFET)).....	46
IV.1.2. Diodes p-n avec des nanofils croisés	47
IV.2. La détection biologique et chimique.....	48
IV.2.1. Sondes pH.....	49
IV.2.2. Détection de protéines	50
IV.2.3. Détection de l'ADN.....	51
IV.2.4. Détection de virus.....	52
CONCLUSION	54
REFERENCES.....	55

I. Généralités

I.1 Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Les semi-conducteurs sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des circuits intégrés ainsi que des lasers [1].

La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèque (électrons et trous). La libération d'un électron de conduction, c'est-à-dire son passage de la bande de valence à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive. La formation d'une paire électron-trou est d'autant plus facile que le gap, différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est faible (**Figure 1**).

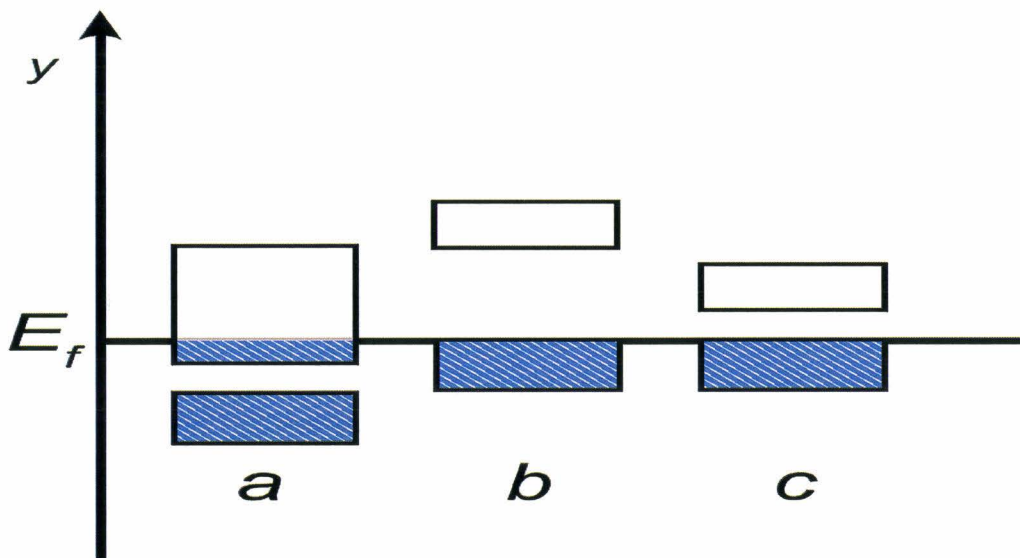


Figure 1 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence (en bleu) et de la bande de conduction (en blanc) : a) Métal; b) Isolant; c) Semi-conducteur E_f) niveau de Fermi.

Les semi-conducteurs intrinsèques ont cette propriété caractéristique : l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité intrinsèque qui en résulte augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe pour un conducteur métallique. Un rayonnement électromagnétique peut également provoquer le passage d'un électron dans la bande de conduction (photoconduction). La semi-conduction extrinsèque est obtenue grâce à

l'introduction d'impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif), et il en résulte une augmentation conséquente de la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques. Les porteurs libres introduisent une bande d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n) (& Figure2).

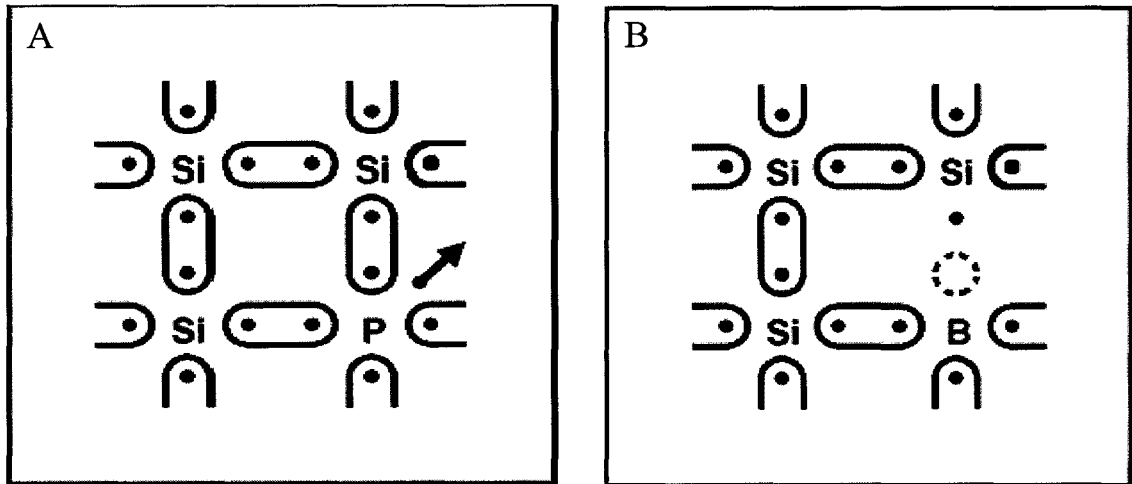


Figure 2 : Semi-conducteurs dopés au phosphore (type n) (A) et au bore (type p) (B)

I.2. Le silicium

I.2.1. Caractéristiques

Le silicium est un élément chimique, de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est l'élément le plus abondant sur Terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de silice (sable, quartz, cristobalite, etc.) ou de silicates (dans les feldspath, la kaolinite, etc.).

Le nom dérive du latin *silex*, qui signifie cailloux. Les cristaux de silicium sont de couleur grise, en forme d'aiguille ou d'octaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée. Le silicium est un faible conducteur d'électricité. Il est quasiment insoluble dans l'eau. Il est attaqué par les solutions alcalines telles que la potasse (KOH) ou le l'hydroxyde de tétraméthyl d'ammonium (TMAH).

Il existe trois isotopes naturels du silicium: ^{28}Si (92,18%), ^{29}Si (4,71%), ^{30}Si (3,12%) et cinq isotopes artificiels: ^{25}Si , ^{26}Si , ^{27}Si , ^{31}Si et ^{32}Si .

I.2.2. Utilisations

Le silicium est un élément de très grande importance de nos jours. Ses propriétés semi-conductrices ont permis la création de la deuxième génération de transistors, puis les circuits intégrés (les « puces »). C'est aujourd'hui encore l'un des éléments essentiels pour l'électronique, notamment grâce à la capacité technologique permettant d'obtenir du silicium pur à plus de 99,99999% (tirage Czochralski, zone fondue flottante).

La principale utilisation du silicium en tant que corps simple est sous forme d'élément d'alliage avec l'aluminium. Les alliages aluminium silicium (AS ou série 40000 suivant NF EN 1780-1) sont utilisés pour l'élaboration de pièces moulées, en particulier pour l'automobile (jantes en alliage) et l'aéronautique (éléments de moteurs électriques embarqués). Les alliages aluminium silicium représentent à peu près 55 % de la consommation mondiale de silicium.

I.3. Les nanofils semi-conducteurs

Les nanofils semi-conducteurs attirent de plus en plus d'intérêt pour leurs applications en nanosciences et nanotechnologies. La particularité des nanofils est leur géométrie avec un diamètre dans la gamme de quelques nanomètres et une longueur beaucoup plus grande que leur diamètre.

Les défauts de structure mènent souvent à des défauts mécaniques. En réduisant le nombre de défauts par unité de longueur, en diminuant les dimensions latérales, les nanofils cristallins sont prévus pour être plus résistants que le massif [2,3]. Un autre effet dû à la réduction de la taille des fils est la diminution du point de fusion. En effet, il est connu que le point de fusion des nanoparticules d'or commence à diminuer significativement à partir de 20 nm, puis il diminue en dessous de la température de fusion du massif ($T_f = 1400 \text{ °C}$) à 350 °C pour des particules de 2-3 nm [4]. L'utilisation de la réduction du point de fusion comme outil pour lier différents composants dans des circuits électroniques par soudure a été suggérée et démontrée par Yang et ses collaborateurs [5].

Un autre avantage lié à la géométrie des nanofils est l'augmentation de la surface par rapport au volume. La grande surface spécifique et les propriétés électriques des nanofils silicium a été mise à profit pour développer des capteurs chimiques et biologiques avec une grande sensibilité [6][7].

Un autre effet relatif aux faibles dimensions a été démontré dans la littérature. Il s'agit du transport balistique des électrons[8]. On parle de transport balistique quand l'électron peut parcourir un nanofil sans se disperser. Ceci peut être réalisé quand les dimensions des nanofils sont plus petites que le libre parcours moyen de l'électron. Le libre parcours moyen est le

chemin parcouru par un électron avant qu'il ne se heurte à une impureté ou un défaut. Quand la taille latérale diminue, la distance entre les sous-bandes augmente et il en résulte un canal de conduction continu le long du fil. [9]

Pour des nanofils de diamètres plus grands que le libre parcours moyen, les électrons seront dispersés par des phonons et d'autres défauts et atomes structuraux d'impuretés le long du fil. Le transport d'électron est alors dans un régime diffusif.

I.4. Propriétés des nanofils

Grâce à leurs dimensions nanométriques et le possible effet de confinement quantique, les nanofils possèdent des propriétés électroniques, optiques, chimiques, et thermiques intéressantes.

I.4.1. Propriétés thermiques

La stabilité thermique des nanostructures unidimensionnelles a une importance majeure pour son utilisation dans des circuits électroniques et protoniques. Il est bien établi que le point de fusion d'un matériau solide peut être réduit considérablement quand sa taille est réduite à l'échelle du nanomètre [4]. Yang et ses collaborateurs ont étudié la fusion et la recristallisation des nanofils de germanium encapsulés par un film de carbone. Deux phénomènes importants ont été observés : le premier est la faible valeur du point de fusion, qui est inversement proportionnelle au diamètre du nanofil. Le deuxième phénomène concerne la large boucle d'hystérésis associée au cycle fusion- recristallisation [10]. Wang, Lee et leurs collaborateurs ont observé que les nanostructures de silicium de diverses morphologies sont formées à différentes températures après évaporation thermique d'un mélange Si/SiO₂ [11]. En plus des nanofils de silicium, ils ont obtenu plusieurs autres nanostructures de silicium avec des rendements non négligeables. Ils ont également constaté que les températures de formation et de recuit ont joué des rôles importants dans la détermination des rapports relatifs de ces nanostructures dans le mélange final. Il est possible de réaliser un bon contrôle en plus de la morphologie et de la cristallinité de ces nanostructures de silicium simplement par la variation de la température. Ce résultat représente un pas important vers la conception et la synthèse contrôlée des nanostructures connaissant leur stabilité thermique.

La réduction remarquable du point de fusion associée au diamètre des nanofils a plusieurs implications. D'abord, la température de recuit nécessaire pour la synthèse d'un nanofil sans défauts pourrait être une petite fraction de la température de recuit exigée pour le massif. Il

est ainsi possible d'effectuer un raffinage des nanofils à des températures relativement basses. Deuxièmement, la réduction du point de fusion permet de connecter et déconnecter les nanofils à des températures relativement basses. Ces possibilités peuvent fournir un nouvel outil pour intégrer ces nanostructures unidimensionnelles dans des dispositifs et des circuits électriques. Finalement, lorsque la taille des nanofils est réduite, ils peuvent devenir extrêmement sensibles aux changements environnementaux et notamment à la fluctuation de la température et à la variation résiduelle des contraintes mécaniques.

I.4.2. Propriétés de transport des phonons dans les nanofils

Contrairement aux études étendues sur le transport d'électrons, la recherche sur le transport de phonons dans les nanostructures unidimensionnelles n'a été abordée que récemment [12]. Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Etant donnée que la dimension d'une nanostructure unidimensionnelle est réduite à la gamme des libres parcours moyens des phonons, la conductivité thermique sera réduite, à cause de la dispersion provoquée par les défauts. Les études théoriques ont suggéré que dans des nanofils avec un diamètre inférieur à 20 nm, la relation de dispersion des phonons pourrait être modifiée (en raison de l'emprisonnement de phonons) de telle manière que la vitesse d'un groupe de phonons serait de manière très significative bien inférieure à leur vitesse dans le massif [12]. Des simulations moléculaires dynamiques ont également prouvé que les conductivités thermiques des nanofils de silicium pourraient être deux fois plus petites que celles d'un substrat de silicium à température ambiante. La réduction de la conductivité thermique est souhaitable dans certaines applications telles que le refroidissement et la production d'électricité thermoélectrique, mais ne sont pas préférables pour d'autres applications telles que l'électronique et la photonique.

I.4.3. Propriétés optiques des nanofils

Le confinement quantique joue un rôle important dans la détermination des niveaux d'énergie dans les nanofils une fois que leur diamètre est réduit au dessous de la valeur critique (le rayon de Bohr). Korgel et ses collaborateurs ont constaté que la limite d'absorption de la lumière des nanofils de silicium (synthétisés dans un fluide supercritique d'hexane comme solvant) était sensiblement décalée par rapport au « gap » indirect du substrat de silicium d'environ 1.1 eV [13]. L'origine de cette photoluminescence produite par

l'excitation lumineuse de certains pigments solides est probablement due à l'effet de confinement quantique, bien que l'état de surface pourrait également apporter des contributions supplémentaires [14]. Il est important de noter que la variation de la direction de croissance des nanofils de silicium conduit à des réponses optiques différentes. Par exemple, des nanofils orientés $\langle 100 \rangle$ ont montré une luminescence plus intense que celle observée avec des nanofils orientés $\langle 110 \rangle$. Par ailleurs, les nanofils orientés $\langle 100 \rangle$ nécessitent une énergie d'excitation plus importante que celle requise pour des nanofils orientés $\langle 110 \rangle$.

Plus de détails sur la photoluminescence et le confinement quantique seront développés au chapitre 3

II. Synthèse des nanofils de silicium

Plusieurs méthodes de synthèse de nanofils de silicium ont été proposées dans la littérature [15], [16]. Dans cette section, les méthodes les plus utilisées seront détaillées.

II.1. Évaporation physique d'une poudre de silicium

Les premières techniques de synthèse de nanofils silicium (NFSi) par évaporation thermique a été proposée par Yu et ces collaborateurs [17]. La méthode consiste à sublimer un mélange de Fe/Si à 1200°C sous une pression d'Ar de 100 torr. Employant cette méthode simple, des nanofils de silicium avec un diamètre de l'ordre de 15 nanomètres et une longueur comprise entre dix et cent microns ont été obtenus. Les figures 3a et 3b montrent des images en microscopie électronique en transmission (MET) des nanofils obtenus par cette méthode. La figure 3a montre des nanofils de silicium enveloppés d'une couche d'oxyde d'environ deux nanomètres. Le cliché de diffraction montre la nature cristalline des fils, ce cliché est similaire a celui d'un silicium massif. La couche d'oxyde pourrait être gravée chimiquement dans l'acide fluorhydrique (**Figure 3b**). La taille des nanofils de silicium augmente avec l'augmentation de la pression [18]. Cette technique permet, par ailleurs, de réaliser des croissances localisées de nanofils. En effet, un dépôt de fer sur un substrat de silicium, par lithographie, suivie d'une évaporation thermique conduit à la synthèse de nanofils de silicium localisés [19,20]. L'évaporation thermique d'un mélange de Si/SiO₂ en absence d'un catalyseur a aussi amené à la production de nanofils de silicium [21]. Les nanofils obtenus sont constitués d'un corps cristallin avec une forte densité de défauts entouré d'une gangue d'oxyde amorphe[22].

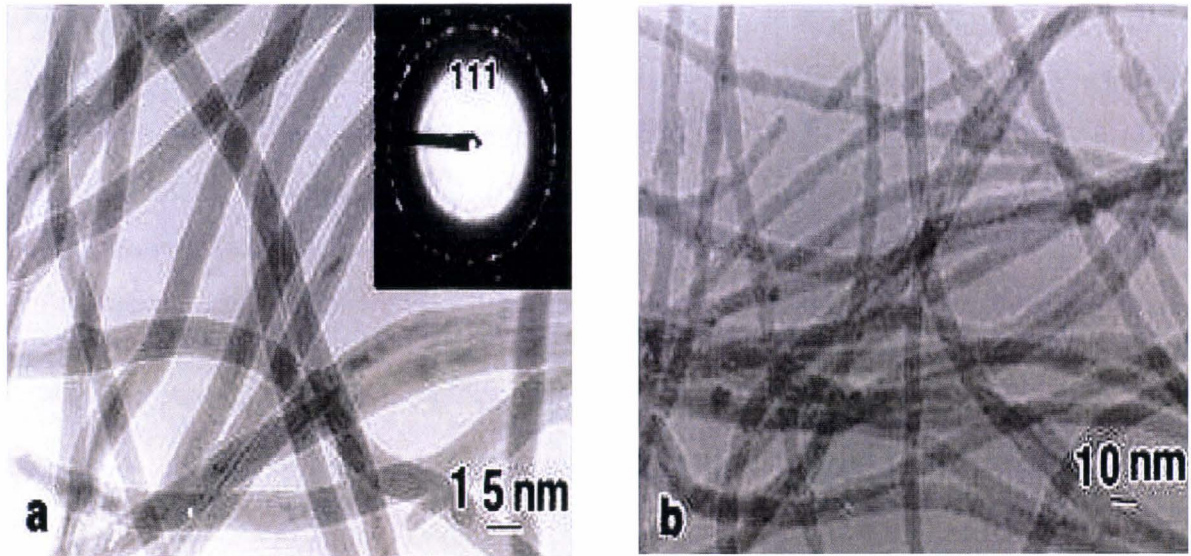


Figure 3 : Images en microscopie électronique à transmission des nanofils de silicium de (a) 15 nm et (b) 10 nm après dissolution de la gangue d'oxyde dans le HF [22].

Les nanofils préparés par cette méthode sont longs et bien orientés [23]. L'évaporation thermique d'une poudre de SiO a produit de long nanofils de silicium bien orientés sans utilisation de catalyseur. La figure 4 correspond aux images, en microscopie électronique à balayage (MEB) des nanofils et montre la nature alignée des nanofils de longueurs qui varient entre un et demi et cinq millimètres.

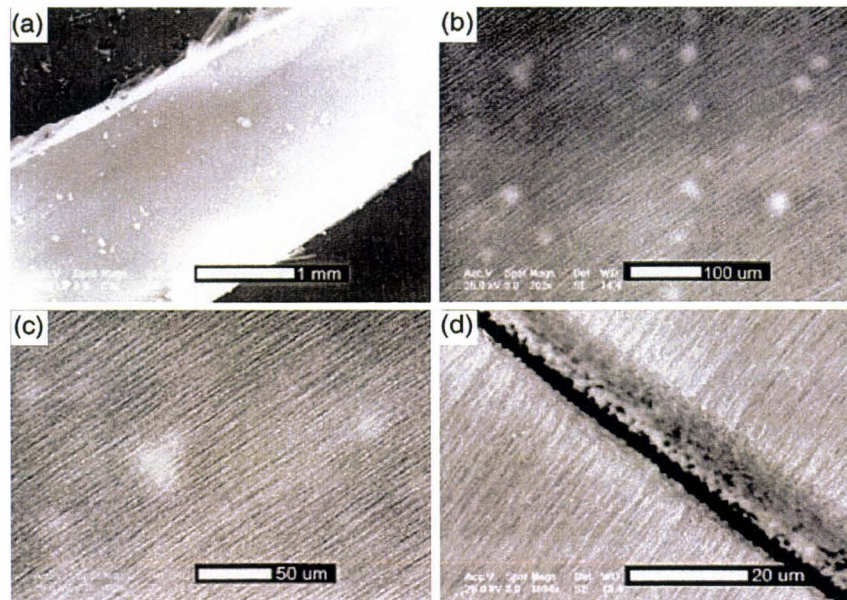


Figure 4 : Images MEB (a-d) de nanofils de silicium orientés obtenus par évaporation thermique d'un mélange Si/ SiO₂ [23]. Les images sont prises avec différentes résolutions.

II.2. Le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS)

La croissance VLS met en œuvre une particule métallique catalyseur qui conduit à la formation d'un alliage liquide avec le matériau. Cette particule agit comme catalyseur de la croissance en tant que site énergétiquement favorable à l'adsorption des réactifs en phase gazeuse (typiquement le silane dans le cas du silicium). Les adatoms (de silicium) en passant alors en phase liquide s'incorporent à la goutte. La concentration du matériau dans la goutte augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation. La concentration de silicium dans l'or est proche de 19% et précipite alors à l'interface goutte/substrat, conduisant ainsi à la croissance par épitaxie d'un fil qui supporte la goutte du liquide catalyseur. La taille et la longueur du nanofil sont déterminées par la taille de la particule métallique et le temps de réaction, respectivement.

Le schéma représenté sur la figure 5 résume les étapes de la croissance VLS d'un nanofil de silicium. La technique comprend trois étapes : formation de l'alliage, nucléation et croissance axiale.

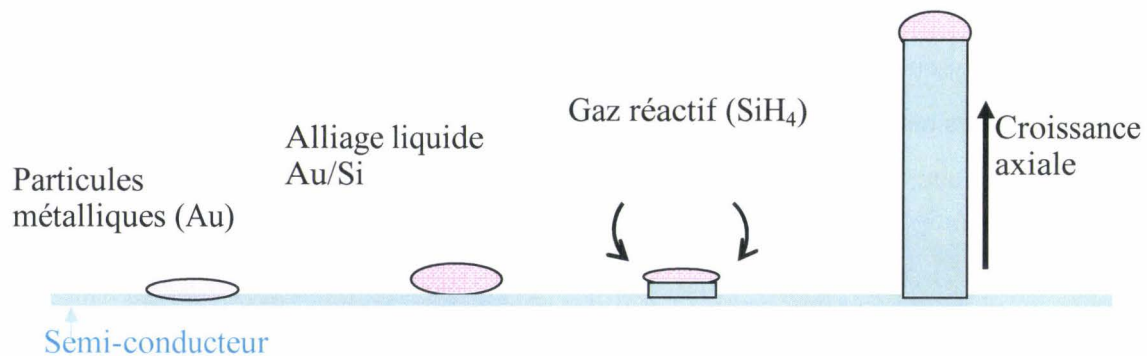


Figure 5 : Schéma illustrant le mécanisme de croissance Vapeur Liquide Solide (VLS).

Yang et ses collaborateurs ont confirmé ce mécanisme en observant en temps réel, par microscopie électronique en transmission, la croissance d'un nanofil de germanium (Ge) [24]. Les paramètres de croissance de nanofils de germanium sont proches de ceux du silicium.

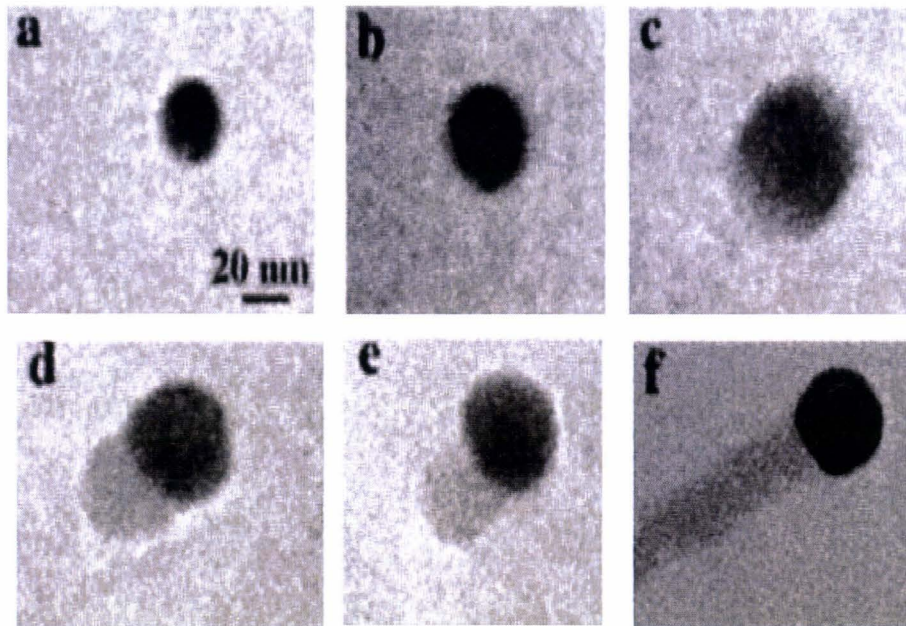


Figure 6 : Observation en temps réel par MET de la croissance d'un nanofil de germanium a haute température par la technique VLS.

La figure 6 résume les différentes étapes de croissance de nanofils de germanium par VLS :

- (a) Nanoparticule d'or à l'état solide à 500°C
- (b) Début de la formation de l'alliage Au/Ge à 800°C. A cette étape l'or est sous forme solide
- (c) L'alliage Au/Ge
- (d) La nucléation du germanium à la surface de l'alliage
- (e) Elongation du nanocrystal due à la condensation du germanium qui conduit éventuellement à la formation d'un nanofil

Des nanofils de silicium ont été obtenus sur Si (111) en utilisant le silane SiH_4 comme précurseur (source de silicium) et l'or comme catalyseur [25,26]. Les nanofils obtenus ont une structure cristalline mais contiennent des défauts. Leurs diamètres sont comparables à ceux du catalyseur (l'or) initial. Des nanofils de silicium avec une structure amorphe (10 à 50 nm de diamètre) ont été préparés par VLS, en utilisant un mélange Or-palladium comme catalyseur et SiH_4 comme source de silicium [27].

Sunkara et ses collaborateurs ont pu synthétiser une grande quantité de nanofils de silicium par cette technique [28]. Des nanofils de diamètre uniforme d'environ 6 nm ont été préparés en utilisant le gallium (Ga) comme catalyseur, à des températures inférieures à 400 °C en présence d'un plasma d'hydrogène.

Des nanofils de silicium sans défauts avec des diamètres dans la gamme de 4-5 nm et de longueur de plusieurs microns ont été synthétisés en utilisant un liquide supercritique (**Figure 7**). Des nanocristaux d'or (2.5 nm de diamètre) recouverts d'un alkanethiol ont été employés comme grains pour diriger la cristallisation unidimensionnel du silicium dans un catalyseur chauffé et pressurisé au-dessus de son point de fusion critique, le silicium provient de la décomposition du déphenylsilane [29]. En jouant sur la pression de la réaction, un bon contrôle de l'orientation des nanofils a pu être obtenu

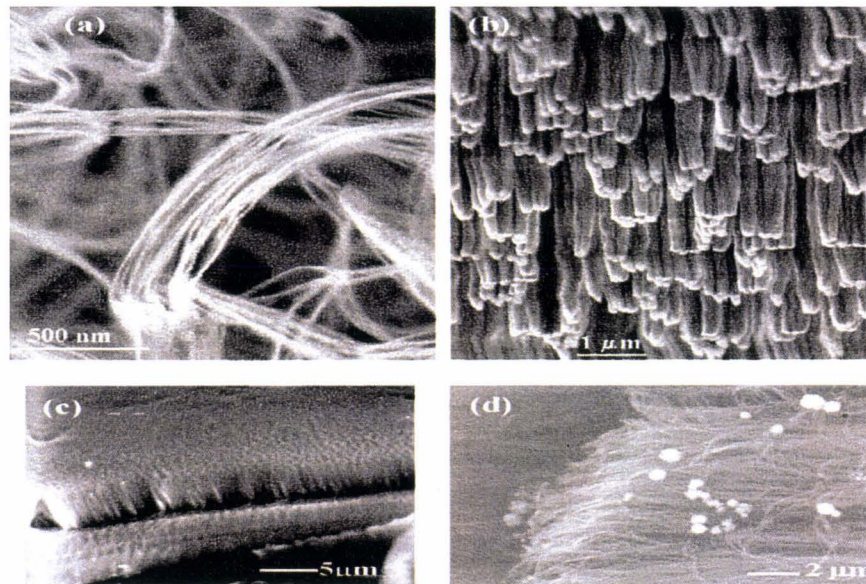


Figure 7 : Nanofils de silicium obtenus à basse température dans un liquide supercritique [29]

Des nanofils de silicium sont aussi obtenus en utilisant d'autres catalyseurs que l'or. Par exemple, Kamins et al. ont étudié la croissance de nanofils de silicium par décomposition de silane SiH_4 catalysée par le titane (Ti) dans différentes atmosphères, telles que H_2 et N_2 [30].

II.2.1. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanofils

Les nanoparticules métalliques jouent un rôle important dans la croissance des nanofils *via* la technique VLS. Elles catalysent la croissance et déterminent le diamètre des nanostructures résultantes. Les propriétés physiques et chimiques des particules métalliques déterminent en grande partie les propriétés finales des nanofils.

Pour qu'il puisse être utilisé comme catalyseur dans la croissance, le métal doit être physiquement actif et chimiquement stable. Le choix du métal catalyseur est fait après examination du diagramme de phase pour choisir les matériaux qui conduisent à la formation d'un alliage liquide avec le matériau du nanofil désiré.

Chapitre 1

Dans le processus VLS, la loi de Gibbs-Thomson fixe une limite inférieure du diamètre qui peut être obtenu sous certaines conditions données. Ainsi E.I Givargizov a étudié en détails cette technique de croissance en 1975 [31]. Ces études ont révélé que l'état d'équilibre est donné dans le cas du silicium par l'équation :

$$\Delta\mu_{\text{nanofil}} = \Delta\mu_{\text{volume}} - \frac{4\Omega\alpha}{d}$$

$$\Delta\mu_{\text{volume}} = \mu_{\text{volume}} - \mu_{\text{vapeur}}$$

$$\Delta\mu_{\text{nanofil}} = \mu_{\text{nanofil}} - \mu_{\text{vapeur}}$$

Où μ_{nanofil} , μ_{volume} et μ_{vapeur} sont les potentiels chimiques effectifs du silicium dans le nanofil, dans le volume et dans la phase vapeur, respectivement, d le diamètre du nanofil, Ω est le volume atomique du silicium et α est l'énergie libre spécifique du nanofil.

Ces équations montrent qu'il existe un diamètre critique, d_c , pour lequel la croissance s'arrête complètement et donne l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\mu_{\text{volume}}}{kT} = \frac{4\Omega\alpha}{kT d_c}$$

ou k est la constante de Boltzmann, T la température, d_c le diamètre critique

Ceci peut être expliqué par le fait que pour de très petites gouttelettes de catalyseur, le potentiel chimique effectif du silicium dans le fil devient plus important que dans la phase vapeur. En effet, si le diamètre du catalyseur est trop petit, la différence effective entre les potentiels chimiques du silicium dans le fil devient plus négative et le potentiel chimique effectif dans la phase vapeur devient plus grand. La solubilité du silicium devient alors plus grande. En conséquence, il y a diminution de la saturation. Pour un plus grand nombre d'alliages, le rayon critique minimum de la gouttelette liquide est autour de quelques centaines de nanomètres.

Le tableau (1) montre les principaux alliages utilisés dans la synthèse des nanofils semi-conducteurs par la technique de VLS et la température de croissance.

Alliages	Température eutectique
Au-Si	363 °C
Au-GaAs	630 °C
Au-Ge	360 °C
Ag-Si	837 °C
Fe-Si	>1200 °C
Al-Si	577 °C
Al-Ge	419 °C

Tableau (1) : Les différents alliages et leur point eutectique

II.2.2. Croissance des nanofils hétérostructures

Il est possible d'obtenir des nanofils hétérostructuraux en changeant les paramètres de croissance, et le gaz réactif [32]. Ces hétérostructures peuvent être axiales ou radiales.

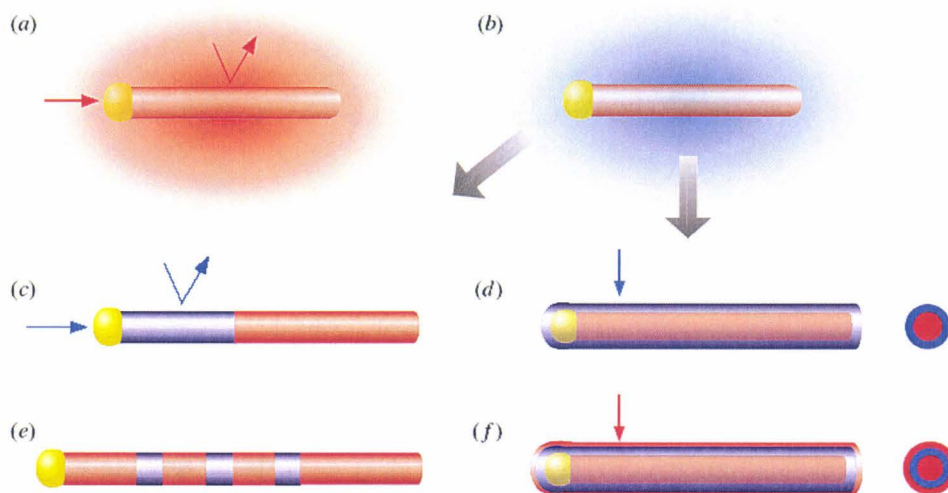


Figure 8 : Croissance des nanofils hétérostructurés axiaux (c, e) et radiaux (d, f), avec croissance d'un fil avec le premier gaz réactif (a) et le changement de gaz (b) [32].

II.2.2.a. hétérostructures axiales

Dans cette configuration, la croissance d'un premier matériau repose sur l'utilisation d'un réactif par exemple le silane (SiH_4) (**Figure 8a**) et ensuite on change de gaz par un autre, par exemple le germane (GeH_4) (**Figure 8b**), pour faire croître le deuxième nanofil qui sera une succession du premier fil (**Figure 8c**). Le temps de réaction affecte les deux structures. Ce procédé peut être répété plusieurs fois et avec différents matériaux à chaque fois (**Figure 8e**).

II.2.2.b. hétérostructures radiales

Pour les hétérostructures radiales il suffit d'alterner le mode de croissance du dépôt homogène en changeant la température de croissance ou le type de réactif (Figure 8 a-b-d-f).

II.2.3. Energie d'activation de la croissance VLS

Beaucoup d'expériences ont été réalisées pour estimer l'énergie d'activation de la croissance par CVD. Les études de Kikkawa et ses collaborateurs ont montré que l'énergie d'activation des nanofils de silicium de diamètre dans la gamme de 3 à 40 nm est de 230 KJ/mol. L'énergie d'activation de nanofils de silicium avec des diamètres entre 100 et 340 nm est quant à elle estimée à 92 KJ/mol par Lew et ses collaborateurs [33]. Boutsma et al. [34] ont estimé cette même énergie d'activation a une valeur de 49.8 KJ/mol pour des nanofils dont le diamètre varie entre 0.5 et 1.5 μm . Il est important de noter que ces expériences ont été effectuées dans des conditions de croissance différentes mais permettent toutes de tirer des conclusions identiques : plus le diamètre est grand plus l'énergie d'activation diminue.

II.2.4. Cinétique de la croissance VLS

Pour comprendre les différents aspects cinétiques lors de la croissance des nanofils par la technique VLS, considérons le temps de saturation (t_s) des atomes de silicium à la surface du catalyseur et le temps de diffusion (t_d) de ces atomes dans le catalyseur. Quand t_d est plus grand que t_s , le catalyseur se sature rapidement avec les atomes de silicium se trouvant sur sa surface. Les atomes de silicium diffusent alors vers le bas et engendrent une nucléation des adatoms sur la surface de la particule du catalyseur. Ceci conduit à une croissance de nanofils où la particule du catalyseur est à la base et pas au bout du nanofil. Voir schéma de (Figure 9 a).

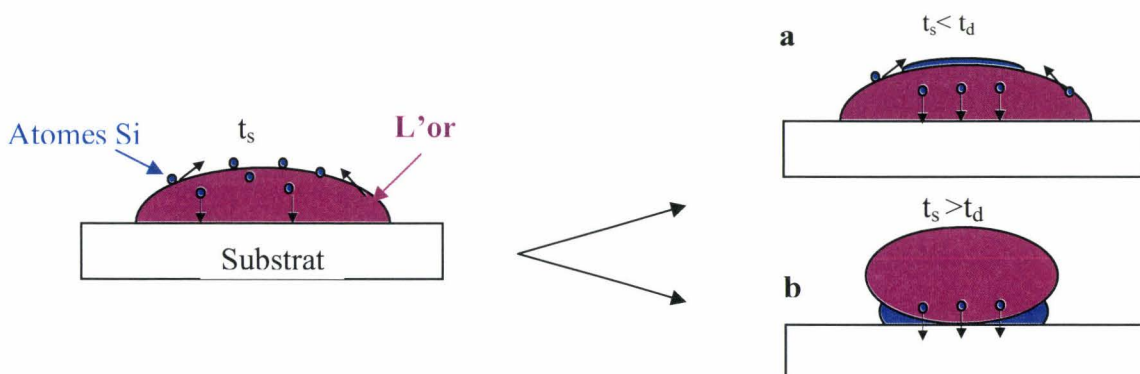


Figure 9 : Schéma illustratif de la cinétique de nucléation de nanofils sur la surface du catalyseur quand $t_s < t_d$, et à l'interface catalyseur/ substrat quand $t_s > t_d$.

Quand t_d est plus faible que t_s les atomes du silicium vont pénétrer dans le catalyseur pour atteindre le fond (le substrat) plus rapidement que la saturation des adatoms du silicium sur la surface de la particule du catalyseur. Il en résulte alors une précipitation des atomes de silicium au fond de la particule du catalyseur et des nanofils de silicium avec la particule du catalyseur au bout (**Figure 9 b**).

II.2.5 Thermodynamique de la croissance VLS

D'un point de vue thermodynamique, la présence du catalyseur au bout ou à la base du nanofil dépend de l'énergie de surface libre de Gibbs. Liu et al, ont entrepris des études théoriques sur les possibilités d'avoir le catalyseur au bout ou à la base du nanofil [35]. Deux cas de figure peuvent alors être attendus. Dans un premier cas, les atomes de silicium se condensent sur la surface du catalyseur et l'énergie de surface libre critique de Gibbs ΔG_s^* va dépendre de l'angle de contact (θ_1), et du rayon critique de nucléation (**Figure 10a**). Dans un deuxième cas, la nucléation se produit entre le catalyseur et le substrat et l'énergie de surface libre critique de Gibbs ΔG_T^* est alors fonction des deux angles de contact formés entre le catalyseur et le noyau issu de la nucléation (θ_1) et entre ce dernier et le substrat (θ_2) ainsi que le rayon critique de nucléation (**Figure 10b**).

Les calculs de Liu et al ont montré que : si $\Delta G_s^* < \Delta G_T^*$ la croissance des nanofils sur la surface du catalyseur est préférable (cas a) (catalyseur à la base du nanofil) et si $\Delta G_s^* > \Delta G_T^*$ la croissance va s'effectuer entre le catalyseur et le substrat (cas b) et le catalyseur sera au bout du nanofil.

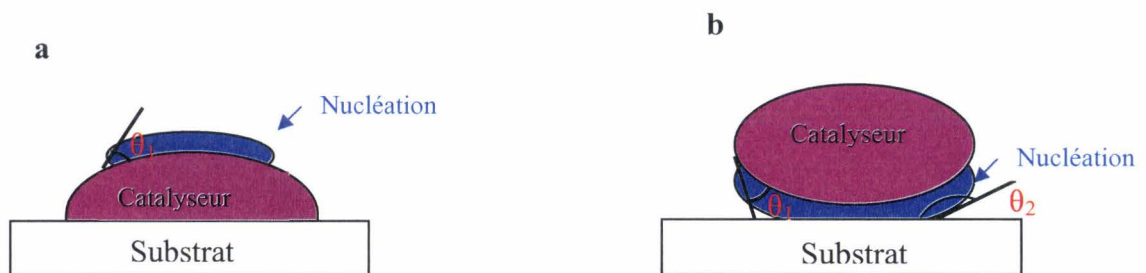


Figure 10 : Schéma d'illustration de la nucléation des atomes de silicium . (a) nucléation sur la surface du catalyseur (b) nucléation entre le catalyseur et le substrat.

II.3. Croissance de nanofils de silicium par microscopie à effet tunnel (STM)

L'application d'une tension entre un substrat de silicium et une pointe STM en Au conduit à la formation de nanofils de silicium [36]. Des atomes de silicium ont été déposés sur la pointe d'or par évaporation. Le taux d'évaporation d'atomes de silicium a été activé en chauffant le substrat. La croissance du nanofil a été effectuée sur la pointe d'or à une température de 700°C. La présence des atomes d'or est cruciale pour la croissance du silicium. La Figure 11 montre une image MET de nanofil cru sur une pointe STM.

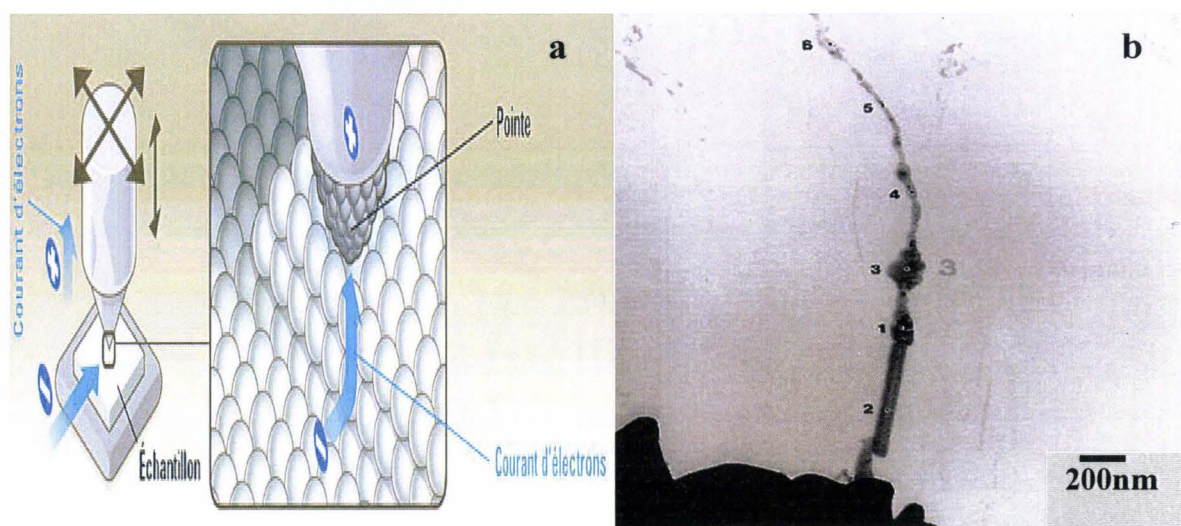


Figure 11 : Image MET d'un nanofil de silicium cru sur une pointe de STM recouverte d'or. Le diamètre et la longueur du nanofil sont respectivement de 20-150 nm et de 3 μm . Un potentiel a été appliqué pendant 15 min engendrant un courant de 10nA. Le substrat a été chauffé à 700°C [36].

II.4. Croissance de nanofil de silicium par ablation laser

Cette technique consiste à chauffer une cible par un laser pulsé pour générer un gaz contenant les espèces à déposer. Le schéma sur la figure 12 décrit un montage typique d'ablation laser : le faisceau d'un laser pulsé est focalisé sur une cible située au milieu d'un tube de quartz. Une pointe froide est utilisée pour collecter le produit entraîné par le flux gazeux qui est introduit à travers un contrôleur de flux et est évacué par un système de pompage.

Par cette méthode, des nanofils de grande pureté et cristallins sont obtenus avec un rendement élevé [37]. Ainsi des nanofils de 3 à 43 nm de diamètre et des longueurs allant jusqu'à des centaines de microns, ont pu être synthétisés. Des études en microscopie électronique à transmission montrent que les structures résultantes possèdent une grande densité de défauts

structuraux, ce qui peut jouer un rôle dans la formation des nanofils de silicium et dans la détermination de la morphologie [38]. Aussi des nanofils de silicium de différentes tailles ont été obtenus en changeant la pression du gaz ambiant [39]. Ainsi, des nanofils de silicium avec différents diamètres ont été synthétisés en présence d'He, d'Ar (5% H₂) et de N₂.

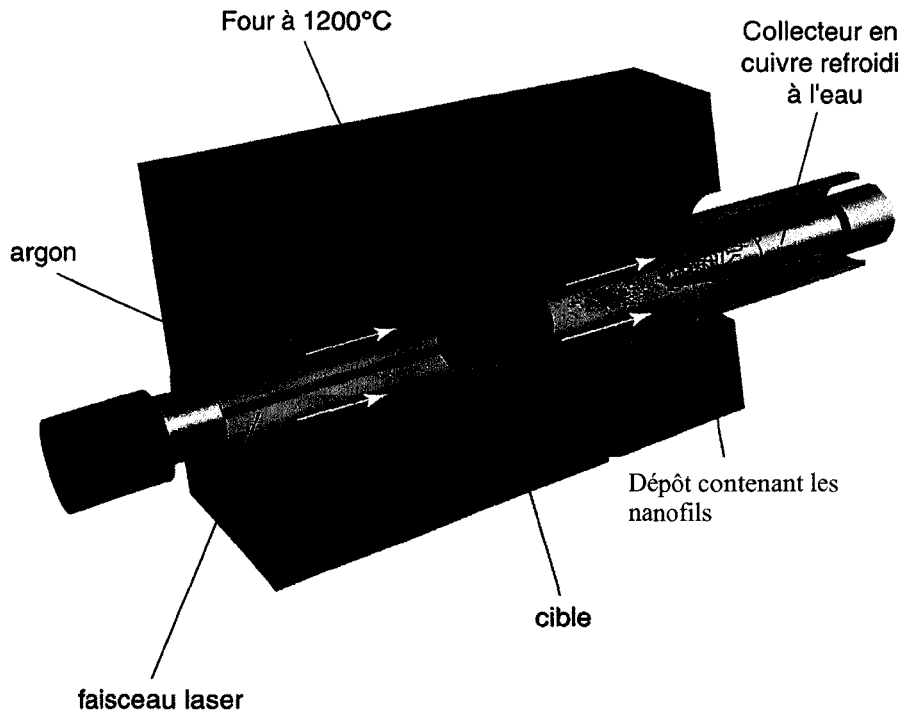


Figure 12 : Dispositif expérimental de l'ablation laser

L'ablation laser a été combinée avec la technique VLS dans le but de synthétiser des nanofils semiconducteurs [40]. Dans ce processus, l'ablation laser est utilisée pour préparer les nanoparticules catalyseurs qui définissent la taille des nanofils de Si ou Ge produits par la technique VLS. Un modèle de croissance de nanofils par cette technique est présenté sur la figure 13 (A). L'ablation laser avec une énergie $h\nu$ de la cible de Si_{1-x}Fe_x crée une vapeur dense et chaude constituée d'atomes de fer et de silicium. Il en résulte la formation d'un alliage Si-Fe (étape B). La température de four est contrôlée pour maintenir l'alliage Si-Fe dans un état liquide. La croissance de nanofils démarre après que le liquide devient saturé en silicium et continue aussi longtemps que l'alliage Si-Fe reste dans un état liquide et que le silicium reste disponible (étape C). La croissance se termine quand le nanofil sort de la zone de haute température (étape D).

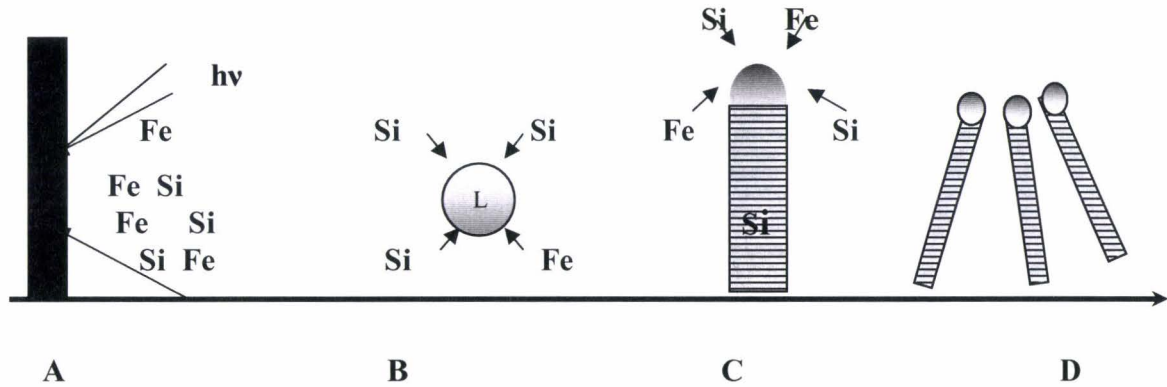


Figure 13 : Mécanisme de formation de nanofils silicium par ablation laser.

La figure 14(a), montre une image de MET de nanofils de silicium obtenus par l'ablation d'une cible $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ à 1200°C , avec des diamètres d'environ 10 nm et des longueurs au-dessus de 1 μm . La présence des particules de catalyseur aux extrémités des nanofils prouve que la croissance a lieu suivant le mécanisme VLS. Les images MET montrent aussi qu'il existe une couche d'oxyde amorphe qui entoure le fil cristallin de silicium (**Figure 14B**). Les images MET à haute résolution (**Figure 14C**) montrent que la croissance a lieu suivant l'orientation [111].

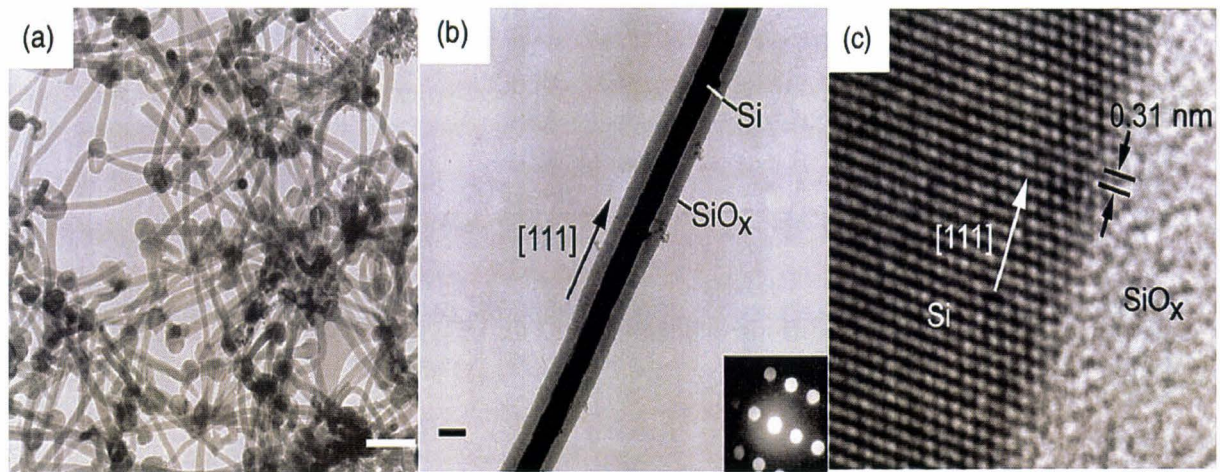
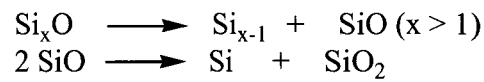


Figure 14 : Images MET (a) de nanofils de silicium produits par ablation laser de $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ (b) un nanofil de silicium cristallin entouré d'une coque d'oxyde amorphe (c) Image HRMET montrant l'orientation de la croissance et les deux phases cristalline et amorphe du nanofil [40].

L'utilisation d'une cible de silicium mélangée avec un oxyde de silicium (SiO_2) augmente le rendement de nanofils de silicium obtenus [41, 42]. Le SiO_2 joue un rôle plus important que le métal dans la synthèse car il est consommé pendant le processus. La formation des nanofils par

ablation laser à partir d'oxyde de silicium est basée sur la réaction de disproportionation d'une quantité d'oxyde [43]. Le mécanisme proposé est le suivant :



Dans ce processus de croissance, une matrice amorphe est déposée à partir d'une vapeur d'oxyde et la séparation de phase dans la matrice mène à la formation de nanofils de silicium entourés d'une couche d'oxyde amorphe. Le tableau suivant résume les conditions expérimentales ainsi que les rendements de synthèse des nanofils de silicium par ablation laser.

Cible	Température (°C)	Rendement (mg)
Si 11%Fe or 1%Ni	1200	~0.1
Si 11%Co	1200	~0.1
Si 10.5%Co10.5%Ni	1200	~0.1
Si	1200	~peu
Si poudre	1200	~peu
Si + 5%SiO ₂	1200	~0.3
Si +10%SiO ₂	1200	~0.5
Si 130%SiO ₂	1200	~2.5
Si + 50%SiO ₂	1200	~3.0
Si + 70%SiO ₂	1200	~1.5
Si + 90%SiO ₂	1200	~0.5
SiO ₂	800–1200	~0.0

Tableau 2 : Résumé des conditions expérimentales de la synthèse des nanofils de silicium par ablation laser [41].

II.5.Croissance de nanofils de silicium par la technique solution liquide solide

La technique solution liquide solide a été proposée par Buhro et ses collaborateurs [44]. Dans ce processus, un métal avec un point de fusion relativement bas est utilisé comme catalyseur. Le nanofil est obtenu par décomposition chimique d'un organométallique (**Figure 15**). Les nanofils résultant sont généralement cristallins avec des diamètres qui varient entre 10 et 150 nm et des longueurs de plusieurs microns.

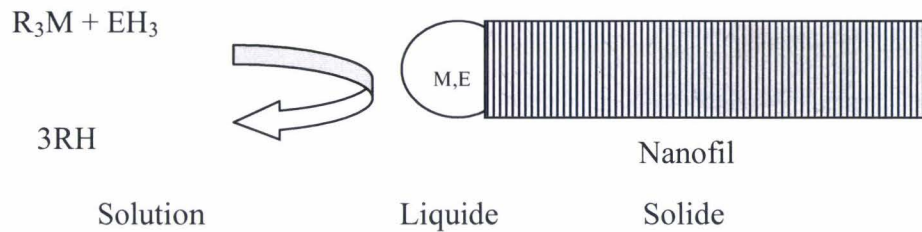


Figure 15 : Le mécanisme Solution Liquide Solide, R : radical organique, M : particule métallique, E : semiconducteur, par exemple silicium

Korgel et al. [13] ont réussi à synthétiser des nanofils de silicium renfermant une faible concentration de défauts avec des diamètres uniformes entre 4 et 5 nm pour des longueurs de plusieurs microns en employant comme solvant un fluide supercritique. Pour cela le diphénylsilane (Ph_2SiH_2) est décomposé en présence de nanoparticules d'or pour fournir du silicium qui va rentrer dans la croissance du nanofil de silicium. L'inconvénient de cette méthode est la possible présence d'hydrocarbures sur la surface du nanofil vu que le silicium provient de la décomposition d'un composé organosilicé (le diphénylsilane). Sur La figure 16 on voit des nanofils de GaAs fabriquer de la même façon que les nanofils de silicium [45].

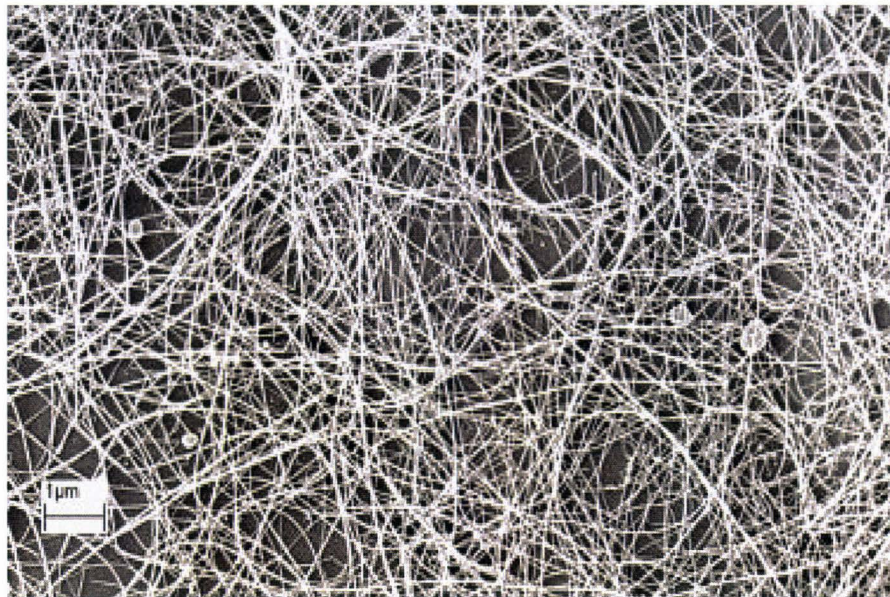


Figure 16 : Image MEB de nanofils de GaAs obtenus par le mécanisme Solution Liquide Solide [45].

II.6. Croissance des nanofils de silicium par la méthode Solide Liquide Solide (SLS)

La méthode solide liquide solide (SLS) ressemble beaucoup à la méthode VLS avec la seule différence entre les deux est que dans la première méthode, le silicium est produit suite à la décomposition du silane, alors que dans la deuxième, le silicium provient du substrat lui-même. En plus la température de formation de nanofils par la technique SLS est beaucoup plus importante par rapport à la technique VLS. Les nanofils obtenus sont généralement amorphes et composés de SiO_2 . Les images de la figure 17 montrent des nanofils produits par SLS (a) avec en encart le spectre EDX correspondant au silicium et l'oxygène. L'image MET (b) montre que les nanofils sont lisses et que leur diamètre est environ 40 nm. Le cliché de diffraction en encart montre la nature amorphe des nanofils de silicium obtenus [46].

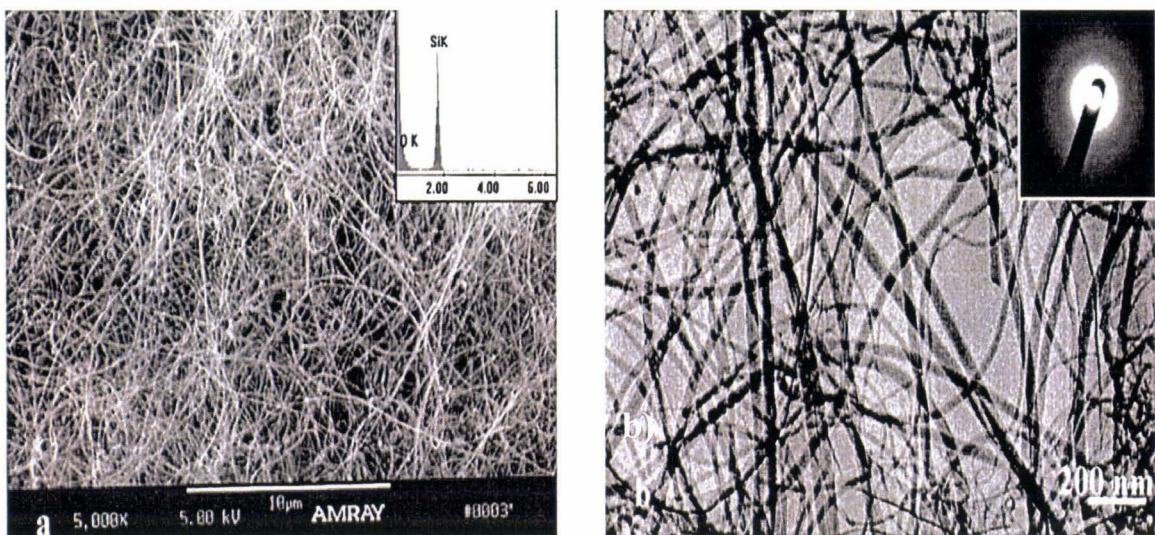


Figure 17 : Des nanofils d'oxyde de silicium produits par la technique SLS

II.7. Contrôle de l'orientation de la croissance des nanofils de silicium

Le contrôle de l'orientation des nanofils de silicium est très important quelques soient les applications envisagées. Généralement, les nanofils ont une direction de croissance préférentielle suivant la méthode de croissance. Par exemple, les nanofils de silicium obtenus par le mécanisme VLS ont une direction de croissance suivant l'orientation cristalline $\langle 111 \rangle$ alors que ceux obtenus par la méthode « assistée par oxyde » suivent la direction $\langle 112 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Ces résultats démontrent clairement la préférence de la croissance suivant la direction $\langle 110 \rangle$ pour les nanofils de petites tailles et la direction $\langle 111 \rangle$ pour les nanofils de grande taille [22]. Zhang et ses collaborateurs ont trouvé que l'orientation et la forme géométrique

des nanofils sont affectées par les paramètres de croissance, la composition du gaz, la température et la pression [33].

III. Caractérisation des nanofils

Les facteurs géométrique et structural jouent un rôle important dans la détermination des propriétés électriques et optiques ainsi que magnétiques des nanofils. Une variété de méthodes ont été développées et employées pour avoir des informations structurales à l'échelle micrométrique. Puisque la taille des nanofils est habituellement comparable, ou dans la plupart des cas, beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible, des techniques optiques traditionnelles de microscopie sont habituellement limitées dans la caractérisation de la morphologie et de la surface des nanofils. Les techniques de microscopie électronique jouent, donc, un rôle dominant dans la caractérisation des objets à l'échelle nanométrique.

Les deux techniques les plus utilisées sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Des informations sur la structure générale des nanofils, telles que la longueur, le diamètre, et la cristallinité, peuvent aisément être déterminées en utilisant le MET.

La composition des nanofils peut être évaluée en utilisant l'analyse de l'énergie de dispersion des rayons X (EDX).

Une caractérisation complète inclut la détermination de la direction de croissance, la section transversale, la morphologie extérieure, les dislocations et les défauts d'empilement. La détermination de la direction de croissance des nanofils et la section transversale sont importantes pour comprendre l'énergie de surface et les mécanismes de la formation du cristal en utilisant un processus de synthèse à base de catalyseur. D'ailleurs, ils fournissent des informations importantes pour comprendre ces propriétés matérielles qui affectent la réponse électronique ou optique d'un dispositif fabriqué par des nanofils.

III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été élaboré pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie

électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision, des détecteurs d'électrons grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

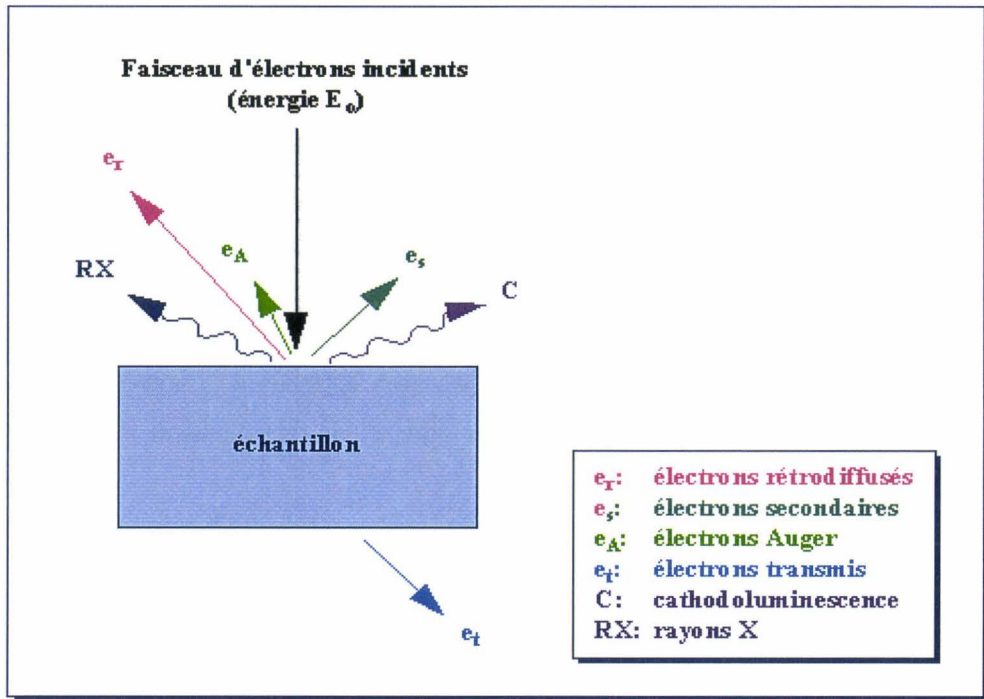


Figure 18 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Le MEB produit habituellement des images vers les basses longueurs de l'ordre de 10 nm et fournit des informations précieuses concernant l'arrangement structural, la distribution spatiale, la densité et les formes géométriques des nanofils.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (**Figure 18**) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension

d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. La détection des électrons rétrodiffusés donne un contraste analytique qualitatif selon le numéro atomique des éléments avec toutefois une moindre résolution.

III.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission et la microscopie électronique en transmission de haute résolution (HRMET) sont des outils puissants dans la production d'images pour étudier des nanofils à l'échelle atomique. Elles fournissent habituellement des informations plus détaillées que les images acquises par le MEB. Les études de MET rapportent également l'information concernant la structure du cristal, la qualité du cristal, la taille de grain et l'orientation cristalline du nanofil.

III.2.1. Fonctionnement

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe.

Le microscope optique utilise une source de photons (lumière extérieure). Un système de lentilles optiques permet de dévier ou focaliser le rayon lumineux qui traverse un échantillon "relativement fin". L'image obtenue se forme directement sur la rétine de l'observateur.

Le microscope électronique en transmission utilise, lui, une source d'électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin". L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être visualisée sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction, selon ce qu'en veut faire une image ou un cliché de diffraction :

III.2.2. Mode image

Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.

III.2.3. Mode diffraction

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons (onde de Broglie) modélisé par la physique quantique. Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), les électrons vont donc être diffractés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons). La figure 19 explique les différents modes de fonctionnement du MET.

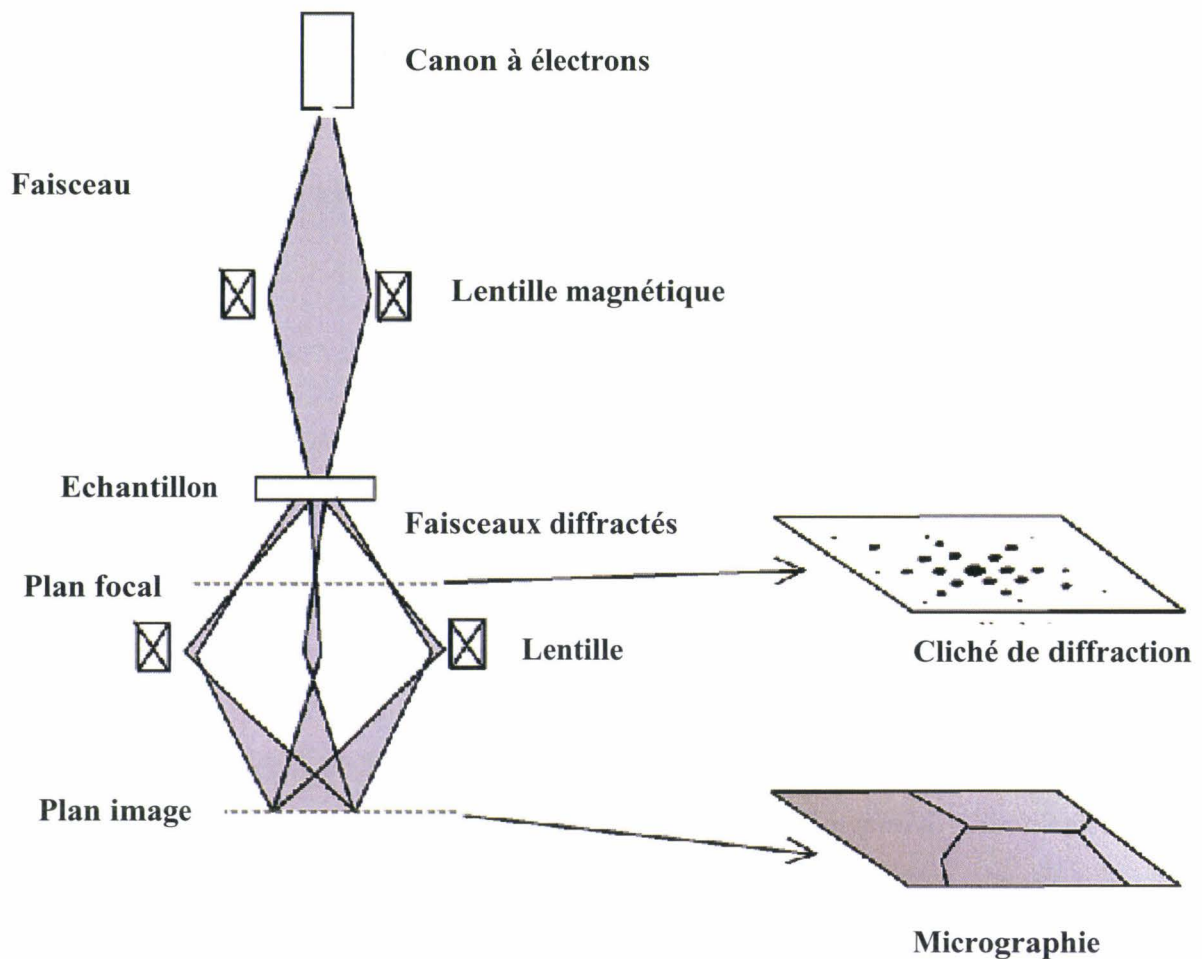


Figure 19 : Principe de la microscopie électronique en transmission

III.2.4. Le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)

Le STEM est un microscope électronique en transmission conçu pour obtenir les meilleures performances en imagerie analytique. Le faisceau incident d'électrons constitue une sonde dont la taille est de 0,1 nm et dont l'énergie est résolue à 0,1 eV. Les électrons transmis et

diffusés sont recueillis sur un ensemble de détecteurs annulaires qui permettent à la fois l'obtention d'images "classiques" de microscopie et l'analyse en énergie des électrons diffusés. Les pertes d'énergie de ces électrons sont caractéristiques des éléments chimiques qui les ont diffusés, de leur environnement chimique et de leur état de liaison. Ce sont ainsi des cartographies 2D de la répartition des éléments chimiques qui sont obtenues. La possibilité d'orienter la lame mince échantillon doit permettre à partir des cartographies 2D, prises selon différentes orientations de l'échantillon, d'obtenir une cartographie 3D avec une résolution subnanométrique et une sensibilité permettant de détecter la présence d'un seul atome étranger.

III.3. L'analyse par les rayons X

D'autres techniques de caractérisation sont aussi utilisées pour l'étude de la structure cristalline et évaluer la composition chimique du nanofil. Parmi ces méthodes, il y a la diffraction des rayons X et l'analyse de la dispersion d'énergie du rayon X (EDX). La position du pic dans le spectre des rayons X peut être utilisée dans la détermination de la composition chimique ainsi que la cristallinité de la structure du nanofil.

L'analyse de la dispersion d'énergie du rayon X est utilisée pour déterminer la composition chimique, la stoechiométrie du nanofil ou des impuretés contenues dans le nanofil.

III.4. Assemblage des nanofils

La possibilité de synthétiser différents nanofils avec un bon contrôle de leurs propriétés optiques et électriques, les qualifie pour être de très bons candidats dans l'assemblage des dispositifs électroniques fonctionnels. Leur supériorité par rapport aux nanotubes réside dans le fait que leurs propriétés (chimiques, électroniques..) sont bien contrôlées. Plusieurs méthodes d'assemblage sont employées pour orienter les nanofils de silicium. Parmi ces méthodes nous citons l'assemblage par diélectrophorèse, par microfluidique et par lithographie [47].

III.4.1. l'Assemblage par diélectrophorèse

Cette approche utilise le fait que les nanofils synthétisés sont anisotropes et facilement polarisables. La technique est relativement simple. Entre deux électrodes, on dépose une goutte d'une solution de nanofils (**Figure 20a**) et en appliquant un champ électrique les nanofils vont s'aligner parallèlement (**Figure 20b**). Ceci est rendu possible grâce à la haute

polarisabilité des nanofils induisant un dipôle électrique. Les nanofils peuvent être assemblés parallèlement et individuellement (**figure 20c**). Il est même possible de créer des jonctions simplement en assemblant les nanofils un par un tout en changeant la direction du champs électrique à chaque fois (**Figure 20d**). Cependant la technique diélectrophorétique a un inconvénient majeur. Il est nécessaire d'utiliser la lithographie pour définir les électrodes ce qui la rend coûteuse en temps et en moyens. [41].

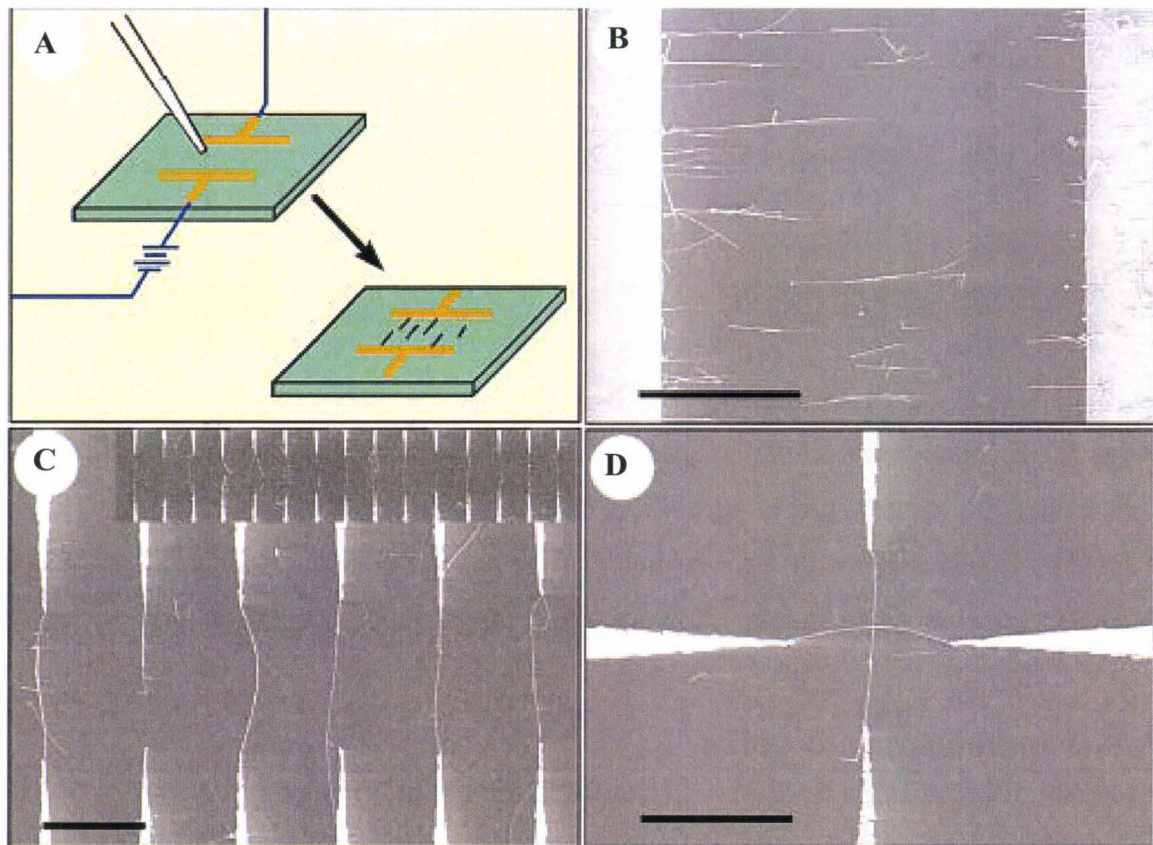


Figure 20: Assemblage parallèle et orthogonal des nanofils par un champ électrique. Le potentiel appliqué dans les deux cas est de 80 V [47]

IV.4.2. La microfluidique

Une autre technique d'assemblage a été développée pour assembler de longues nanostructures telles que les nanotubes de carbone et les molécules d'ADN [42]. Le détail de la technique est montré sur la figure 21 (a). On fait passer une suspension de nanofils (ou éventuellement des nanotubes) dans des canaux microfluidiques réalisés en poly diméthylméthoxysilane (PDMS) sur une surface. L'image MEB de la figure 21 (b) montre que tous les nanofils sont alignés dans la direction de l'écoulement du fluide. L'alignement est limité par la taille du canal utilisé et peut atteindre des centaines de microns de longueur.

La figure 21(c) montre la possibilité d'assembler des nanofils avec différentes orientations en ajustant la direction de l'écoulement du fluide. Sur La figure 21(d) on voit comment des nanofils de silicium ont pu être assemblés perpendiculairement à d'autres. Cet assemblage couche par couche constitue la base de la possibilité d'assembler des nano dispositifs complexes.

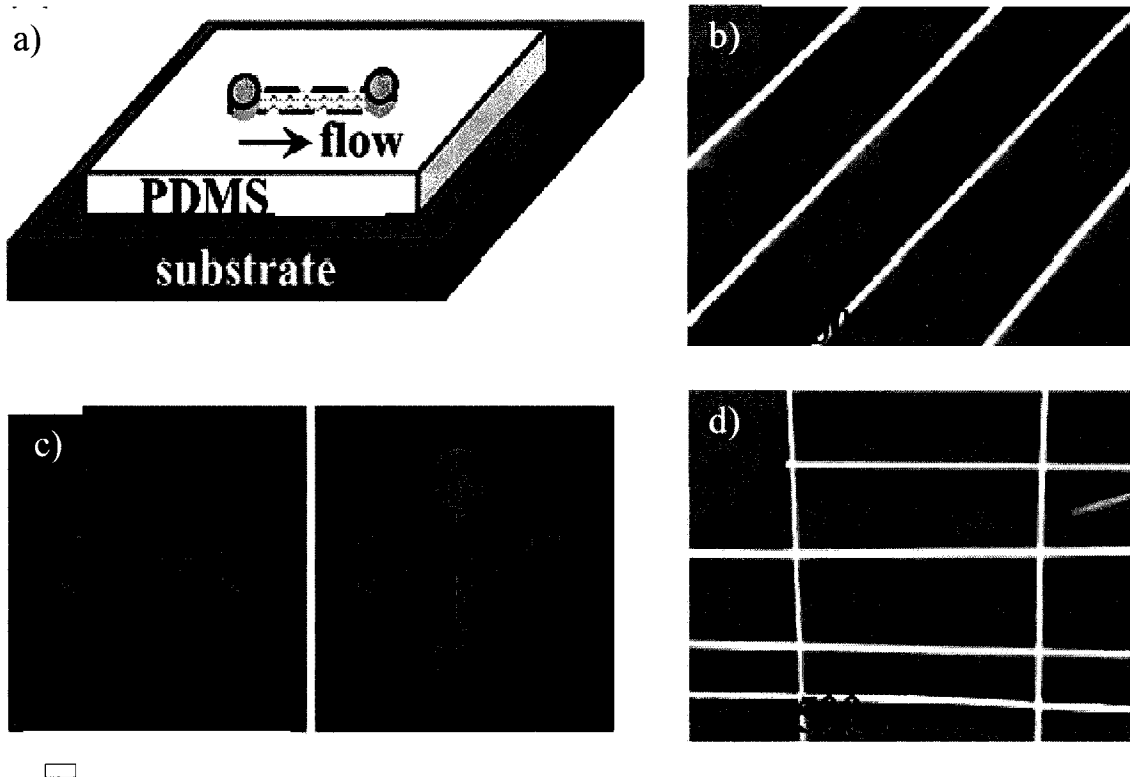


Figure 21 : Représentation schématique (a) et image MEB (b) de nanofils alignés parallèlement après le passage d'une suspension de nanofils par un canal sur la surface. Schéma (c) et image MEB (d) d'assemblage croisé de nanofils [48].

Un des avantages de cette technique d'assemblage couche par couche, est que le processus d'alignement de chaque couche est indépendant de l'autre et qu'il est possible d'assembler des nanofils d'une façon croisée en changeant l'orientation de l'écoulement du fluide. La nature indépendante et séquentielle de cette technique permet d'assembler des homo et des hétéro- jonctions de nanofils simplement en changeant la composition chimique de la solution de la suspension des nanofils [48].

IV. Application des nanofils

IV.1. L'électronique

Nous avons passé en revue les différentes méthodes de synthèse des nanofils ainsi que les techniques de caractérisation, la possibilité de contrôler les dimensions, la composition chimique, physique et les propriétés électroniques des nanofils. Ceci ouvre des opportunités pour des applications électroniques, optoélectroniques, photoniques... Parmi les applications électroniques nous allons aborder les transistors à effet de champs, les diodes p-n avec des nanofils croisés, les transistors bipolaires, les transistors à effet de champs avec des nanofils croisés...

IV.1.1. Les transistors à effet de champs (NanoWires Field Effect Transistors (NWFET))

Le mécanisme fondamental des capteurs à base de nanofils est l'effet de champs. Une des applications de ce genre de capteurs est la détection des espèces dans les solutions liquides. En 2001, Lieber et ses collaborateurs ont étudié la concentration des ions d'hydrogène [49]. La structure de base de FET fabriqués avec des nanofils semi-conducteurs est illustrée dans la figure 22 a [50].

Le transistor à effet de champ (FET) est constitué par un mince barreau de semi-conducteur dopé de type n (canal n) ou de type p (canal p), et dont on module la conductance à l'aide d'un champ électrique transverse. Si ce champ électrique transverse a pour effet d'augmenter le nombre de porteurs majoritaires du canal semi-conducteur, le FET fonctionne par enrichissement. Si ce champ électrique transverse a pour effet de diminuer le nombre de porteurs majoritaires du canal semi-conducteur, le FET fonctionne alors par appauvrissement.

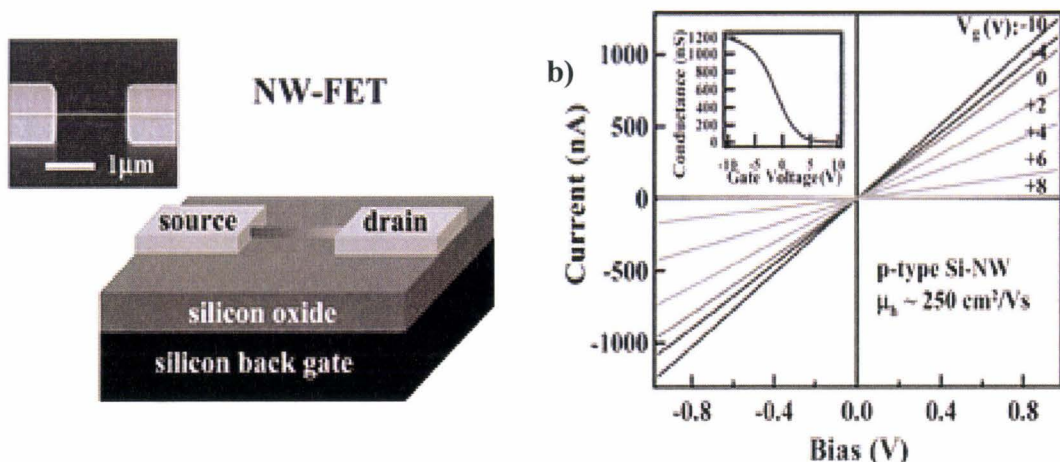


Figure 22: a) Schéma d'un dispositif de transistor à effet de champs et image MEB d'un nanofil connecté à deux électrodes (source – drain), b) courbe $I = f(V)$ d'un NW FET [50].

La courbe du courant en fonction du potentiel entre les deux électrodes reliées par le nanofil permet la caractérisation des propriétés électriques du NW FET. La courbe de la figure 22 b représente le courant (I) en fonction du potentiel du transistor. Les chiffres sur les courbes indiquent les potentiels de grille du transistors (V_g) et la petite image en encart montre une courbe courant (I) en fonction de V_g pour un potentiel (source-drain) V_{sd} égale a 1V.

A partir de cette courbe on peut estimer la charge électrique totale du nanofil ainsi que la mobilité des porteurs de charges du NW-FETs, $dI/dV_g = \mu(C/L^2) V_{sd}$, ou μ est la mobilité des porteurs de charges. Dans le cas d'un nanofil de silicium, la courbe dI/dV_g en fonction de V_{sd} est linéaire, donnant une mobilité de trous entre 50-800 cm^2/V sec. Le tableau 3 résume la mobilité des porteurs de charges dans les nanofils comparée à la mobilité dans le massif des même semi-conducteurs.

Matériau		p-Si	n-InP	n-GaN	n-CdS
Mobilité des porteurs cm^2/V	Nanofil	40-300	400-4000	150-650	100-400
	Massif	10-400	1000-3000	100-300	~200

Tableau 3 : Comparaison entre la mobilité des porteurs des nanofils semi-conducteurs et dans le massif [50]

IV.1.2. Diodes p-n avec des nanofils croisés

Le caractère n ou p des nanofils est bien défini. Cette caractéristique a été utilisée pour créer des dispositifs fonctionnels complexes en formant des jonctions entre deux fils ou plus et étudier le comportement de transport des jonctions n-n, p-p et p-n formées en croisant deux nanofils de type p, type n , et type n type p, respectivement (**Figure 23**).

La figure 23a montre une image MEB d'un dispositif composé de deux nanofils croisés de 29 nm et 40nm de diamètre. Les figures 23b, 23c et 23d montrent les courbes I-V tracées pour des jonctions n-n, p-p et n-p respectivement. Les I-V des nanofils individuels de type n et p

sont indiquées sur la figure 23 par n et p tandis que les courbes I-V des jonctions sont indiquées par n-n, p-p et n-p respectivement.

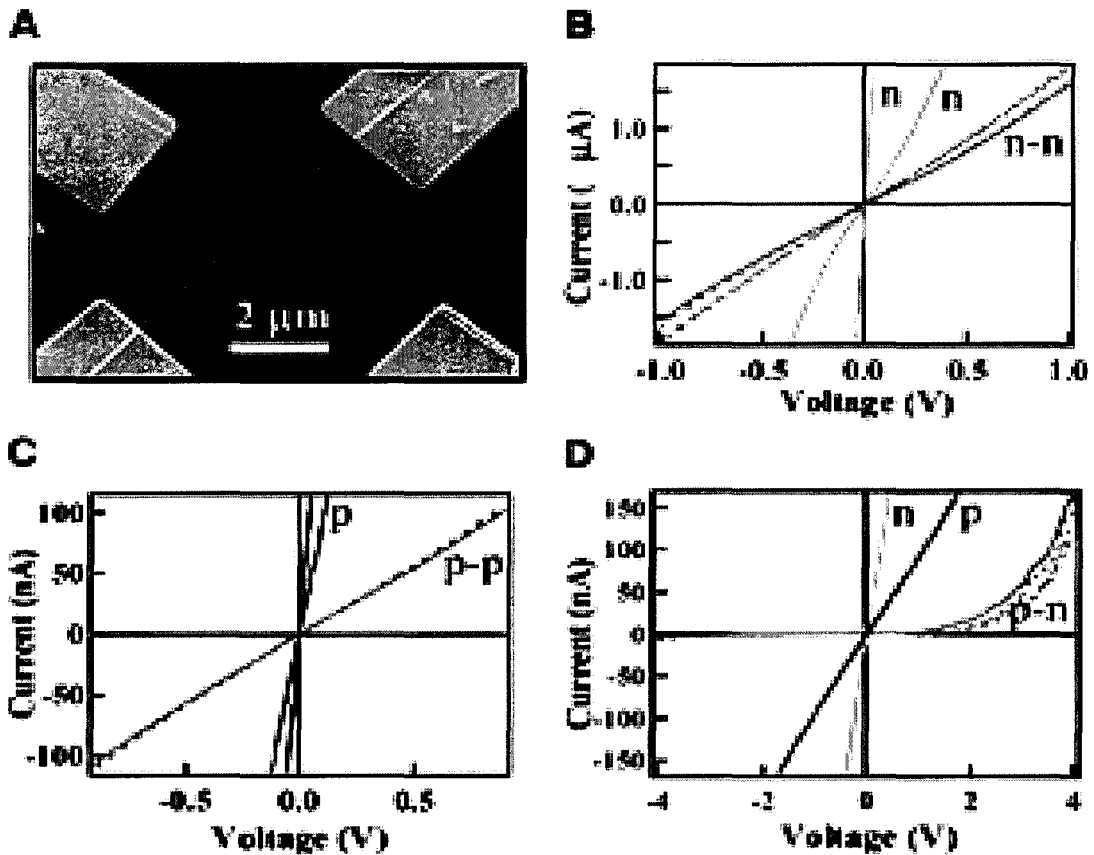


Figure 23 : Jonction par deux nanofils croisés, courbes courant /potentiel de trois types de jonction n-n, p-p et p-n [51]

IV.2. La détection biologique et chimique

La grande surface spécifique des nanofils a été mise à profit pour développer des dispositifs de détection des espèces biologiques et chimiques avec une grande sensibilité. Le développement de nouveaux dispositifs pour une analyse directe, sensible et rapide aura un grand impact sur la recherche médicale.

Les diamètres des nanofils sont comparables aux dimensions des espèces biologiques. Ils représentent ainsi intuitivement d'excellents capteurs primaires pour produire des signaux qui peuvent être détectés par les instruments macroscopiques. Les nanofils inorganiques présentent des propriétés électriques [52-53] et optiques [54, 55] uniques qui peuvent être exploitées comme sondes sensibles.

IV.2.1. Sondes pH

Une sonde de pH a été fabriquée par un greffage covalent d'une amine sur la surface d'un nanofil de silicium. La variation du pH de la solution sondée provoque la protonation et la déprotonation de NH_2 et du Si-OH se trouvant sur la surface du nanofil [56]. La variation de la densité de charge sur la surface régule la conductance du nanofil. Comme le nanofil de silicium était de type p, la conductance augmente avec l'addition de charges négatives à la surface du nanofil. Le comportement combiné d'acide et de base des groupes Si-OH et NH_2 sur la surface a comme conséquence approximativement, une dépendance linéaire de la conductivité au pH dans une gamme de pH entre 2 et 9

La figure 24 montre un NWFET utilisé pour la détection de variation du pH. La terminaison NH_2 est obtenue par réaction chimique de la surface oxydée du nanofil avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). La réaction de protonation /déprotonation du nanofil engendre un changement de charge de sa surface en fonction du pH. Sur La figure 24B, on voit l'évolution de la conductance en fonction du pH de la solution sondée. Une augmentation presque linéaire de la conductance en fonction du pH est observée, cette évolution résulte de la présence de deux groupes récepteurs distincts qui subissent une protonation / déprotonation à différents pH. La figure 24D montre Un nanofil de silicium non modifié par une fonction amine. La réaction de protonation /déprotonation du nanofils qui engendre le changement de la charge de la surface du fil en fonction du pH dans ce cas seulement les groupements Si-OH peuvent agir comme récepteurs d'hydrogène . La figure 24D correspond à la conductance d'un nanofil de silicium non modifié, en fonction du pH (ligne continue) et la densité de charge sur la surface du nanofil. Dans ce deuxième cas il y a deux régimes de réponse, un relativement faible entre 2 et 6 et l'autre plus importante est presque comparable au premier cas pour des pH entre 6 et 9

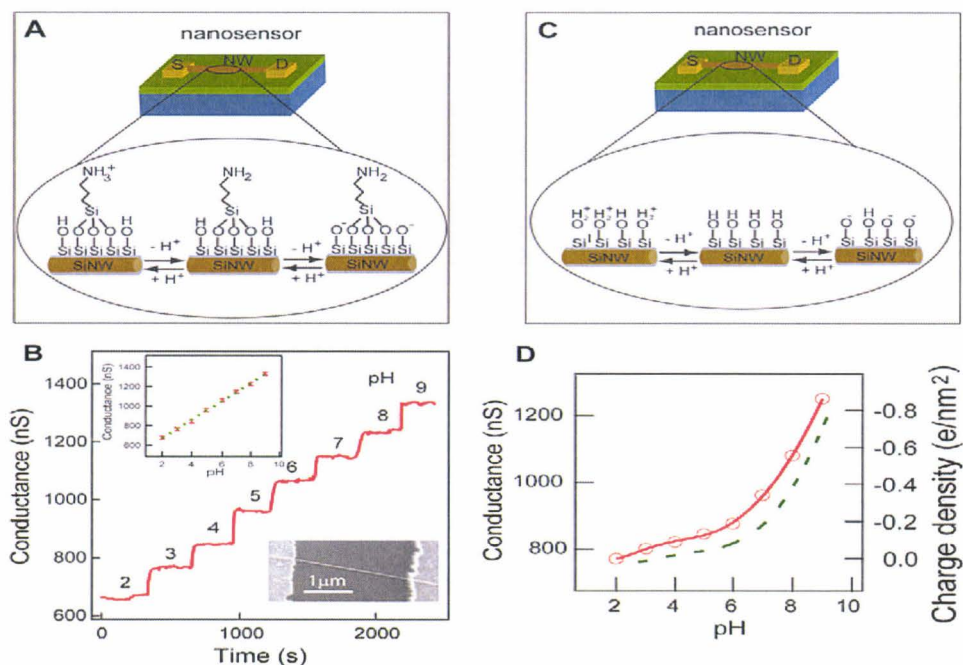


Figure 24: Dispositif de sondes pour pH [56].

IV.2.2. Détection de protéines

Des macromolécules biologiques telles que les protéines et les acides nucléiques sont typiquement chargées en solution aqueuse, ce qui permet de les détecter aisément par des sondes NWFET. Le premier exemple pour détecter les interactions biomoléculaires entre protéines (biotine/streptavidine) en solution a été démontré par le groupe de Lieber [57]. Dans ce dispositif, la molécule biotine a été greffée sur la surface d'un nanofil de silicium de type p oxydé et exposée à une solution contenant la streptavidine. Ce dispositif possède une grande sensibilité et peut détecter l'accrochage d'une streptavidine de concentration inférieure à 10 pico molaire (10^{-12} moles). La figure 25A illustre le principe de fonctionnement et de détection de l'interaction biotine/streptavidine. La figure 25B représente la courbe de la conductance en fonction du temps du nanofil de silicium modifié. Les régions 1, 2 et 3 correspondent, respectivement, à l'exposition de la surface à une solution tampon, à une solution de streptavidine (250 nmolaire) et à une solution tampon (rinçage). Quand une solution de streptavidine est amenée vers les nanofils modifiés par la biotine, on voit que la conductance augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur constante. Ce résultat est expliqué par la charge négative apportée par la streptavidine, (due au pH du milieu dans lequel l'expérience a été effectuée) induisant ainsi une accumulation de porteurs de charge dans le nanofil (type p). La figure 25C montre une courbe de conductance en fonction du temps

d'un nanofil de silicium non modifié par des molécules de biotine. Les régions 1 et 2 sont les mêmes que sur la courbe B. Aucun changement de conductance n'a été observé. Ce résultat démontre bien la spécificité de l'interaction biotine/streptavidine.

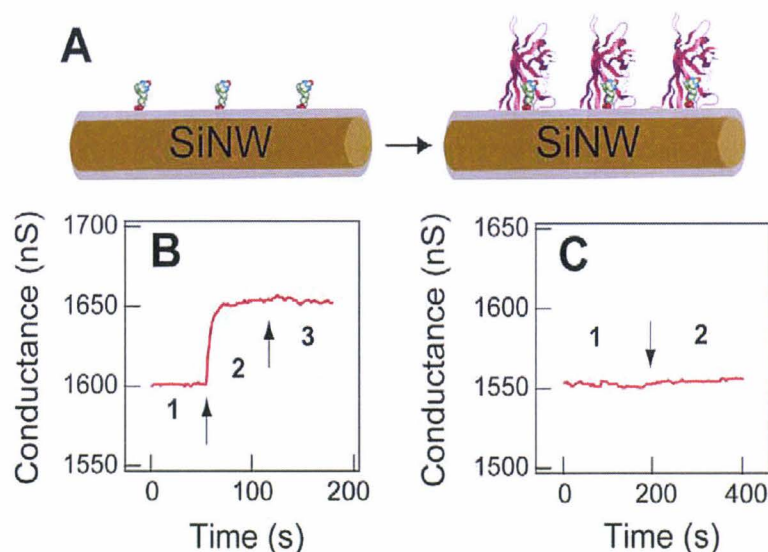


Figure 25 : Dispositif de détection à base de nanofil silicium d'une interaction biomoléculaire biotine/streptavidine [57].

IV.2.3. Détection de l'ADN

Récemment, des dispositifs à effet de champs à base de nanofils de silicium ont été préparés pour la détection de molécules d'ADN simple brin [58]. Le principe de détection est basé sur la variation de conductance induite par des molécules chargées d'ADN en interaction avec des molécules sondes immobilisées sur la surface du nanofil. Pour réaliser ce dispositif, des molécules de PNA (peptide nucléique acide) sont immobilisées sur la surface du nanofil (les molécules de PNA ont été utilisées pour leur grande affinité et leur stabilité) et exposées à une solution contenant des molécules d'ADN simple brin [59, 60]. La figure 26D montre un nanofil de silicium modifié par des molécules PNA avant et après interaction avec des molécules d'ADN. La figure 24E montre l'évolution de la conductance en fonction du temps avant et après la fixation de l'ADN par le peptide, l'évolution de la conductance est dû à l'augmentation de la charge négative de la surface qui est dû à l'accrochage de l'ADN. La petite flèche correspond l'ajout de 60 fM d'une solution d'ADN. La figure 26F montre la conductance en fonction de la concentration de l'ADN. Les courbes avec les points rouges et bleus sont prises par deux dispositifs différents. Il est clair d'après cette courbe que la conductance augmente significativement avec la concentration de l'ADN, et que la détection de ce dernier est possible à des concentrations inférieures à 10fM.

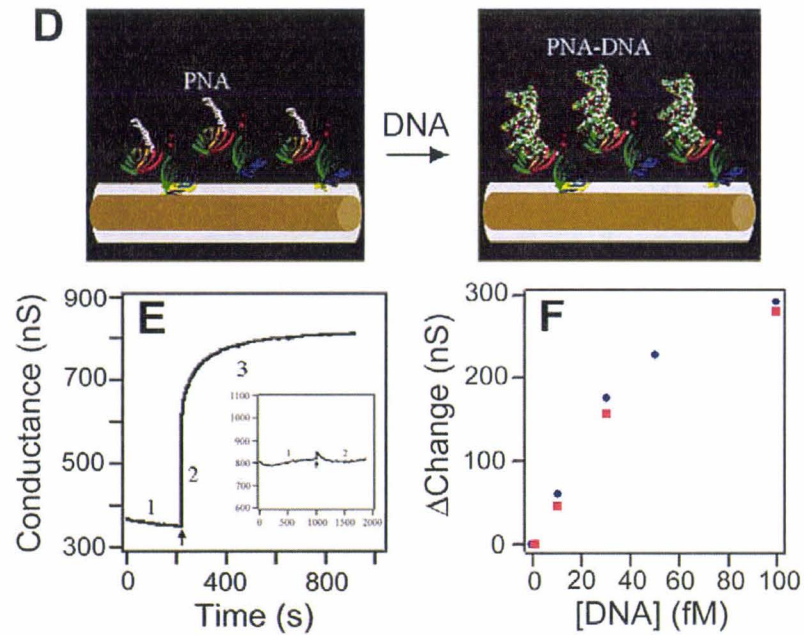


Figure 26: Processus de détection de l'ADN par une sonde faite d'un nanofil de silicium modifiée par un peptide [60].

IV.2.4. Détection de virus

Les progrès réalisés dans la biofonctionnalisation des nanofils sont bien illustrés par l'extension récente des dispositifs « nanobiochemsFET » à des entités biologiques plus complexes comme les virus. Lieber et son équipe ont démontré la détection en temps réel de virus de grippe A sur des NWFET. La figure 27 correspond à un nanofil de silicium de 20 nm de diamètre et 2 μm de longueur, modifié pas des anticorps récepteurs. L'accrochage spécifique d'un virus unique sur le nanofil induit un changement de conductance. Lors du détachement du virus de la surface, la conductance retourne à l'état initial. A droite, la combinaison avec l'imagerie confocale permet de suivre une série de six événements se rapportant chacun à des positions différentes du virus vis-à-vis du nanofil. Le virus apparaît comme un point rouge et les flèches blanches dans l'image 1 indiquent la position initiale du virus et du nanofil. Les images correspondent à un champ de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ et la concentration virale est de 100 particules par microlitre [61].

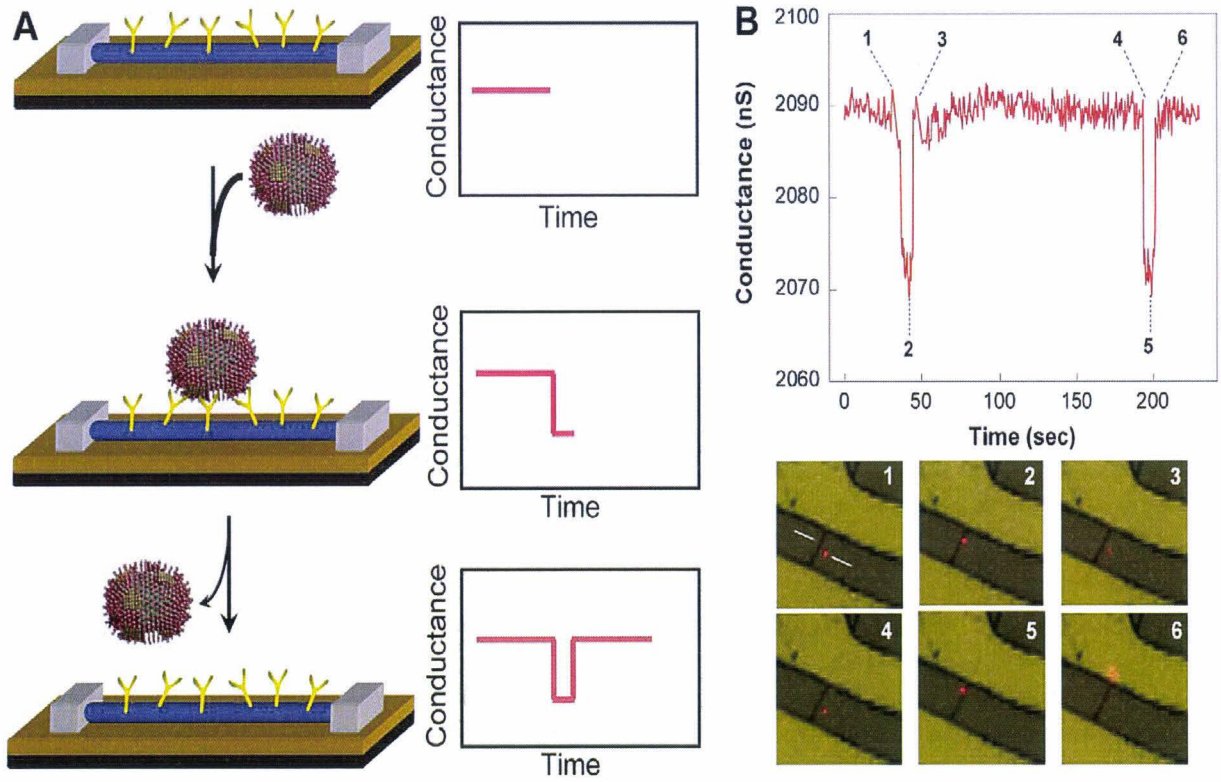


Figure 27 : Détection de virus par un nanofil de silicium modifié

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait le point sur les différentes techniques de synthèse des nanofils semi-conducteurs avec une attention particulière accordée aux nanofils silicium. Le volet concernant les différentes techniques de caractérisation des nanofils et les applications potentielles des nanofils a été également abordé.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour fabriquer les nanofils semi-conducteurs et particulièrement les nanofils silicium. La technique VLS (Vapeur Liquide Solide) s'avère être la technique la plus utilisée et adaptée pour la synthèse de nanofils avec un grand rendement.

La croissance VLS est réalisée dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dédié, en utilisant un catalyseur métallique. La taille du catalyseur détermine le diamètre du nanofil alors que sa longueur est maîtrisée en contrôlant les conditions de dépôt, à savoir la pression partielle du précurseur de Si (le silane), la température et la durée du dépôt. La localisation des catalyseurs permet de déterminer la position du nanofil.

Les nanofils de silicium sont caractérisés par différentes techniques et principalement par la microscopie électronique à balayage et en transmission, et les rayons X.

Les nanofils de silicium ont démontré un grand potentiel pour la réalisation de nouveaux dispositifs pour l'électronique (transistors à effet de champs), des diodes, des afficheurs,...

La biofonctionnalisation des nanofils permet de construire des capteurs pour une détection *directe* et sensible d'interactions biomoléculaires.

Dans le chapitre qui va suivre, nous allons étudier le mécanisme VLS et expliquer en détails le processus de croissance, en développant le rôle du catalyseur ainsi que l'effet des conditions expérimentales, à savoir la pression, la température, et la durée de croissance.

Références

- [1]. A la découverte du nanomonde, Le Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies
- [2]. R. S. Wagner, in: Levitt A. P. (Ed.), *Whisker Technology*, Wiley. New York, (1970)
- [3]. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* 277, 1971 (1997)
- [4]. P. Buffat, J-P. Borel. *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976)
- [5]. Y. Wu, P. Yang, , *Adv. Mater.* 13, 520 (2001)
- [6]. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* 293, 1289 (2001)
- [7]. W.U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang and C.M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 3208-3212 (2005)
- [8]. Y. Li, F. Qian, J. Xiang and C.M. Lieber, *Materials Today* 9, 18-27 (2006)
- [9]. C. J. Muller, J. M. Krans, T. Todorov, M. A. Reed, *Phys. Rev. B* 53, 1022 (1996)
- [10]. Y.Wu, P.Yang *Adv. Mater.* 13,520 (2001)
- [11]Z. W. Pan,Z. R. Dai,L. Xu,S. T. Lee,and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2507 (2001)
- [12] K.Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes , *Nature* , 404, 974 (2000)
- [13]X .Lu, T. Hanrath, K.P Johnston,B.A. Korgel, *Nanoletter.*,3 ,93 (2003)
- [14] M.V Wolking, J.Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C Dellerue, *Phys. Rev. Lett.* 82,197 (1999)
- [15]. Wei Lu, Charles Lieber, *J of Phys D: Appl. Phys* 39, R387-R406 (2006)
- [16]. Y. Xia, P.Yang,Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv Mater*, 15, 5, 353-389 (2003)
- [17] Yu DP, Bai ZG, Ding Y, Hang QL, Zhang HZ, Wang JJ, Zou YH, Qian W, Xiong GC, Zhou HT, Feng SQ. *Appl. Phys. Lett*; 72, 3458–60.(1998)

Chapitre 1

- [18] Zhang HZ, Yu DP, Ding Y, Bai ZG, Hang QL, Feng SQ. *Appl. Phys. Lett*;73,3396–8.(1998)
- [19] Fan S, Cao J, Dang H, Gu Q, Zhao J. *Mat. Sci. Engg C*; 15,295–7. (2001)
- [20] Chen YJ, Li JB, Dai JH. *Chem. Phys. Lett*, 344, 450–6. (2001)
- [21] Zhang YF, Tang YH, Wang N, Lee CS, Bello I, Lee ST. *J Cryst. Growth*; 197,136–40.(1999)
- [22] Shi WS, Peng HY, Zhang YF, Wang N, Shang NG, Pan ZW, Lee CS, Lee ST. *Adv Mater*,12,1343–5.(2000)
- [23] Yiyang Wu and Peidong Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3165-3166 (2001)
- [24] Sunkara MK, Sharma S, Miranda R, Lian G, Dickey EC. *Appl. Phys. Lett*, 79, 1546–8. (2001)
- [25] Holmes JD, Johnston KP, Doty RC, Korgel BA. *Science*; 287, 1471–3. (2000)
- [26] Westwater J, Gosain DP, Tomiya S, Usui S, Ruda H. *J Vac Sci Technol B*;15:5547. (1997)
- [27] Cui Y, Lathon LJ, Gudisen MS, Wang J, Lieber CM. *Appl. Phys. Lett*;78:2214–6. (2001)
- [28] Liu ZQ, Zhou WY, Sun LF, Tang DS, Zou XP, Li YB, Wang CY, Wang G, Xie SS..*chem. Phys. Lett*;341:523–8. (2001)
- [30] Kamins TI, Li X, Williams RS. *Appl. Phys. Lett*; 82,263–5. (2003)
- [31] E. I. Givargizov, *J. of Crys. Growth*, 31, pages 20- 30, (1975)
- [32] L. J. Lathon, Mark S. Gudixsen² and Charles M. Lieber *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 1247–1260 (2004)
- [33]. K. K. Lew and J. M. Redwing, *J. Cryst. Growth* 254, 14 (2003)
- [34]. G. A. Bootsma and H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth* 10, 223 (1971)
- [35]. Q. X. Liu, C. X. Wang, N. S. Xu, and G. W. Yang, *Phys Rev B* 72, 085417 (2005)
- [36] Ono T, Saitoh H, Esashi M. *Appl. Phys. Lett*; 70,1852–4. (1997)

- [37] Zhang YF, Tang YH, Wang N, Yu DP, Lee CS, Bello I, Lee ST. *Appl. Phys. Lett*; 72,1835–7. (1998)
- [38] Zhou GW, Zhang Z, Bai ZG, Feng SQ, Yu DP. *Appl. Phys. Lett*; 73, 677–9. (1998)
- [39] Zhang YF, Tang YH, Peng HY, Wang N, Lee CS, Bello I, Lee ST. *Appl. Phys. Lett*, 75,1842- 1844 (1999)
- [40] Morales AM, Lieber CM. *Science*; 279,208–11. (1998)
- [41] Wang N, Tang YH, Zhang YF, Lee CS, Lee ST. *Phys. Rev. B*; 58, R16024–6. (1998)
- [42] Wang N, Zhang YF, Tang YH, Lee CS, Lee ST. *Appl. Phys. Lett*; 73, 3902–4. (1998)
- [43] Wang N, Tang YH, Zhang YF, Lee CS, Bello I, Lee ST. *Chem. Phys. Lett*; 299:237–42. (1999)
- [44] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Geol, A.M. Viano, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, *Science*, 270, 1791 (1995)
- [45] F. M. Davidson III, A. D. Schricker, R. J. Wiacek, B. A. Korgel, *Adv Mat*, 16,7,646-649, (2004)
- [46] Yan H.F.; Xing Y.J.; Hang Q.L.; Yu D.P; Wang Y.P.; Xu J.; Xi Z.H.; Feng S.Q. *Chem. Phys. Lett.* 323, 224–228 (2000).
- [47]. Yu Huang, and Charles M. Lieber, *Pure Appl. Chem.*, 76, 12, 2051–2068 (2004)
- [48]. Xiangfeng Duan, Yu Huang, Yi Cui, Jianfang Wang, et Charles M. Lieber, *Nature* 409, 66-69 (2001)
- [49] Hahm, J., and Lieber, C. M., *Nano Lett.* 4 (1), 51 .(2004)
- [50] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber. *Nano Lett.* 2, 101 (2001).
- [51] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C.M. Lieber. *Nature* 409, 66-69 (2001)
- [52] Hu, J., et al. *Acc. Chem. Res.* 32 (5), 435 (1999)
- [53] Samuelson, L., *Materials Today* 6 (10), 22 (2003)
- [54] Cui, Y., et al. *J. Phys. Chem. B* 104 (22), 5213 (2000)

Chapitre 1

[55] Bjork, M. T., et al, *Nano Lett.* 4 (9), 1621 .(2004)

[56] Huang, Y., et al., *Nano Lett.* 2 (2), 101 (2002)

[57] Gould, P., *Materials Today* 7 (2), 36 (2004)

[58] Cui, Y., et al. *Science* 293, 1289 (2001)

[59] Nielsen, P. E., et al. *Science* 254, 1497 (1991)

[60] Jensen, K. K., et al, *Biochem.* 36 (16), 5072. (1997)

[61] Patolsky, F., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101, 14017 (2004)

Chapitre II : Croissance des nanofils de silicium

CHAPITRE II : CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM.....	59
I. CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR VLS	63
1.1. <i>Le choix de l'or comme catalyseur</i>	63
1.2. <i>Dépôt du catalyseur</i>	65
1.2.1. Dispersion.....	65
1.2.2. Spotting	66
1.2.3. Evaporation.....	66
1.2.4. Dépôt d'or par lithographie électronique.....	68
1.2.5. Dépôt organisé de nanoparticules par fonctionnalisation.....	70
1.2.5.a Fonctionnalisation d'une surface Si/SiO ₂ par silanisation	70
1.2.5.b. Structuration de surfaces (OTS/NH ₂)	72
1.2.5.c. Gravure RIE et Fonctionnalisation par APTES	73
1.2.5.d. Structuration des surfaces par photolithographie.....	74
1.2.6. Dépôt de nanoparticules d'or sur une surface de silicium poreux.....	75
1.3. <i>Croissance des nanofils de silicium</i>	76
1.3.1. Détermination de la taille des nanofils de silicium	79
1.3.1.a. Influence du temps de croissance	79
1.3.1.b. Influence de la température de croissance	80
1.3.1.c. Le rapport diamètre/ longueur des nanofils	80
1.3.2. Orientation des nanofils.....	82
1.3.3. Croissance localisée de nanofils de silicium par la technique VLS	86
II. CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR SLS	87
CONCLUSION	88
RÉFÉRENCES.....	89

I. Croissance des nanofils de silicium par VLS

Comme déjà mentionné au chapitre précédent, la croissance des nanofils de silicium met en jeu un silane (ou source du silicium) et un métal catalyseur. Etant donné que les caractéristiques de ces nanostructures sont contrôlées par la taille du catalyseur, le but principal recherché ici est le bon contrôle de ces deux paramètres.

Dans un premier temps, nous allons exposer les raisons qui ont influencé notre choix de l'or comme catalyseur. Ensuite nous étudierons les dépôts de catalyseur à partir d'une suspension de colloïdes d'or et l'effet de la température sur leur taille et leur position en absence du silane. Puis, nous verrons l'effet du recuit sur un film d'or continu. On discutera ensuite la méthode de lithographie électronique. Pour terminer la partie dédiée aux dépôts de catalyseurs par l'étude des dépôts d'or sur une surface fonctionnalisée et bifonctionnalisée. La partie suivante est consacrée à la croissance des nanofils de silicium. On y discutera l'effet de la température, de la pression, et du temps de croissance sur la longueur, le diamètre, et l'orientation des nanofils.

I.1. Le choix de l'or comme catalyseur

Les métaux utilisés pour catalyser la croissance des nanofils silicium sont généralement l'or [1-4], le fer [5, 6], le zinc [4], le nickel [5], le cobalt [5] et le titane [7]. Néanmoins, la plupart de ces métaux diffusent dans les semi-conducteurs et génèrent des niveaux profonds qui peuvent être destructifs pour les dispositifs. Aussi tout l'enjeu est de trouver des catalyseurs qui ne diffusent pas dans le matériau dont ils assurent la croissance.

Notre choix s'est porté sur l'or comme catalyseur parce qu'il ne forme pas de siliciure comme c'est le cas avec le titane [8,9] et le fer [10]. De plus, l'or et le silicium forment un mélange eutectique à une température relativement basse (363°C) contrairement à d'autres catalyseurs qui forment l'eutectique à des températures relativement élevées.

Le diagramme de phase suivant (**Figure 1**) décrit les phases condensées stables formées par un système à deux constituants Or/silicium en fonction de la température (en ordonnée) et de la composition (en abscisse).

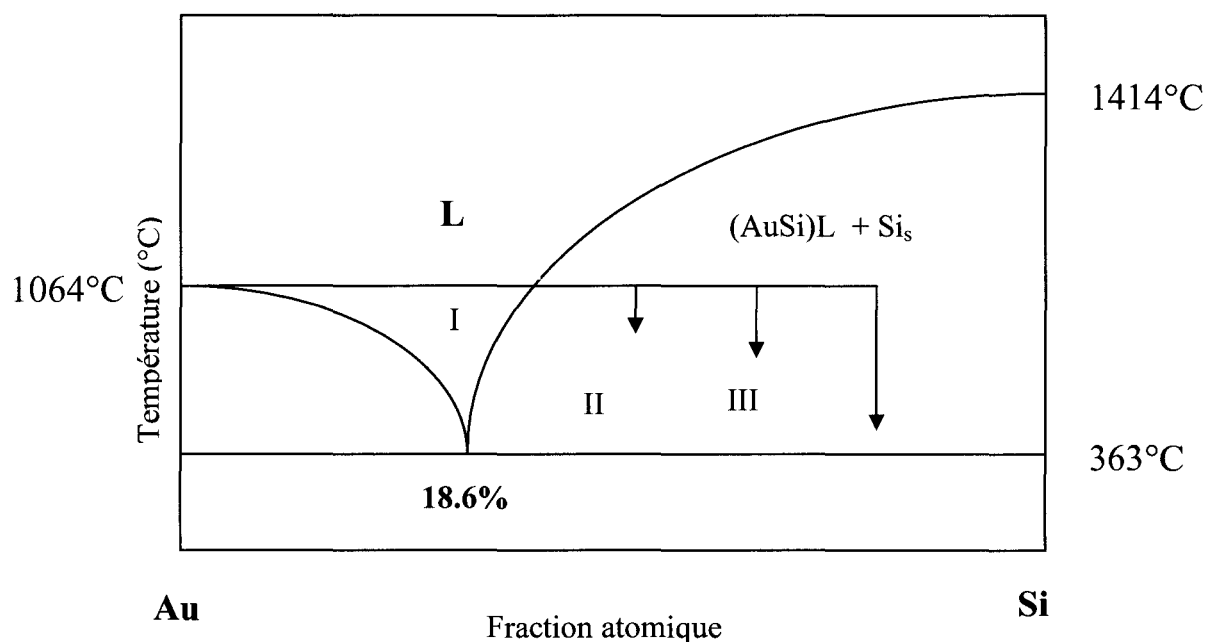


Figure 1 : Diagramme de phase de l'or et du silicium

Il en ressort que l'or et le silicium forment un eutectique à une température de 363°C avec un pourcentage d'Or qui tourne autour de 18,6%. La surface du liquide ainsi formé constitue un site énergétiquement favorable à l'adsorption du silicium gazeux, c'est l'étape de nucléation représenté par II dans le diagramme de phase. La température du four est contrôlée pour maintenir le mélange Au/Si dans l'état liquide. La croissance des nanofils (représentée par la zone III) commence une fois que le liquide est saturé en silicium, et continue aussi longtemps que le mélange Au/Si reste liquide et alimenté en silicium.

Conditions expérimentales

Nous avons fait croître des nanofils de silicium par la technique VLS en utilisant l'or comme catalyseur et le silane (SiH₄) en tant que précurseur gazeux. La croissance a été réalisée sur des substrats silicium d'orientation (111), de type n et de résistivité inférieure à 10 Ohm-cm.

Les substrats sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant : un premier dégraissage sous ultrason dans l'acétone, l'isopropanol, et l'EDI (eau déionisée) pendant 5 minutes suivi d'un nettoyage dans une solution « piranha » (un mélange qui contient 70% H₂SO₄ et 30% de H₂O₂).

NB : Le mélange 'piranha' est un mélange explosif. Il réagit violemment avec les solvants organiques. Il doit être manipulé avec une grande précaution.

I.2. Dépôt du catalyseur

I.2.1. Dispersion

Il est nécessaire, dans un premier temps, d'avoir un contrôle sur la taille et la position du catalyseur. Pour cela nous avons utilisé des nanoparticules d'or (disponibles dans le commerce, Sigma) de tailles bien définies et nous avons examiné l'effet de la dilution de la solution mère sur la distribution de ces dernières sur la surface. Sur trois surfaces de Si/SiO₂ préparées de la même façon, à l'aide d'une pipette nous avons déposé une goutte d'une suspension de nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre, avec différentes dilutions dans l'éthanol. Il faut savoir que dans un millilitre de solution il y a 10¹³ particules d'où l'importance de la dilution.

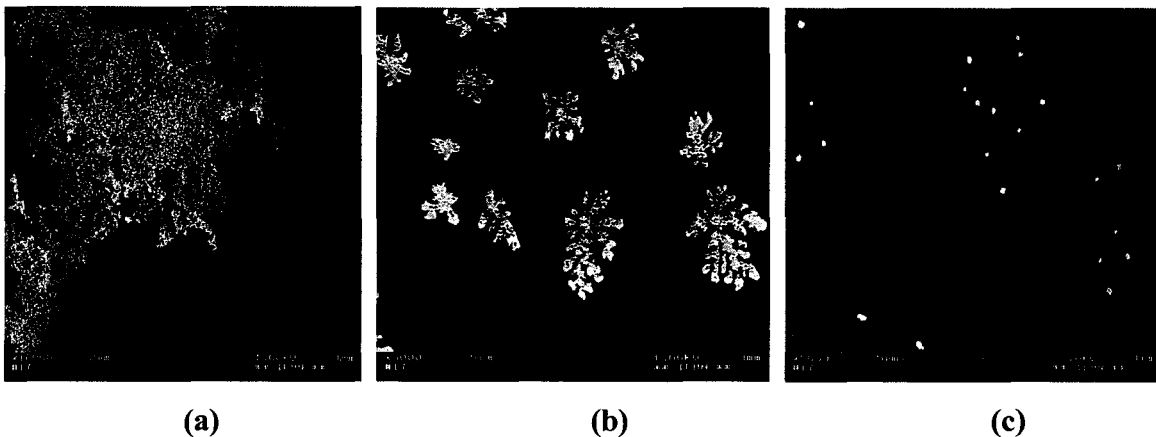


Figure 2 : Dépôt de nanoparticules d'or (50 nm de diamètre) sans (a) et avec différentes dilutions 2 fois (b) et 10 fois (c) dans l'éthanol sur une surface d'oxyde de Si.

La figure 2a montre une image MEB d'une surface propre de Si/SiO₂ recouverte d'une solution de nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre (sans aucune dilution). Après évaporation du solvant, l'agrégation des nanoparticules sur la surface a lieu. La dilution de la solution parente de nanoparticules par un facteur 2 dans l'éthanol conduit à la formation de structures sous forme de dendrites, de façon reproductible, sur la surface après évaporation du solvant à température ambiante (Figure 2 b). Une dilution par un facteur 10 de la solution mère dans l'éthanol conduit à une distribution plus ou moins homogène des nanoparticules sur la surface. Des nanoparticules isolées sont observables sur la surface (figure 2c).

II.2.1.a. Effet de la température sur la taille et la position des nanoparticules sur la surface.

Avant de procéder à la croissance des nanofils, nous avons étudié l'effet de la température sur les nanoparticules avant l'introduction du gaz réacteur. Le substrat d'oxyde

de silicium sur lequel sont déposées des nanoparticules d'or a été introduit dans un four CVD et chauffé à des températures entre 400 et 600 °C en absence du silane. Aucune évolution de la taille ni de la position des nanoparticules n'a été observée après un recuit de 30 min.

I.2.2. Spotting

Sur une autre surface d'oxyde de silicium nous avons déposé des colloïdes à partir d'une solution de particules d'or diluée 10 fois dans l'éthanol à l'aide des pointes piézoélectriques. La figure 3a correspond à une image MEB de plots résultants de différents diamètres. Le bord des gouttes apparaît comme un cercle plus clair comparé au reste de la tâche, qui semble lisse et homogène. Ce résultat est attribué à la formation d'un gradient de concentration des nanoparticules d'or aux bords de la goutte. Le phénomène peut être expliqué par la migration des nanoparticules d'or du centre au bord de la goutte pendant le processus d'évaporation du solvant. Cet effet connu sous le nom d' "effet de beignet" est bien étudié dans le cas de réseaux d'ADN « microarrays c-ADN » [11]. La différence de la taille des tâches est due au nombre de nano gouttelettes déposées au même endroit. L'analyse détaillée par MEB montre une bonne dispersion des nanoparticules d'or à l'intérieur des tâches (Figure 3b).

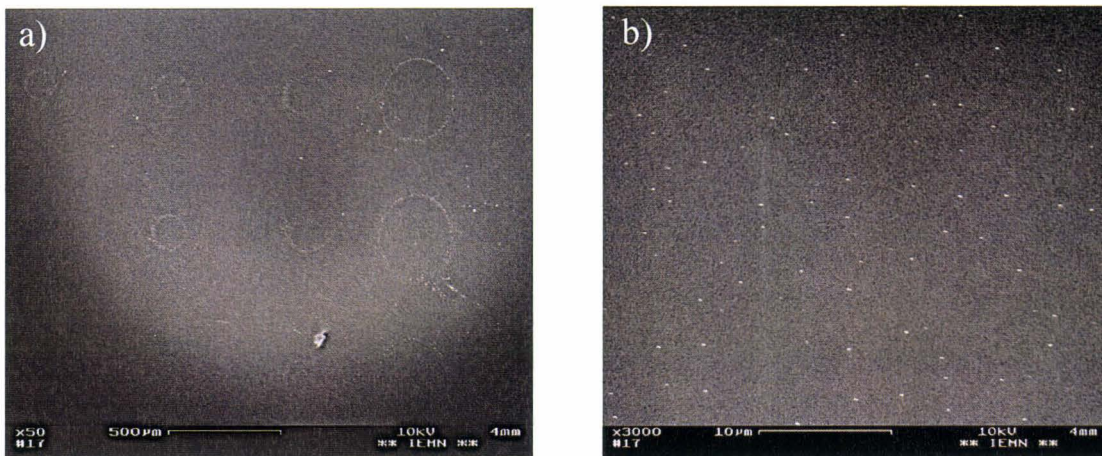
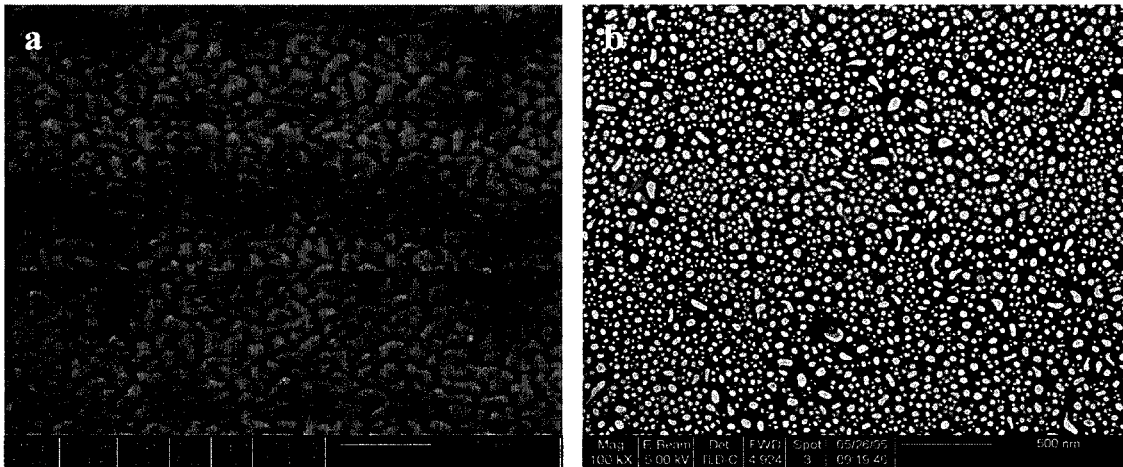


Figure 3 : Images MEB : les différentes tâches des nanoparticules d'or (dilués dans éthanol par un facteur 10) sur la surface d'oxyde de silicium (a) et l'intérieur d'une des tâches (b)

I.2.3. Evaporation

La croissance de nanofil de Si par mécanisme VLS implique la présence de nanoparticules catalyseurs à la surface du substrat. Pour cela, nous avons effectué un recuit d'un film d'or discontinu de 5 nm d'épaisseur. Sous l'effet de la température, le film d'or démouille. Les atomes d'or diffusent à la surface, coalescent et forment des îlots d'alliage avec les atomes de Si du substrat



Figures 4 : Surface de Si/SiO₂ métallisée par 5 nm d'or a) avant recuit à 600°C b) après recuit à 600°C

La figure 10 montre la morphologie d'un film d'or de 5 nm d'épaisseur déposé sur une surface de silicium oxydé Si/SiO₂, avant et après un recuit à 600 °C. Après dépôt, le film d'or déposé est presque continu, avec des fissurations (**Figure 4a**). Après recuit (**Figure 4b**), nous avons constaté la formation de gouttelettes d'or de taille différentes plus au moins sphériques et nous avons remarqué aussi, qu'autour des gouttelettes de grandes tailles il y a des zones dénudées. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les gouttelettes de petites tailles qui se trouvent à proximité des gouttelettes de grandes tailles diffusent dans ces dernières. La taille des gouttelettes formées varie entre 40 et 100 nm mais la plupart des gouttelettes ont un diamètre inférieur à 50 nm. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus par Sharma et al. [12] qui ont entrepris les mêmes études sur des films d'or avec différentes épaisseurs. Ils ont observé ce phénomène de zones dénudées autour des larges gouttelettes, et ils ont estimé le pourcentage des gouttelettes de taille inférieure à 50 nm à 85 %.

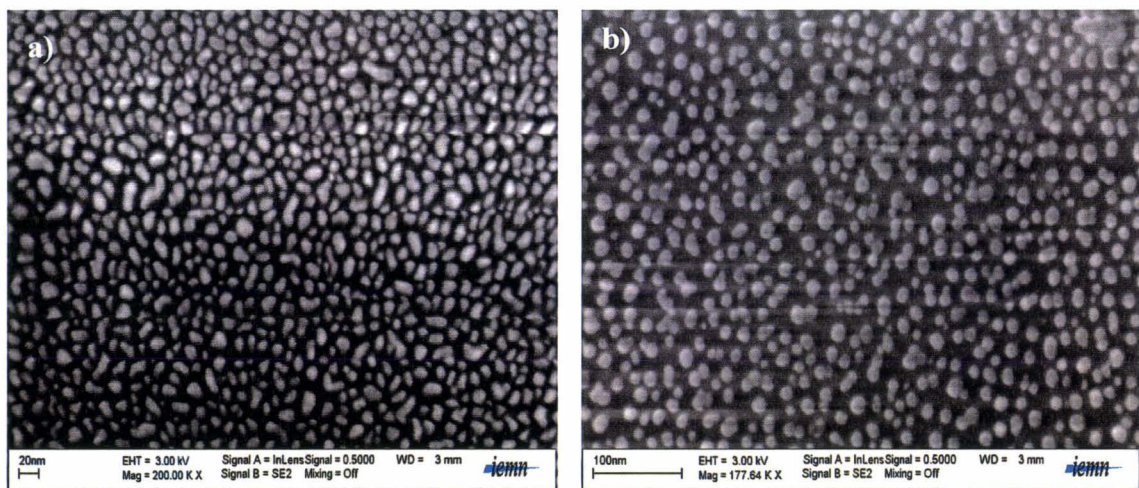


Figure 5: Des surfaces SiO₂ recouverte de 2nm d'or avant (a) après (b) un recuit de 20 min à 400°C.

Les figures 5 (a) et (b) montrent une surface de SiO₂ métallisée avec 2nm d'or, nous constatons que le film d'or n'est pas continu. Le film est formé de gouttelettes de taille moyenne de 20nm. On remarque également que la forme des gouttelettes n'est pas sphérique et l'espace entre elles est relativement petit. Pour voir l'effet de démouillage observé précédemment nous avons effectué un recuit de 20min à 400°C. L'image MEB de la figure 5b montre clairement que l'espace entre les gouttelettes a grandi et leurs formes sont devenues plus arrondies.

1.2.4. Dépôt d'or par lithographie électronique

Toujours dans le but d'avoir un bon contrôle de la position et de la densité des nanoparticules d'or sur la surface, la lithographie électronique a été utilisée pour créer des motifs dans une résine à travers laquelle nous avons déposé un film mince d'or par évaporation.

Dérivée du microscope électronique à balayage, la lithographie électronique est une technique utilisée pour la fabrication "top down" de nanostructures. Elle consiste à utiliser un faisceau d'électrons pour écrire directement un motif sur une résine sensible à l'irradiation électronique. La scission (ou la réticulation, suivant la nature de la résine utilisée) induite des chaînes de polymère modifie la solubilité de la zone exposée. L'utilisation d'un solvant adéquat permet alors de dissoudre la partie du film souhaitée. On peut finalement transférer le motif défini dans la résine à un métal ou à des multicouches métalliques grâce aux techniques de dépôts et de gravure traditionnelles.

Le schéma de la figure 6 montre les différentes étapes effectuées pour réaliser un dépôt de nanoparticules d'or sur une surface Si/SiO₂ à travers un masque électronique.

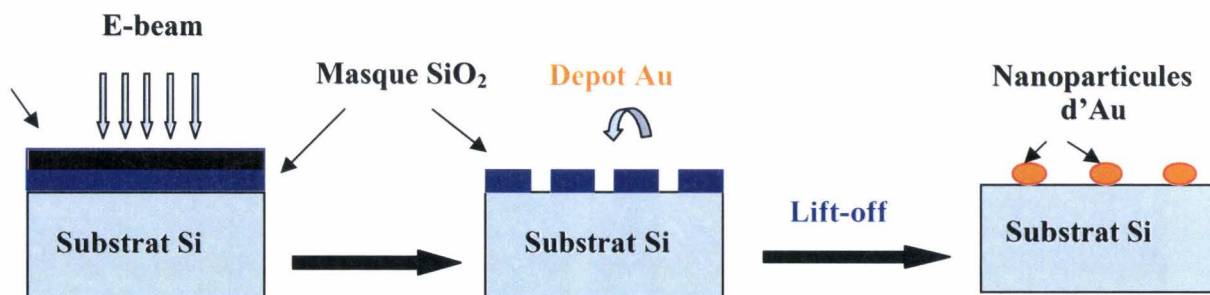


Figure 6 : Schéma illustrant les différentes étapes pour réaliser un dépôt d'or par lithographie électronique

Dans un premier temps, une couche de résine constituée de : copo 4% et PMMA 3% 495 a été déposée par centrifugation (spin coating) sur une surface de Si/SiO₂. Les paramètres choisis pour le dépôt de la copo 4% sont : vitesse : 3000 tour/min, accélération : 1000 tour/min² et le temps : 10s, suivis d'une minute de recuit sur plaque puis 30 min dans le four à 170°C. Dans ces conditions, la couche de résine résultante a une épaisseur de 600 Å. Pour effectuer un dépôt de PMMA de 630 Å d'épaisseur nous avons choisi les paramètres suivants : vitesse : 3400 tour/min, accélération : 1000 tour/min², temps : 12s suivis d'un recuit de 30min dans le four à 170°C. Les surfaces sont ensuite transférées dans le nanomasqueur pour réaliser des ouvertures de 30, 40, 50 et 60 nm dans la résine avec une dose et une tension de base de $3 \times 10^4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 50 KV, respectivement et une résolution de 25 nm. Après écriture nous avons utilisé un mélange méthylisobutylcétone (MIBK)/isopropanol (IPA) (1/3) pendant 2 à 3 min avec agitation, puis rinçage dans l'alcool pour révéler les endroits insolés. Les échantillons insolés sont transférés dans le bâti de métallisation pour déposer 4 nm d'or avec une vitesse de dépôt de 0.1 nm/sec. Pour enlever la résine qui n'a pas été insolée, on trempe les échantillons dans l'acétone pendant une durée de 10 à 15 minutes.

Cette méthode nous a permis d'avoir des plots d'or de dimensions nanométriques. Nous avons pu également contrôler leur densité et leur position sur la surface. L'inconvénient de cette méthode est que le dépôt n'est pas parfaitement continu. De plus, elle est coûteuse et longue à mettre en oeuvre. La figure7 montre des plots d'or obtenus par évaporation d'un film d'or de 4 nm d'épaisseur. Il est important de signaler que l'épaisseur du film d'or évaporé est estimée en se basant sur le temps d'évaporation. Une vue rapprochée des plots montre que les dépôts ne sont pas continus mais plutôt composés de plusieurs nanoparticules avec des dimensions

variables. Cette répartition a une influence réelle sur la densité des nanofils comme on va le démontrer plus tard.

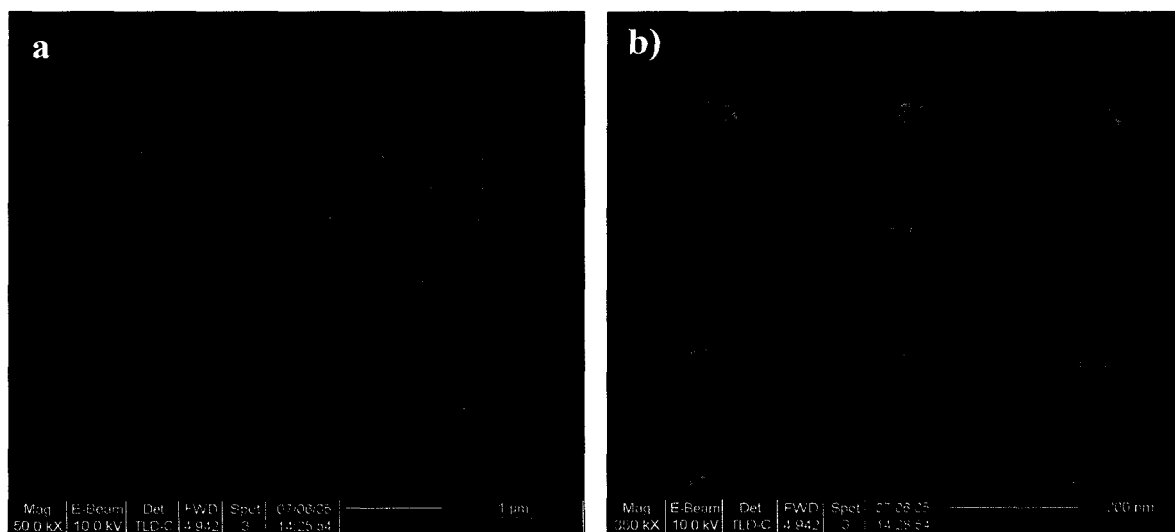


Figure 7 : Image MEB d'un dépôt d'or à travers un masque électronique (a), vue détaillée des plots (b).

I.2.5. Dépôt organisé de nanoparticules par fonctionnalisation

Le but de la fonctionnalisation et de la bifonctionnalisation des surfaces est de pouvoir diriger les nanoparticules en utilisant les forces électrostatiques mises en jeu entre les nanoparticules d'or et les surfaces fonctionnalisées.

I.2.5.a Fonctionnalisation d'une surface Si/SiO₂ par silanisation

La fonctionnalisation des surfaces Si/SiO₂ par un silane consiste à greffer un film organique sur une surface d'oxyde en utilisant des agents de couplage siliciés. Le film organique déposé modifie chimiquement la surface du substrat solide et rend celui-ci compatible avec les objets moléculaires que l'on souhaite y déposer par physisorption ou par chimisorption. La fonctionnalisation des surfaces offre aussi la possibilité d'entreprendre des réactions chimiques ultérieures pour accrocher de façon covalente des molécules organiques (linkers) puis des biomolécules (oligonucléotides, peptides, etc).

Le schéma de la figure 8 montre un des exemples de la réaction de silanisation parmi plusieurs qu'on peut trouver dans la littérature. La présence de groupement OH sur la surface d'un oxyde de silicium, très hydrophile explique la présence d'une fine couche d'eau à sa surface. Le substrat est plongé dans une solution organique millimolaire (solvant : CCl₄/hexane : 30/70) d'octadecyltrichlorosilane. La tête hydrophile et polaire (SiCl₃) vient naturellement se placer au voisinage de la couche d'eau tandis que la chaîne alkyle

hydrophobe reste dans la solution organique. Dès que le groupement SiCl_3 est en contact avec la couche d'eau il est aussitôt hydrolysé pour former une tête trihydroxysilane très polaire. Cette étape s'accompagne d'un dégagement de HCl . La mobilité dans la couche d'eau permet la réaction de condensation entre molécules voisines par formation de liaisons Si-O-Si , et élimination de molécules d'eau.

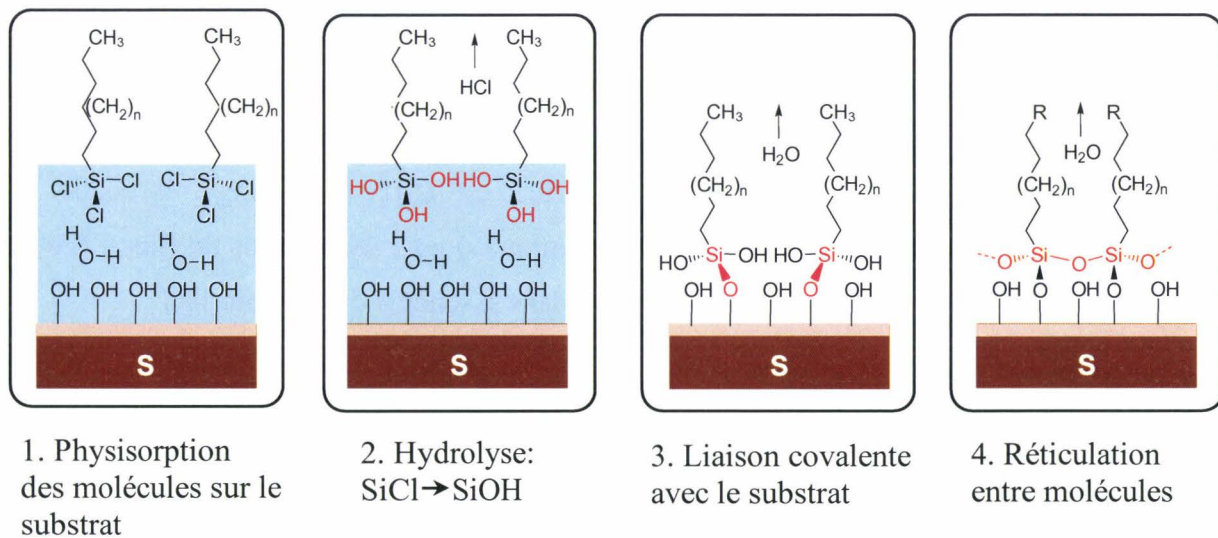


Figure 8 : La réaction de silanisation

Dispersion de nanoparticules d'or sur une surface d'oxyde modifiée par APTES

Sur une surface d'oxyde bien nettoyer est modifiée par APTES, nous avons déposé une goutte de suspension contenant des nanoparticules d'or de 5,10 et 20 nm. Une très belle dispersion est ainsi obtenue. Cette dispersion est expliquée par la force d'attraction exercée par les groupement $(-\text{NH}_2)$ sur les nanoparticules les empêchant de bouger sur la surface, et ainsi éviter leurs agglomération. Voir les figure 9 a, b, c

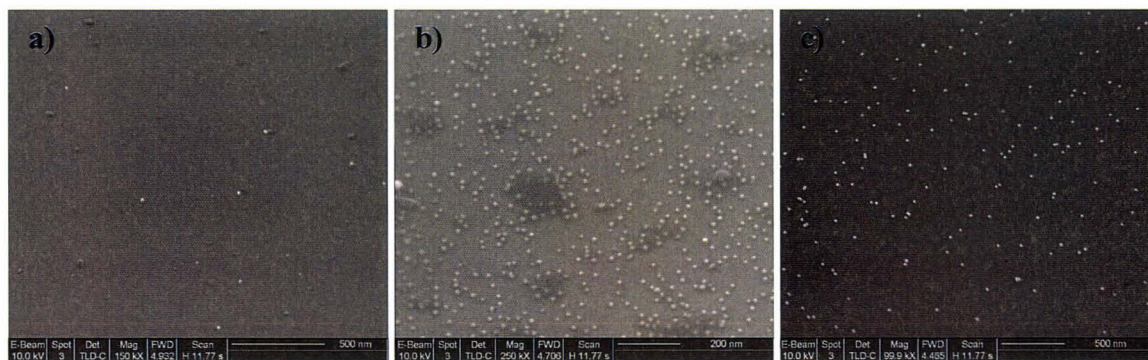


Figure 9 : Dépôt de nanoparticules d'or de 5 (a), 10 (b) et 20nm (c) sur une surface $\text{SiO}_2/\text{APTES}$

1.2.5.b. Structuration de surfaces (OTS/NH₂)

Des cercles de 10nm, 20, 30 et 40 nm et des lignes de 10 et 20 nm ont été créées par lithographie électronique en utilisant la MMA 950K 4% comme résine. Après écriture, la surface est nettoyée par plasma O₂ pour éliminer les traces de résine dans les régions insolées. Le dépôt d'APTES sur la surface structurée est effectué par évaporation sous atmosphère inerte à température ambiante d'APTES pendant une nuit. La résine est ensuite retirée avec l'acétone. La surface résultante est plongée dans une solution 10⁻³ M d'octadécyltrichlorosilane dans un mélange de CCl₄/hexane (30/70) sous atmosphère contrôlée (boîte à gants). Après deux heures, la surface est retirée du mélange réactionnel et rincée dans du chloroforme sous ultrasons (3 x 3 minutes) puis séchée sous un flux d'azote. Les différentes étapes de la réaction sont résumées dans le schéma de la figure 10 :

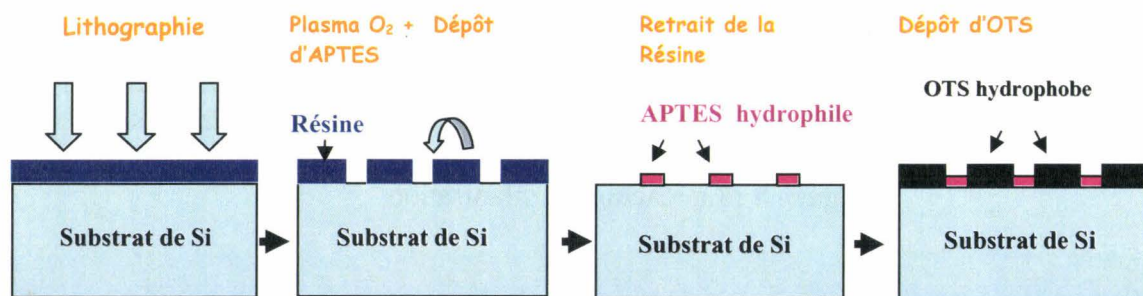


Figure 10 : Différentes étapes de fabrication d'une surface bifonctionnalisée (NH₂/OTS) hydrophile/hydrophobe.

Dépôt de nanoparticules d'or

Après avoir réalisé ce procédé, la surface structurée NH₂/OTS est recouverte par une goutte d'une solution de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre. La figure 11 montre une image MEB des nanoparticules d'or déposées sur la surface fonctionnalisée après évaporation du solvant. On remarque que les nanoparticules d'or ne sont pas localisées comme attendu dans les zones terminées par des groupements NH₂. Par contre, elles sont réparties un peu partout sur la surface. Ceci est dû, vraisemblablement, aux résidus de résine sur la surface après nettoyage à l'acétone ou un traitement avec un plasma O₂. Ces résidus vont minimiser la réaction des molécules d'APTES et d'OTS avec la surface et par conséquent ils vont réduire défaut de structures.

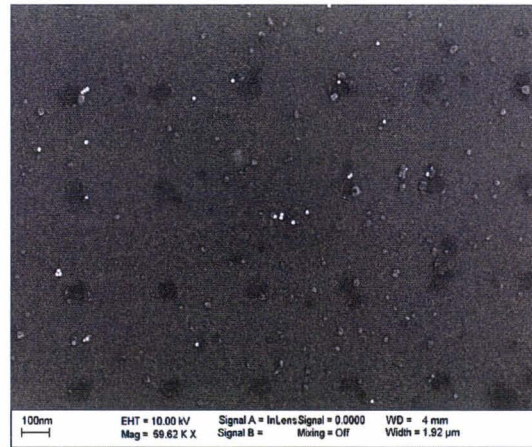


Figure 11 : Dépôt de colloïdes d'or sur une surface bifonctionnée.

1.2.5.c. Gravure RIE et Fonctionnalisation par APTES

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé la gravure RIE pour créer des trous relativement profonds et nous avons modifié ces trous par l'APTES. Le but de cette expérience est de forcer les nanoparticules d'or à se diriger dans les trous par attraction électrostatique. Les détails de l'expérience sont montrés dans le schéma de la figure 12.

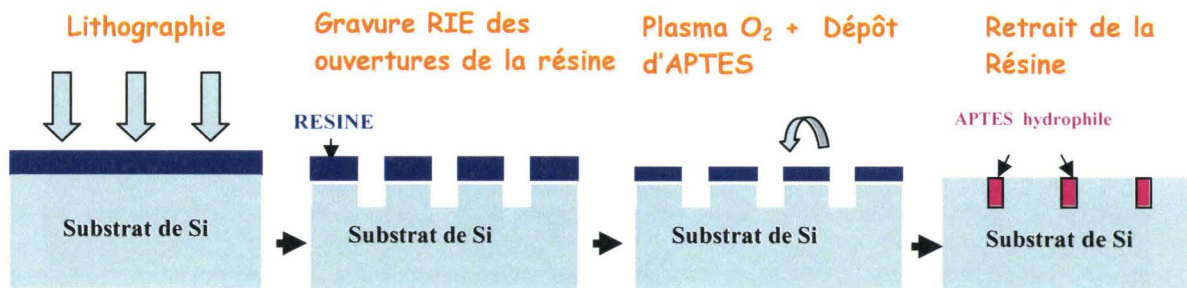


Figure 12 : Différentes étapes de fabrication d'une surface fonctionnalisée par APTES

Dépôt des nanoparticules d'or

L'échantillon structuré est trempé dans un tube à essai contenant une suspension de nanoparticules d'or de taille moyenne de 10 nm. L'échantillon est incliné d'un angle de 30°, en mettant le côté fonctionnalisé de la surface vers le bas du tube (Figure 13). L'angle a été choisi pour favoriser la physisorption. En combinant la force d'attraction entre les groupements amines et les nanoparticules d'or et le piégeage des particules dans les trous, on

s'attend à ce que les colloïdes se dirigent préférentiellement vers les zones modifiées par les molécules d'APTES (terminées NH_2).

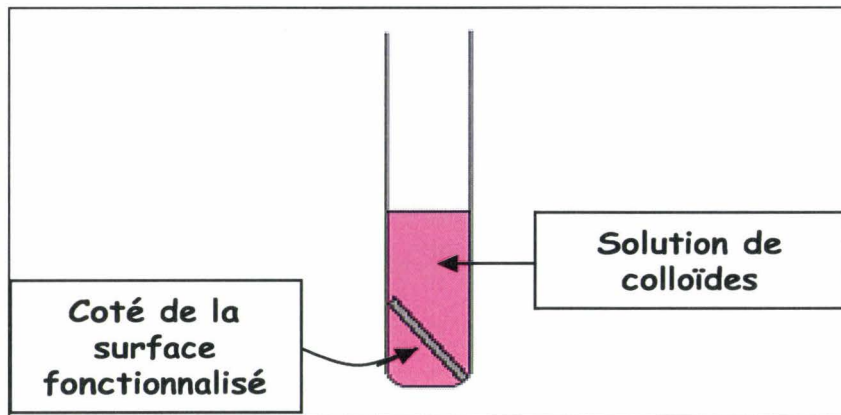


Figure 13 : Schéma démonstratif de dépôt d'or sur la surface fonctionnalisée

La figure 14 montre une image MEB de deux surfaces une avec des trous de 60 nm et l'autre avec des lignes de 100nm de largeurs modifiées par APTES, on voit clairement que les nanoparticules d'or en blanc se sont déposées sur les zones modifiées et pas à côté.

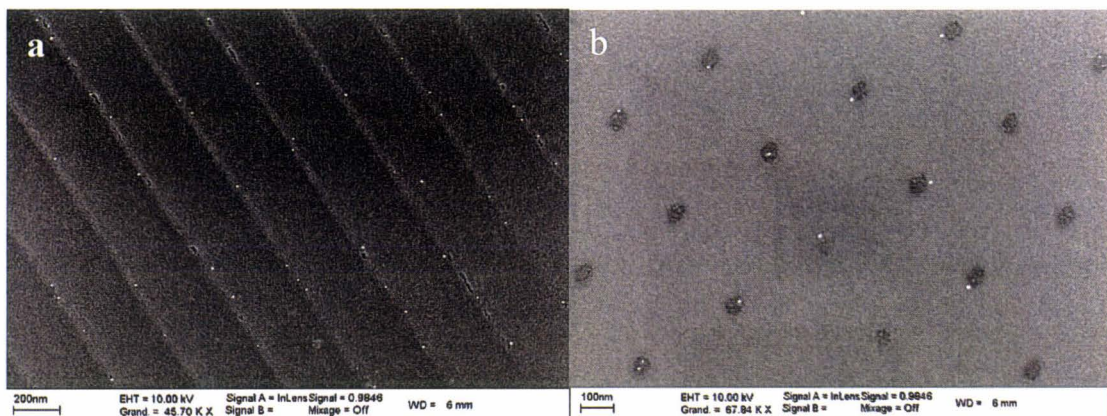


Figure 14 : Images MEB de dépôt de nanoparticules d'or sur deux surfaces modifiées par APTES : (a) lignes et (b) cercles.

1.2.5.d. Structuration des surfaces par photolithographie

Dans un troisième temps nous avons effectué un dépôt localisé d'APTES sur une surface de SiO_2 modifié par l'OTS. Le dépôt d'APTES est fait à travers un masque optique. Nous avons procédé comme suit :

Sur une surface de SiO_2 modifiée par OTS, on dépose une résine optique qui est l'AZ 4562 et à travers un masque optique on insole la surface avec des rayons UV. Après révélation on applique un plasma O_2 sur la surface pour éliminer l'OTS, ensuite on dépose l'APTES et après on fait un lift off pour enlever la résine restante figure 15.

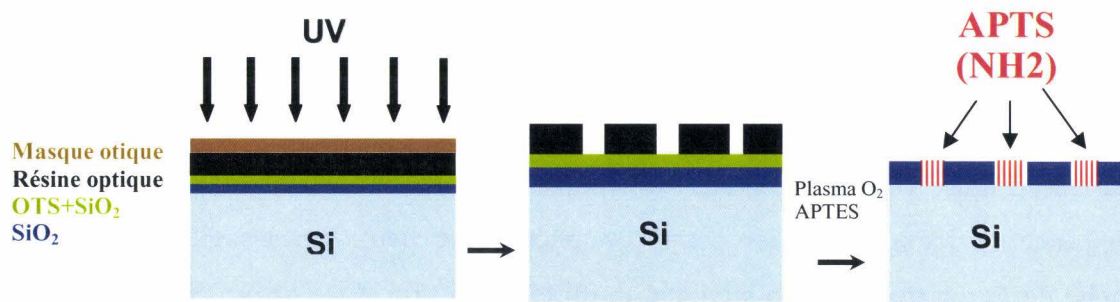


Figure 15 : Dépôt d'APTES à travers un masque optique

Les images MEB de la figure 16 montre une surface structurée sur laquelle nous avons déposé des nanoparticules de 10 nm de diamètre. Le dépôt est fait en évaporant une goutte d'une suspension de nanoparticules aux conditions du laboratoire. Des résultats similaires ont été obtenus. Les nanoparticules d'or ce sont déposées sur les zones hydrophiles et chargées positives suite à la modification par l'APTES. Les zones ou il y a seulement l'OTS sont chargées négativement par conséquent il y a aucune particules d'or déposée sur ses zones.

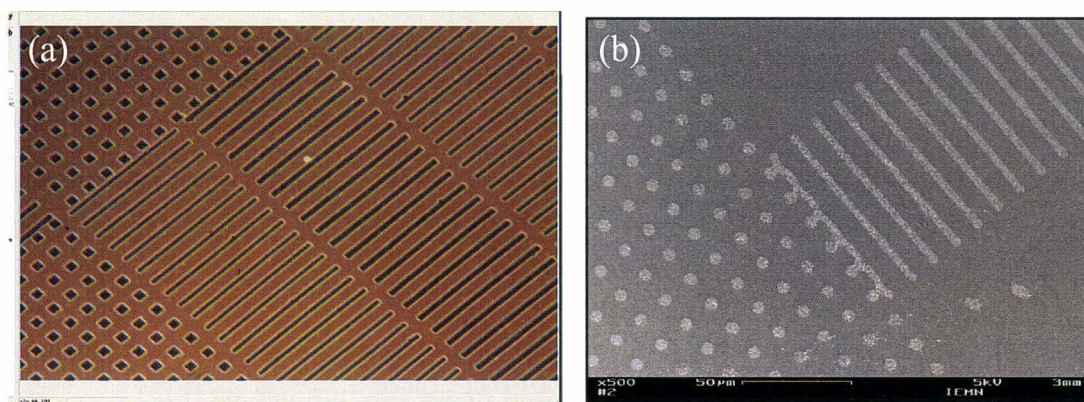


Figure 16 : Photo du masque optique (a) Images MEB (b) de nanoparticules d'or déposées sur des surfaces de SiO₂ modifiées par OTS/APTES à travers un masque optique.

I.2.6. Dépôt de nanoparticules d'or sur une surface de silicium poreux

La dernière technique que nous avons testée pour contrôler la distribution du catalyseur sur les surfaces est l'utilisation du silicium poreux. L'idée est d'infiltrer les nanoparticules dans les pores de la matrice poreuse afin de minimiser toute agrégation pendant la croissance. Nous avons cherché à optimiser le diamètre des pores qui permettra une meilleure sélectivité quant à la diffusion dans la matrice poreuse ou à l'adsorption au niveau de la surface, des nanoparticules d'or.

Le silicium poreux a été préparé par dissolution électrochimique (anodique) dans un mélange HF/éthanol (1/1) comme électrolyte, en appliquant un courant de 0.08 A/cm² pendant 5 min. Les surfaces obtenues ont une couche poreuse de 13 μm d'épaisseur avec des tailles de pores

entre 13 et 20nm (**Figure 17a**). Des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre diluées dans l'éthanol (par un facteur de 10) ont été déposées sur la surface du silicium poreux. Après évaporation du solvant, les images MEB montrent une bonne dispersion des nanoparticules sur la surface (Figure 16b). Cependant, les nanoparticules restent adsorbées entre les pores mais ne pénètrent jamais dans les pores. Ce phénomène peut être associé au caractère hydrophobe de la matrice poreuse bien que la dilution soit effectuée dans l'éthanol, qui est habituellement utilisé pour abaisser la tension de surface, et est connu pour mouiller complètement les parties internes de la couche poreuse.

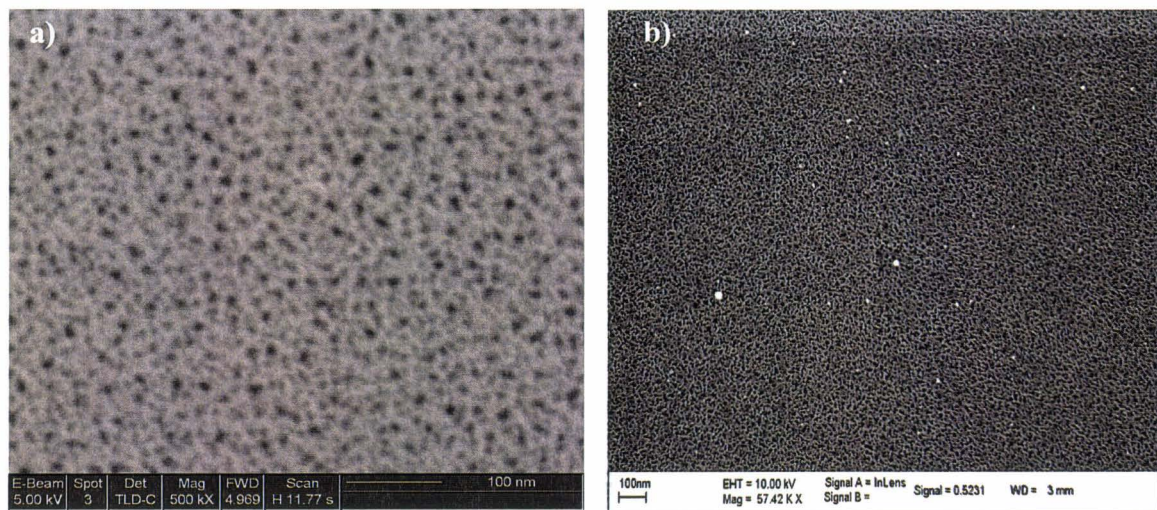


Figure 17: Images MEB (vue dessus) du silicium poreux préparé par attaque électrochimique dans HF/EtOH (1/1) (a), dépôt de nanoparticules d'or sur silicium poreux (b).

I.3. Croissance des nanofils de silicium

Le procédé CVD consiste à réaliser, à la surface du substrat considéré, des réactions chimiques nécessaires à la croissance d'un film solide de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur, à partir d'éléments chimiques apportés sous forme de molécules gazeuses possédant les éléments constitutifs du film recherché. L'énergie requise à la décomposition des molécules gazeuses est apportée par chauffage. Par exemple, dans le cas du silicium, le gaz réactif est le silane (SiH_4) qui, passé au dessus d'un substrat chauffé, va se dissocier en silicium et hydrogène. Le silicium généré adhère ainsi à la surface du substrat et conduit à une croissance continue d'un film solide. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 18. La présence de particules métalliques permet de catalyser l'adsorption et les réactions de dissociation du gaz.

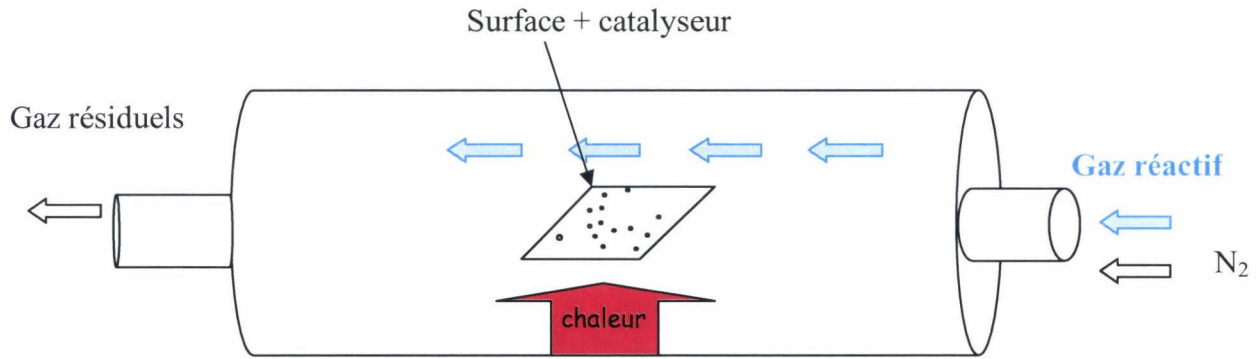


Figure 18 : Schéma descriptif du procédé CVD

La croissance des nanofils de silicium a été réalisée en utilisant un débit de gaz (silane, SiH_4) de 80 sccm à une température de 440°C et un temps de réaction de 30 min. La figure 19 correspond à une image MEB de nanofils silicium préparés sur une surface Si/SiO_2 recouverte de nanoparticules de diamètre moyen de 50 nm. Une grande densité de nanofils est obtenue avec une forte localisation des nanofils à certains endroits de la surface. Cette variation de la densité des nanofils sur la surface peut être associée avec une agrégation des nanoparticules métalliques pendant la croissance. Bien que précédemment, on avait démontré que les nanoparticules d'or n'agrègent pas à haute température en absence du gaz, il est fort probable que la diffusion des nanoparticules sur la surface devienne plus favorable en présence du silane. Les nanofils obtenus portent au bout une particule d'or. Ce résultat est en concordance avec le mécanisme VLS. Cependant les nanofils obtenus ont des dimensions et des directions de croissance différentes. Dans certains cas, nous avons constaté quelques défauts et des courbures qui sont attribués à la faible stabilité du mélange liquide Au/Si avec l'interface croissante du nanofil de silicium une fois la croissance amorcée.



Figure 19: Image MEB de nanofils de silicium obtenus sur un substrat de Si/SiO₂ recouvert de nanoparticules d'or de 50 nm, à une pression de 100 mtorr et une température de 440°C pendant 30 min.

Sur les surfaces de Si/SiO₂ sur lesquelles les nanoparticules d'or ont été spottées par des pointes piezo, la croissance a eu lieu essentiellement sur les bords du cercle où il y a une forte concentration de nanoparticules d'or (**Figure 20**). Ce phénomène est expliqué par le fait que les nanoparticules d'or ont migré du centre vers le bord de la goutte pendant l'évaporation du solvant (effet "beignet"). Il faut noter que ce phénomène de migration est accentué en présence d'un flux de gaz à haute température. En effet, avant l'introduction du silane dans le four de croissance nous avons observé la présence de nanoparticules d'or au centre de la goutte avec une densité non négligeable (**Figure 3b**). Au centre du cercle, il y a lieu de noter la croissance de nanofils mais leur densité est relativement faible. Les nanofils obtenus ont un diamètre comparable au diamètre des nanoparticules initiales déposées (**Figure 20b**).

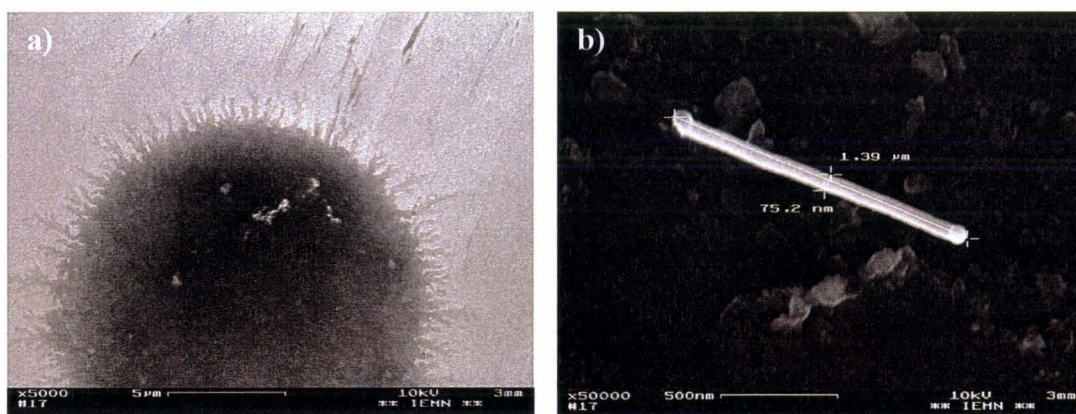


Figure 20 : Image MEB de nanofils de silicium préparés sur des surfaces de Si/SiO₂ recouvertes de nanoparticules d'or déposées par les pointes « piezo » a) des nanofils sur le bord de la goutte, b) un nanofil isolé au centre de la goutte.

I.3.1. Détermination de la taille des nanofils de silicium

Il y a plusieurs paramètres qui rentrent en jeu dans la détermination de la taille des nanofils, que ce soit la longueur ou bien le diamètre. En plus du temps de croissance, la pression, le débit du gaz et l'énergie d'activation de la décomposition du silane sont des paramètres clés pendant la croissance de nanofils. D'autre part, le paramètre température joue un rôle important dans la cinétique de croissance et a une influence directe sur la forme finale du fil.

I.3.1.a. Influence du temps de croissance

Des expériences qui montrent l'influence du temps sur la détermination de la longueur des nanofils ont été conduites à température constante de 440°C. Des nanofils de silicium ont été élaborés en utilisant deux temps différents 30 et 60 min, tout en maintenant la pression et le débit de gaz constants (respectivement 100 mtorr et 80 sccm,) (**Figure 21**). Nous avons trouvé qu'après 60 min de croissance, la longueur des fils a augmenté d'un facteur 1,4. En effet, après 30 min la longueur est de 1,8µm (**Figure 21a**) tandis qu'après 60min la longueur mesurée au MEB est de 2,51µm (**Figure 21b**). L'influence du temps a été étudiée par plusieurs auteurs dans la littérature [13, 14]. Kikkawa et ses collaborateurs [14] ont montré que la longueur des nanofils synthétisés à des températures qui varient entre 365 et 440°C pour des temps entre 0 à 900 s, augmente linéairement avec l'augmentation du temps et de la température. L'hypothèse avancée est la formation favorable de l'eutectique pour des temps d'exposition relativement lents de l'échantillon dans le four. La croissance des nanofils s'arrête au point de saturation qui est synonyme de l'arrêt de formation de l'eutectique alors que la croissance se poursuit tant que le mélange Au/Si existe à l'état liquide.

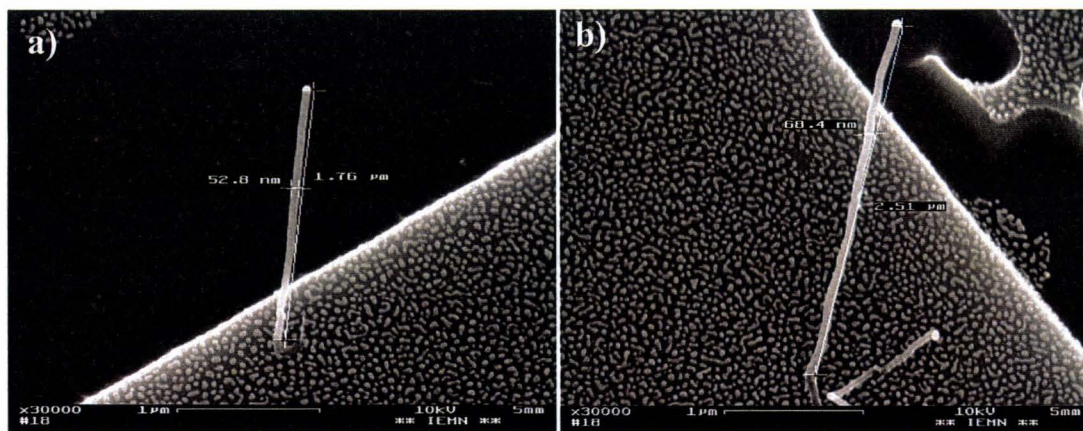


Figure 21 : Images MEB d'un nanofil de silicium isolé produit à : T = 440°C, P = 100 mTorr, $Q_{SiH_4} = 80$ sccm a) 30 min, b) 60 min. Les nanoparticules d'or ont été déposées par évaporation sur une surface de Si/SiO₂ nanostructurée par lithographie électronique.

1.3.1.b. Influence de la température de croissance

L'effet de la température a été examiné dans notre laboratoire. Nous avons réalisé la croissance de nanofils en opérant à deux températures différentes 400 et 500°C tout en gardant la pression, le débit de gaz et le temps de croissance constants. Le résultat obtenu montre qu'à une température de 500 °C, la densité de nanofils sur la surface est plus grande qu'à 400 °C. De plus à 500°C, les nanofils poussent droits sans courbures ni contraintes, contrairement à ceux produits à des températures inférieures à 500°C (**Figure 22**). Cette constatation a été faite aussi par Kikkawa et al. [14]. En effet, ils ont vu que les nanofils préparés à des températures inférieures à 400°C sont généralement noués. A 500°C et plus, la décomposition du silane est suffisante pour alimenter l'atmosphère en silicium produisant ainsi un grand nombre de nanofils. A des températures relativement basses (<400), la formation de l'eutectique ainsi que la vitesse de croissance sont plus lentes. La vitesse de croissance de nanofils de silicium, utilisant l'or comme catalyseur est de $2,0 \times 10^{-1}$ nm/s à 365 °C et de $1,8 \times 10^2$ nm/s à 495 °C [13, 14].

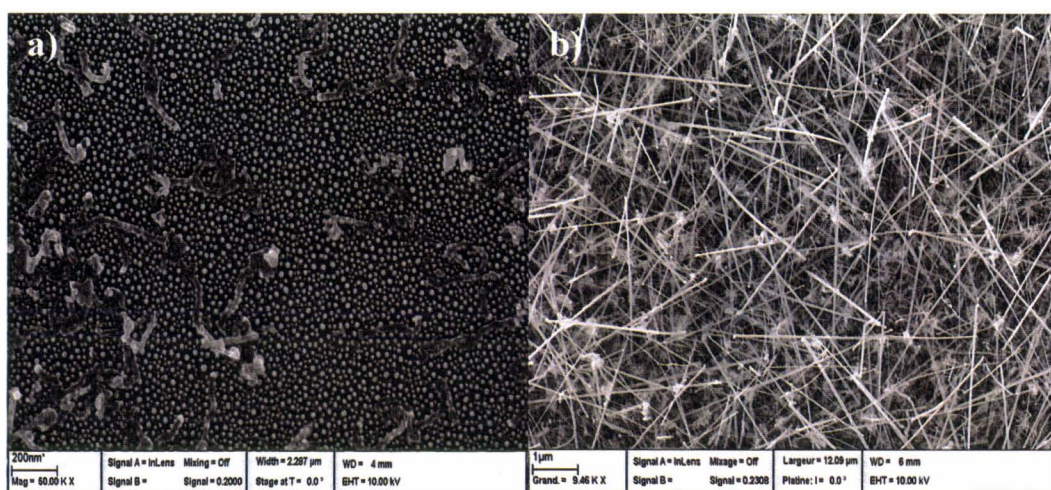


Figure 22 : Images MEB de nanofils de silicium préparés sur des substrats de Si/SiO₂ recouverts de nanoparticules d'or de 2 nm de diamètre à différentes températures T, a) 400°C et b) 500°C.

1.3.1.c. Le rapport diamètre/ longueur des nanofils

Le diamètre du nanofil a un effet direct sur la longueur de celui ci. En effet, d'après les images MEB, on remarque que les nanofils de petits diamètres sont moins longs que ceux avec un large diamètre. Ceci est confirmé par les études théoriques de Chen et ses collaborateurs [15]. Les résultats rapportés indiquent clairement que la vitesse de croissance est plus faible quand le diamètre des nanofils est petit, et que l'énergie d'activation de la

crystallisation à l'interface liquide/solide augmente avec la diminution du rayon du nanofil. Les deux figures (23a et 23b) montrent la dépendance de la vitesse de croissance et l'énergie d'activation avec le diamètre du nanofil. Le cas contraire a été montré par Cheng-Xin et ses collaborateurs [16] dans leurs études sur la croissance de nanofils de GaP avec l'or comme catalyseur. Ils ont observé que les nanofils de petits diamètres sont plus longs que les nanofils de grands diamètres. En conclusion, les études expérimentales et théoriques entreprises montrent qu'il n'est pas évident de tirer une conclusion définitive sur la rapport diamètre/longueur des nanofils. Il est donc nécessaire de faire des études supplémentaires sur plusieurs types de semi-conducteurs en variant différents paramètres.

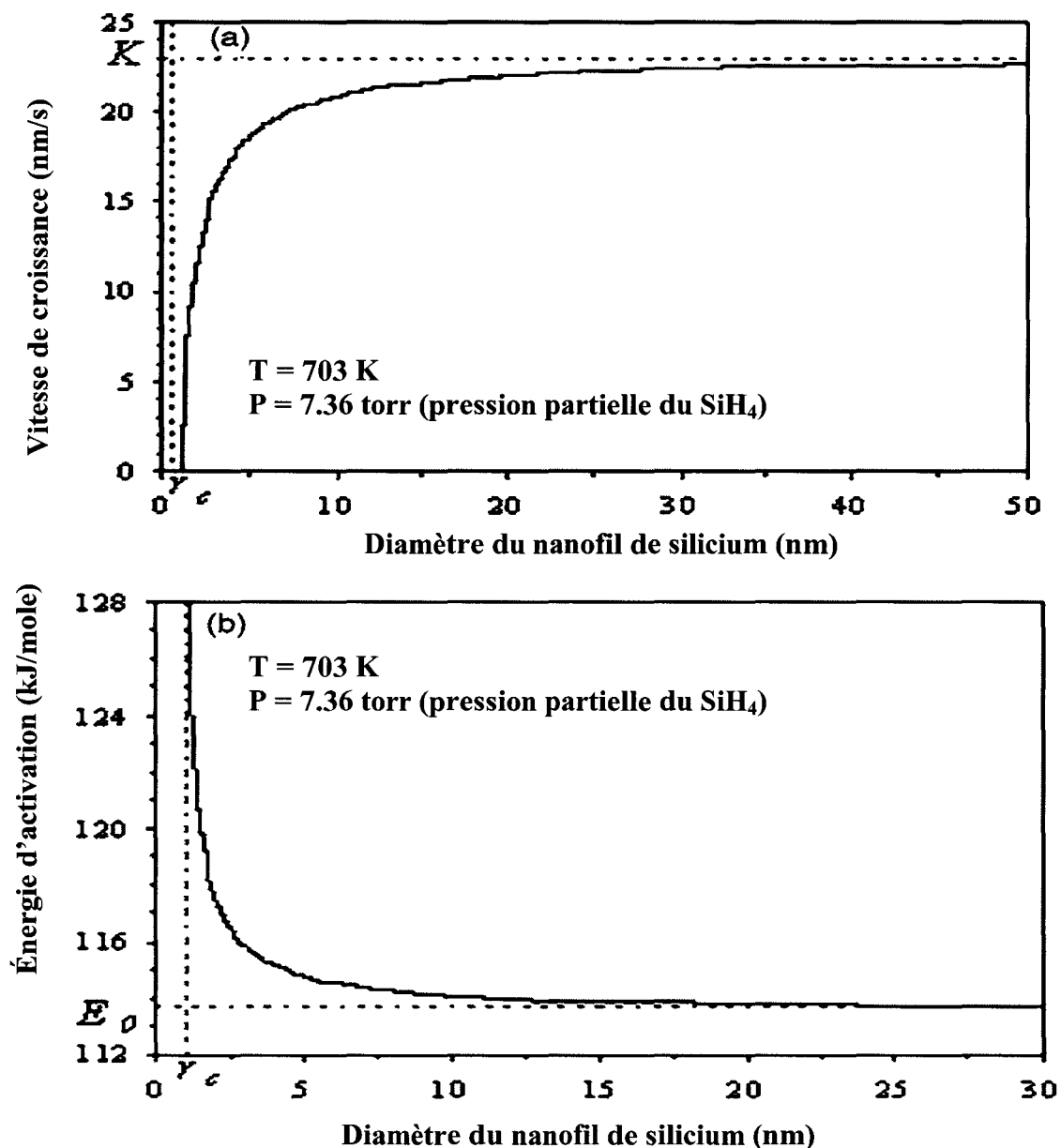


Figure 23: Dépendance de la vitesse de croissance (a) et de l'énergie d'activation de la cristallisation à l'interface liquide/solide des nanofils de silicium (b) en fonction du diamètre du nanofil (d'après Chen et al) [15].

Une autre hypothèse intervenant sur la taille des nanofils est celle de la diffusion de l'or dans le fil. En effet des images STEM prises sur des nanofils préparés par la technique VLS montrent la présence de petits grains vraisemblablement d'or tout au long du fil. Ceci peut entrainer le ralentissement de la croissance du fil dû à un appauvrissement en catalyseur. L'or en diffusant le long du fil ne va pas réagir avec le silicium pour former l'alliage. Il en résulte un dépôt amorphe de silicium sur le fil (**Figure 24**).



Figure 24 : Image STEM d'un nanofil de silicium préparé au laboratoire par la technique VLS.

I.3.2. Orientation des nanofils

La figure 25 correspond à une image MEB d'un ensemble de nanofils obtenus sur une surface de Si(111) recouverte d'1 nm d'or à 500°C, 500 mtorr de pression et une heure de croissance. On observe une forte densité de nanofils sur toute la surface. Le diamètre des nanofils n'est pas homogène. On peut distinguer deux familles de nanofils : l'une avec un diamètre supérieur à 30 nm et l'autre inférieur à 30 nm. La croissance des nanofils a eu lieu dans des directions différentes.



Figure 25 : Image MEB de nanofils de silicium obtenus sur une surface de silicium (111) à 500°C montrant l'effet de la température et les différentes orientations des nanofils.

L'orientation des nanofils est influencée par plusieurs paramètres : la température, le diamètre des fils, le flux du gaz et enfin l'orientation cristalline du substrat sur lequel la croissance a été réalisée. Concernant l'orientation du substrat, il est mis en évidence, dans la littérature [18], que les nanofils de silicium crus par la méthode VLS ont une préférence de croissance dans la direction (111) mais ils peuvent aussi croître suivant la direction (110) ou (112).

En ce qui concerne l'influence du diamètre sur l'orientation des nanofils, des études menées par Schmidt et al. [18] démontrent que des nanofils de larges diamètres croissent le long de la direction (111) tandis que les nanofils de petits diamètres croissent le long de la direction (110). Les préférences observées pour les directions de croissance peuvent être comprises en considérant l'énergie de l'interface entre le silicium solide et la goutte liquide d'alliage Au:Si ainsi que l'énergie surfacique des nanofils de silicium. De nombreuses études portant sur la croissance VLS de filaments cristallins de silicium (whiskers) de taille micrométrique ont en effet montré que la croissance suit principalement la direction $\langle 111 \rangle$. Dans ce cas, l'axe de croissance est considéré comme étant déterminé par la formation d'une interface d'énergie libre la plus basse, parallèle au plan unique (111) [19]. Mais pour des fils de diamètres inférieurs à 20 nm, la direction de croissance change [20]. Plus de détails sont fournis par Schmidt et ses collaborateurs [18].

Comme la croissance VLS se produit à l'interface liquide-solide, la direction de croissance est déterminée par les propriétés de cette région de transition. Les contributions, en terme d'énergie libre, susceptibles d'intervenir sont : l'énergie volumique du silicium et de la gouttelette Au:Si, la tension interfaciale de l'interface liquide-solide, la tension de surface de la goutte, la tension de surface du nanofil et la tension linéique de la ligne séparant les trois phases (vapeur – Au:Si liquide – silicium solide) (**Figure 26**). Or, dans la mesure où nous nous intéressons à la différence d'énergie entre deux directions de croissance, les termes dominants sont ceux dont la direction de croissance est dépendante. On peut donc s'affranchir des deux énergies volumiques et de la tension de surface de la gouttelette, puisque ces termes sont les mêmes dans les deux cas. En outre, on peut aussi négliger la tension linéique du fait de sa faible valeur vis-à-vis des autres grandeurs [21]. Il ne reste donc que deux termes :

1. l'énergie d'interface elle-même, égale au produit de l'aire interfaciale A par la tension d'interface σ_{ls} ;
2. la contribution de surface du silicium le long de la tranche de l'interface. Ce terme est proportionnel à la circonférence L selon un coefficient de proportionnalité ε , que l'on appellera tension de bord (« edge tension »), égale au produit de la tension de surface du silicium avec l'épaisseur interfaciale Δz du côté du silicium (**Figure 26**) : $z_s \Delta = \sigma \varepsilon$.

La tension de bord, proportionnelle à la tension de surface, diffère ainsi de la tension linéique qui, par définition, est la contribution de l'énergie résiduelle ne comprenant pas d'énergie de surface. L'énergie libre F de l'interface peut donc s'écrire en définitive :

$$F = L\varepsilon + \sigma_{ls}A... (1)$$

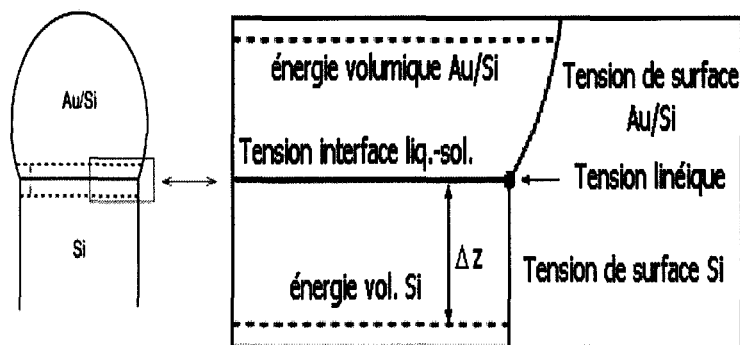


Figure 26 : Représentation schématique de la région de l'interface liquide-solide [18].

Supposons que les fils aient une section transversale en hexagone régulier (la forme hexagonale est vérifiée mais la régularité de cet hexagone n'est pas observée en pratique). Soit r la distance entre le centre et l'hexagone à l'un des coins. En divisant la relation (1) par L , et en introduisant l'énergie libre par unité de longueur de circonférence :

$$f = F/L \text{ et } a = AL^{-1}r^{-1}, \text{ un paramètre géométrique,}$$

(1) devient :

$$f = \Delta z \cdot \sigma_s + a \cdot \sigma_{ls} \cdot r$$

Pour distinguer cette relation selon que l'on considère un fil de direction $\langle 111 \rangle$ d'un fil de direction $\langle 110 \rangle$, on notera (2) pour les fils de direction $\langle 110 \rangle$ comme suit :

$$F' = \Delta z \cdot \sigma'_s + a' \cdot \sigma_{ls}' \cdot r \quad (2)$$

Avec a' , σ_{ls}' et σ'_s sont respectivement le paramètre géométrique, la tension d'interface et l'énergie de surface d'un fil orienté dans la direction $\langle 110 \rangle$.

Dans le cas où $\sigma_s > \sigma'_s$ et $a' \cdot \sigma_{ls}' > a \cdot \sigma_{ls}$ les fonctions f et f' se croisent pour un rayon donné par :

$$r_c = \Delta z \frac{\sigma_s - \sigma'_s}{a' \cdot \sigma_{ls}' - a \cdot \sigma_{ls}}$$

La figure 27 donne l'allure de f et f' dans ce cas précis

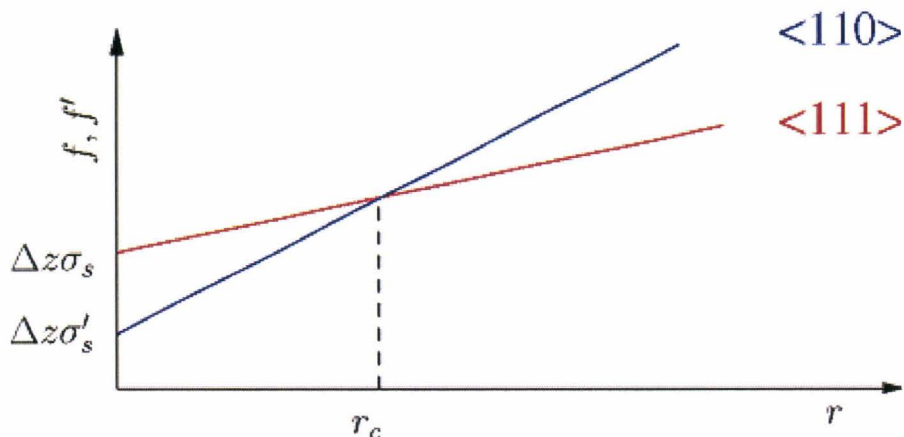


Figure 27 : Représentation schématisée de l'énergie libre par unité de longueur en fonction du rayon des nanofils orientés selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ [18].

Ainsi pour $r < r_c$, l'énergie libre minimale est obtenue pour une croissance dans une direction $\langle 110 \rangle$, alors que pour $r > r_c$, l'énergie libre est minimale pour une croissance selon une direction $\langle 111 \rangle$. La raison en est que pour des diamètres élevés, la direction avec l'énergie d'interface liquide – solide la plus faible est dominante, alors que pour de petits diamètres l'énergie de surface du nanofil de silicium détermine la direction préférentielle de croissance.

I.3.3. Croissance localisée de nanofils de silicium par la technique VLS

Nous avons réalisé la croissance localisée des nanofils de silicium par la technique VLS. Des surfaces structurées par lithographie optique et fonctionnalisées par APTES ont été utilisées pour ce but. La figure 28 montre une image MEB de nanofils de silicium obtenus à 540°C pression de 400mtorr et un débit de 40sccm pendant une heure de croissance.

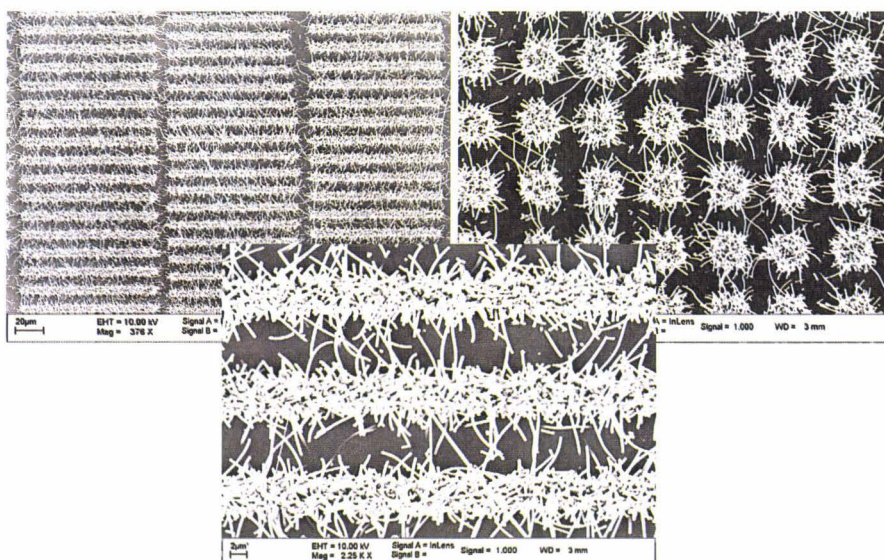


Figure 28 : Croissance localisée de nanofils de silicium

Les images MEB montrent que la croissance est effectivement localisée. Les nanofils obtenus ont un diamètre compris entre 150 et 400nm. Ils se composent principalement de silicium cristallin enveloppé d'une couche d'oxyde amorphe. Cette technique du dépôt localisé des nanoparticules d'or nous a permis d'avoir un contrôle sur la position des nanofils.

II. Croissance des nanofils de Silicium par SLS

En plus de la croissance VLS nous avons également étudié la croissance SLS qui consiste à chauffer une surface de silicium recouverte d'un catalyseur métallique généralement l'or.

Pour réaliser une croissance de nanofils par SLS on procède comme suit :

Sur une surface bien nettoyée et désoxydée, on dépose un film d'or de 10 nm d'épaisseur.

Ensuite on place la surface dans un four pour effectuer un recuit à 500°C, ce recuit sert à produire des gouttelettes d'or suite au démouillage du film d'or. La croissance des fils est

effectuée à une température de 1100°C sous un flux d'azote pendant 1h. Le schéma suivant résume les différentes étapes du procédé.

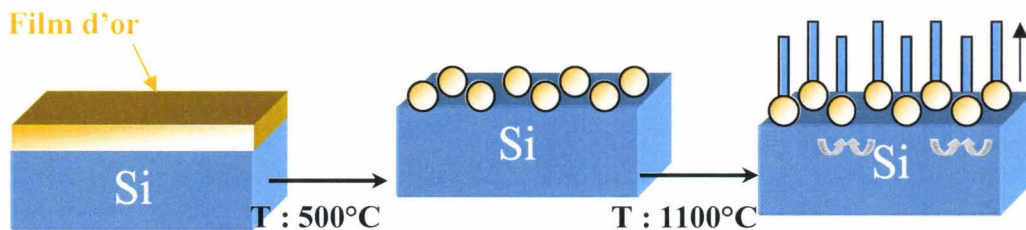


Figure 29 : croissance des nanofils de silicium par la technique SLS

La figure 30a montre une image MEB de nanofils de silicium obtenus par SLS. On constate qu'une forte densité de nanofils a pu être obtenue. Les fils sont longs et courbés et leurs diamètres sont estimés entre 50 et 200nm. L'analyse de ces nanofils par le biais du TEM à haute résolution révèle qu'ils sont totalement amorphes. (Figure 30b).

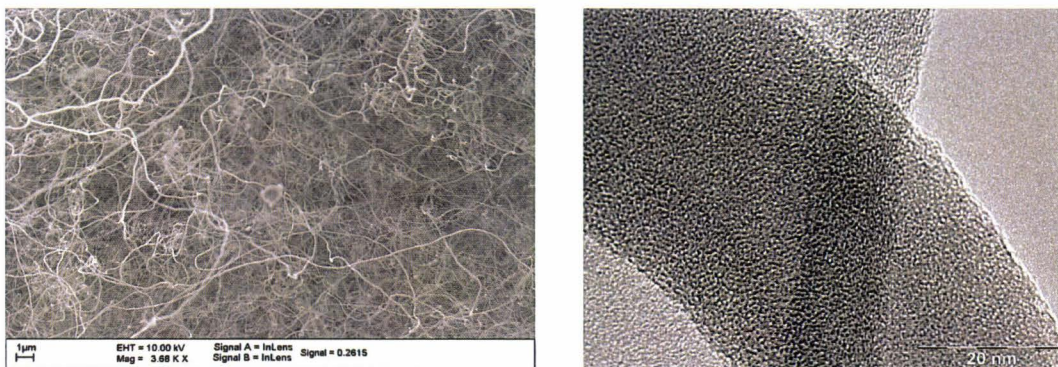


Figure 30 : Image MEB (a) et HRTEM (b) de nanofils obtenus par SLS

Conclusion

Dans cette section nous avons réalisé la croissance des nanofils de silicium par les technique VLS et SLS en utilisant l'or comme catalyseur. Plusieurs méthodes de dépôts d'or ont été employées allant d'un dépôt aléatoire jusqu'à un dépôt bien contrôlé par lithographie optique ou électronique.

La variation du temps et de la température de croissance nous ont permis d'avoir une idée de l'influence de ces deux paramètres sur le phénomène de croissance. En travaillant à des températures relativement hautes, nous avons obtenu une forte densité de nanofils de silicium bien droits sans courbure et sans défauts.

L'influence du temps de croissance sur la taille des nanofils de silicium a été mis en évidence. Les résultats préliminaires obtenus montrent que la longueur des nanofils de silicium augmente avec le temps de réaction.

En se basant sur des études théoriques conduites par d'autres auteurs, une approche pour expliquer la dépendance de l'énergie d'activation de cristallisation et de la vitesse de croissance du diamètre des nanofils et de la température de croissance a été proposée.

Finalement, l'influence du diamètre des nanofils de silicium sur l'orientation de ces derniers a été abordée.

Références

- [1]. J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 554 (1997)
- [2]. A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* 279 208(1998)
- [3]. N. Ozaki, Y. Ohno, S. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* 73 3700 (1998)
- [4]. D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Zhang, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 72 3458 (1998)
- [5]. N. Wang, Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C.S. Lee, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 73 3902 (1998)
- [6]. J.-Y. Yu, S.-W. Chung, J.R. Heath, *J. Phys. Chem. B* 2000, 11864 (2000)
- [7]. T.J. Kamins, R.S. Williams, D.P. Basile, T. Hesjedal, J.S. Harris, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1008
- [8]. S. Sharma, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams, *J Cryst. Growth*, 267,613 (2004)
- [9]. T. I. Kamins, R. Stanley Williams, Y. Chen, Y.-L. Chang, and Y. A. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 76, 562 (2000).
- [10]. Q. Gu, H. Dang, J. Cao, J. Zhao, and S. Fan, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3020 (2000).
- [11]. R. Blossey and A. Bosio, *Langmuir* 18, 2952 (2002).
- [12]. S. Sharma, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams, *Appl. Phys. A* 80, 1225 (2005)
- [13]. J. W. Dailey, J. Taraci, T. Clement, D. J. Smith, J. Drucker, S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.* 96, 7556 (2004).
- [14]. J. Kikkawa, Y. Ohno, and S. Takeda, *Appl Phys Lett* 86, 123409 (2005)
- [15]. Zhuo Chen and Chuanbao Cao *Appl Phys Lett* 88, 143118 (2006)
- [16]. Cheng-Xin Wang, Bing Wang, Yu-Hua Yang, and Guo-Wei Yang, *J. Phys Chem B* 109, 9966 (2005)
- [17]. K. K. Lew and J. M. Redwing, *J. Cryst. Growth* 254, 14 (2003)
- [18]. V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nano Lett.* 5(5), 931 (2005)

Chapitre 2

[19]. R.S. Wagner, In *Whisker Technology*; A.P. Levitt, Ed.,; Willey: New-York, (1970)

[20]. Yue Wu, Yi Cui, Lynn Huynh, Carl J. Barrelet, David C. Bell, Charles Lieber, *Nano Lett.* 4(3), 334 (2004)

[21]. T. Getta, S. Dietrich, *Phys. Rev. E*, 57, 655 (1998)

Chapitre III : Propriétés optiques

CHAPITRE III : PROPRIETES OPTIQUES	91
I. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM ET INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A HAUTE PRESSION DE VAPEUR D'EAU.....	95
I. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM ET INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A HAUTE PRESSION DE VAPEUR D'EAU.....	95
I.1. Définitions.....	95
I.1.a La photoluminescence	95
I.1.b Photoluminescence dans les semi-conducteurs.....	96
I.1.c Le confinement quantique.....	98
I.1.d Le photon.....	99
I.1.e Instruments de mesure de la photoluminescence	100
I.2. Effets de taille des matériaux sur la photoluminescence	100
I.3. La photoluminescence du silicium poreux	101
I.4. La photoluminescence des nanofils de silicium	101
II. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR VLS	103
II.1. Préparation du silicium poreux	103
II.2 Croissance des nanofils de silicium.....	104
II.3. Etude de la photoluminescence des nanofils de silicium	105
II.4. Amélioration de la photoluminescence.....	106
II.4.a Traitement par recuit à haute pression de vapeur d'eau (HWA).....	106
II.4.b. Effet du traitement HWA sur la photoluminescence	109
III. PHOTOLUMINESCENCE DES NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR SLS.....	112
III.1. Photoluminescence des nanofils d'oxyde et l'effet du traitement HWA	114
IV. ÉTUDE DE LA STABILITE DE LA PHOTOLUMINESCENCE.....	115
CONCLUSION	116

I. Photoluminescence des nanofils de silicium et influence d'un traitement à haute pression de vapeur d'eau

La découverte de la luminescence dans le silicium poreux, qui émet de la lumière visible avec un rendement élevé $>1\%$ [1], a relancé l'étude intensive des matériaux comprenant des nanocristaux de Si ou de Ge dans un isolant ou des multicouches de type Si/SiO₂. Ces matériaux présentent un intérêt du point de vue fondamental et appliqué. Même si la luminescence est généralement attribuée à un phénomène de confinement quantique dans des particules de taille nanométrique, l'émission de lumière à partir d'un matériau semi-conducteur à gap indirect n'est pas bien comprise. De plus, ces matériaux, préparés avec une technologie compatible avec celle de la microélectronique peuvent être utilisés pour de nombreuses applications technologiques dans le domaine de l'affichage et du couplage micro-optoélectronique.

L'étude de la photoluminescence (PL) des nanofils de silicium a attiré une forte attention durant les dernières années à cause de leur taille nanométrique mais aussi du fait de la possibilité de contrôler les paramètres.

Dans ce chapitre nous allons aborder les propriétés de photoluminescence des nanofils de silicium fabriqués par VLS et SLS et proposer une méthode très efficace pour améliorer leurs propriétés d'émission par un traitement à haute pression de vapeur d'eau. La stabilité de la PL au cours du temps avant et après le traitement des nanofils élaborés sur des substrats de silicium poreux ou sur Si/SiO₂ a été étudiée.

I.1. Définitions

I.1.a La photoluminescence

La photoluminescence est l'émission spontanée de la lumière par des matériaux optiquement excités. L'étude de la PL peut être utilisée dans les caractérisations des matériaux. La spectroscopie de PL fournit des caractéristiques optiques et elle est considérée comme un outil sélectif et extrêmement sensible aux états électroniques discrets. Les spectres d'émission peuvent être exploités pour identifier les surfaces, les interfaces, et pour mesurer le désordre dans les alliages et la rugosité des interfaces. L'intensité du signal de la photoluminescence fournit des informations sur la qualité des surfaces et des interfaces.

Le mécanisme de la PL est relativement simple ; quand une lumière avec une énergie suffisante est dirigée sur la surface d'un matériau, les photons sont absorbés et une excitation électronique est créée. Par la suite ces électrons se détendent et reviennent à l'état initial. Si la

relaxation radiative se produit, la lumière émise est appelée photoluminescence. Cette lumière émise sera collectée et analysée, et ainsi on pourra obtenir des informations concernant le matériau photoexcité. Le spectre de la PL fournit les niveaux de l'énergie de transition.

Cette technique présente beaucoup d'avantages. Par exemple, l'analyse de la PL est non destructive. En effet, la technique ne demande pas une grande manipulation des surfaces analysées, ni un contrôle de l'environnement de l'expérience. Parce que l'échantillon est excité optiquement, les contacts électriques et les jonctions ne sont pas nécessaires, et la haute résistivité du matériau ne pose pas de problème pratique. En plus, le temps de la mesure de la PL peut être très court. Ceci permet de caractériser les processus les plus rapides dans le matériau. Le signal de la photoluminescence est souvent attribué soit à la recombinaison radiative dans les défauts ou bien à un confinement quantique dans les nanostructures.

I.1.b Photoluminescence dans les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs, tout comme les isolants, ont leur niveau de Fermi situé dans une bande interdite. La largeur de cette bande, appelée gap électronique, est définie par la distance entre la dernière bande électronique pleine (bande de valence) et la bande située au-dessus (bande de conduction). La valeur de cette largeur permet de distinguer les isolants des semi-conducteurs. Si le gap est suffisamment petit pour que l'on ait un minimum de conduction à température ambiante alors il s'agit d'un semi-conducteur. Le désordre provoque la création d'états dans le gap et les bords de bandes de valence et de conduction sont moins bien définis que dans le cristal parfait. Les structures de bandes établissent les relations de dispersion entre l'énergie et le moment cinétique des électrons dans le matériau et peuvent être très différentes d'un matériau à l'autre (**Figure 1**).

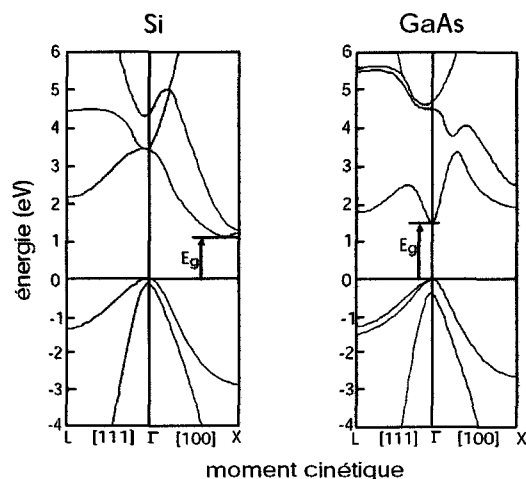


Figure 1 : différence de structures de bandes entre un semi-conducteur à gap direct (GaAs) à droite et un semiconducteur à gap indirect (Si) à gauche.

Pour les matériaux cristallins, on distingue ainsi deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs dits à gap direct pour lesquels, dans l'espace des moments cinétiques, le bas de la bande de conduction est situé en face du haut de la bande de valence, à l'inverse de semi-conducteurs à gap indirect. Ces deux cas sont illustrés sur la figure 1 pour deux semi-conducteurs classiques : le silicium et l'arséniure de gallium. Cette différence est fondamentale pour les processus faisant intervenir des photons à cause de la condition de conservation du moment cinétique. Lorsqu'un électron est amené dans la bande de conduction (et un trou créé dans la bande de valence), le premier processus qui a lieu est la thermalisation des porteurs sur des temps extrêmement courts (de l'ordre de 10^{-13} s). En d'autres termes l'électron (respectivement le trou) va retomber au plus bas de la bande de conduction (respectivement remonter au plus haut de la bande de valence). Ensuite, différents processus vont entrer en compétition (figure 2) qui sont soit des processus radiatifs ou non radiatifs. Les processus non radiatifs ont lieu dans le volume par recombinaison sur des niveaux situés au milieu de gap appelés défauts Shockley Read Hall (SRH) ou en surface sur des liaisons pendantes. Les recombinaisons radiatives vont se produire en bas de bande ou sur des défauts radiatifs. L'énergie du photon émis dépend alors du gap ou du type de défaut radiatif.

Dans le cas de semi-conducteurs à gap direct, les processus radiatifs sont très efficaces et très rapides (de l'ordre de quelques ns) puisqu'ils ne font intervenir que l'électron et le trou. Par contre, dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, pour vérifier la condition de conservation du moment cinétique, il faut qu'une troisième particule (en l'occurrence un phonon) intervienne. Il s'agit alors d'un processus à trois particules qui va être beaucoup moins efficace que les processus non radiatifs.

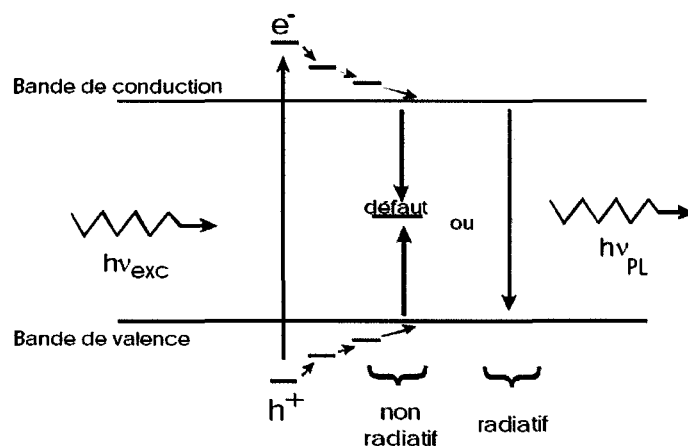


Figure 2: Schéma des processus de photoluminescence dans un semi-conducteur [2]

I.1.c Le confinement quantique

Lorsque les matériaux ont des dimensions nanométriques, le nombre d'atomes composant une nanoparticule devient très faible. Ainsi une particule de 3 nm de diamètre contient typiquement quelques centaines d'atomes (la valeur exacte va dépendre de la composition de la nanoparticule). A ces tailles, deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

- des effets de confinement
- des effets de surface

En physique du solide on considère en général que l'on a en première approximation un cristal infini et en faisant cette hypothèse on est capable de prévoir assez bien les propriétés optiques ou thermiques du matériau. Dans le cas de nanocristaux, l'hypothèse n'est plus tenable et les dimensions réelles du cristal doivent être prises en compte ainsi que la composition de la surface. Il s'ensuit que toutes les excitations élémentaires d'un solide (électrons, trous, phonons, plasmons...) sont confinées dans le nanocristal. D'autre part, ces mêmes excitations vont être plus facilement sensibles à la surface de la particule. Un certain nombre d'effets de confinement ont déjà été observés, en particulier dans les métaux et dans les semi-conducteurs.

Dans un solide, l'absorption des photons du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie $h\nu$ ne sera absorbé par le matériau que si il existe un niveau d'énergie vide d'électrons à une distance $h\nu$ d'un niveau d'énergie plein d'électrons. Après absorption, la paire de porteurs créée électron plus trou peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est (de façon imagée) la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou.

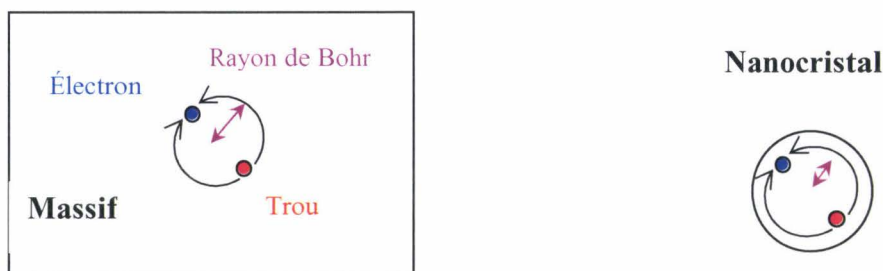


Figure 3: Le rayon de Bohr dans un massif et dans un nanocristal

Comme l'illustre la figure 3, lorsque la taille du matériau atteint des tailles de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, celui-ci doit fatalement diminuer. Or les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnels au rayon de Bohr. D'un point de vue pratique ceci se traduit par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des particules diminue.

Lorsqu'un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction, on dit souvent celui-ci est libre. Ceci est une approximation. En réalité, l'électron ressent toujours la force d'attraction coulombienne du trou restant dans la bande de valence. L'électron peut donc se lier à ce trou et former ce qu'on appelle un exciton. Voir schéma figure 4

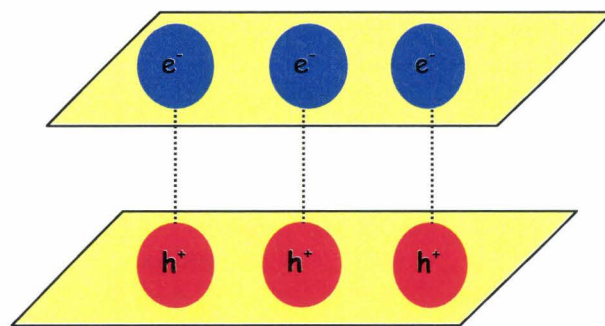


Figure 4 : Schéma d'illustration d'un exciton : l'électron (en bleu) et le trou (en rouge) bougent ensemble en tant qu'exciton.

I.1.d Le photon

Le photon est une particule élémentaire, de masse et de charge nulle, dont la vitesse (quel que soit le référentiel d'étude) est égale à celle de la lumière (notée c , environ égale à $300\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$). En 1900, Max Planck émet l'hypothèse que les échanges d'énergie entre un rayonnement lumineux et la matière ne peuvent se faire que par "paquets", appelés quanta, contenant d'autant plus d'énergie que la fréquence du rayonnement est élevée. Les quanta sont la quantité finie minimale d'échange d'énergie. En 1905, Albert Einstein, pour expliquer l'effet photoélectrique, attribua une structure corpusculaire au rayonnement lumineux lui-même. Selon lui, tout rayonnement répartit son énergie sur un ensemble de particules transportant chacun un quantum d'énergie dont la valeur est proportionnelle à la fréquence qui lui est associée. L'existence de ce quanta de lumière fut prouvée expérimentalement dans les années vingt. Ils furent baptisés photon en 1924. La physique quantique - et notamment Louis De

Broglie avec sa loi sur la dualité onde-particule, et la généralisation des travaux de Planck et d'Einstein, en 1926 - réconcilie l'aspect corpusculaire de la lumière qu'incarne le photon et son aspect ondulatoire.

I.1.e Instruments de mesure de la photoluminescence

La photoluminescence est une méthode simple, souple, et non destructive. Les instruments requis pour faire une expérience de photoluminescence sont simples (figure 5).

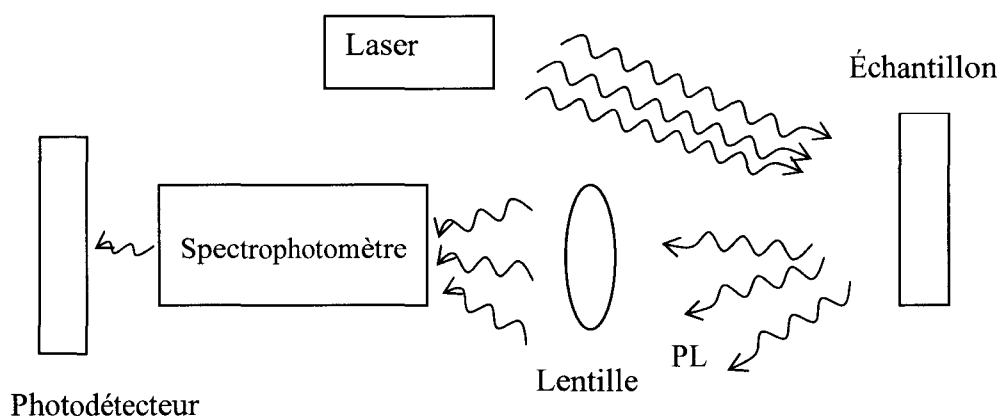


Figure 5: Procédé expérimental typique de mesure de la photoluminescence

Une mesure de photoluminescence classique nécessite une source optique (pour l'excitation) et un spectrophotomètre. Comme la photoluminescence ne compte pas sur une excitation ou détection électrique la préparation des échantillons est simple et ne nécessite pas beaucoup de temps.

I.2. Effets de taille des matériaux sur la photoluminescence

La production et la caractérisation de particules de tailles nanométriques sont un sujet de recherche très actif. Les matériaux nanostructurés sont importants dans de nombreux domaines : science des matériaux, industrie chimique, pharmaceutique, électronique, optoélectronique... Ils sont, de plus, d'intérêt astrophysique car ils constituent des matériaux analogues pour l'étude des poussières interstellaires qui sont de taille nanométrique (avec des distributions de taille allant jusqu'à 100 nm). Pendant longtemps les propriétés des matériaux massifs ont été extrapolées pour estimer les propriétés des matériaux nanométriques. On sait aujourd'hui que ce n'est souvent pas possible car des phénomènes de confinement quantique

apparaissent et il faut essayer, en laboratoire, de fabriquer et de caractériser ces matériaux en fonction de leur taille pour tenir compte de ces propriétés spécifiques. La PL des nanocristaux de silicium est un cas typique où ces effets apparaissent de manière très forte.

I.3. La photoluminescence du silicium poreux

Le Si poreux est un matériau connu depuis 1956 [3]. Son caractère poreux a été mis en évidence en 1971 [4] et ses propriétés de photoluminescence, uniquement en 1990 [5]. Si le silicium est utilisé dans 95% des applications de la microélectronique, il est pratiquement absent de l'optoélectronique. La découverte de l'intense PL du silicium poreux a donc représenté un enjeu technologique fondamental d'où une quantité de publications impressionnante (>1500).

La PL du silicium poreux a lieu dans le proche infrarouge et dans le visible. Elle change de position en fonction de la porosité du matériau, depuis la PL du silicium massif dans l'infrarouge jusqu'au bleu pour les matériaux les plus poreux. Lorsqu'elle est dans le visible, cette PL est très intense puisque, sous illumination UV, elle est facilement visible à l'oeil nu. Si l'origine exacte de cette PL est encore soumise à débat, il est clair que les dimensions nanométriques et, le caractère cristallin de ce matériau, sont fondamentaux pour expliquer la PL. Le silicium poreux est un matériau très intéressant, en raison de ces diverses propriétés réglables, et sa grande surface interne ouverte [6,7]. En particulier, quand la taille d'un nanocrystal de silicium et des nanofils de silicium dans le silicium poreux est inférieure à quelques nanomètres, de nouvelles propriétés, telles que, l'émission efficace de la lumière visible et l'isolation thermique, augmentent due à l'effet quantique. Cependant le silicium poreux est très utilisé comme une surface fonctionnalisée, pour des applications, telles que la microélectronique et l'optoélectronique, l'émission des ultrasons, aussi bien que la détection chimique, et les fonctions médicales. L'une des propriétés les plus exploités du silicium poreux et l'émission de la lumière visible.

I.4. La photoluminescence des nanofils de silicium

Le silicium poreux comme les nanostructures de silicium (figure 6) ont attiré une très grande attention par leurs propriétés physiques intéressantes et des applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique [5]. Cependant, en dépit des efforts consentis afin d'élucider l'origine de la PL, beaucoup d'incertitudes demeurent toujours à cause de la difficulté à distinguer clairement entre l'effet de surface et l'effet nanocristallin [8-12]. Les

nanofils de silicium SiNWs sont attendus de présenter des propriétés électriques, optiques, mécaniques et chimiques potentiellement utiles dues à leurs petites dimensions et formes uniques. La production à grande échelle des nanofils uniformes, fins et purs, permet l'étude de leurs propriétés liées au confinement quantique ainsi que leurs applications potentielles [13-22]. De nombreux auteurs ont rapporté la photoluminescence des nanofils de silicium à température ambiante [16,18-20]. Ils attribuent les pics observés dans le rouge, le vert et le bleu, à respectivement 813, 615, 470 et 420 nm au confinement quantique et la recombinaison des centres des défauts. Bien que les propriétés de la luminescence soient importantes dans la compréhension des processus physiques dans ce genre de matériaux, il existe un nombre faible de publications et jusqu'à présent concentré sur la dynamique de la photoluminescence des nanofils.

Les caractéristiques les plus saisissantes des nanofils sont la grande pureté et la distribution uniforme du diamètre, qui permettent de donner quelques résultats expérimentaux concluants sur la dépendance en taille des propriétés de photoluminescence, indiquant ainsi l'origine de cette dernière. Plusieurs chercheurs ont rapporté les propriétés de la photoluminescence (PL) des nanofils de silicium en fonction du diamètre du noyau cristallin. Une émission intense de la lumière a été observée dans le rouge foncé, le vert et le bleu pour des nanofils de silicium et des nanofils oxydés. Le signal observé dans le rouge a été attribué au confinement quantique du cœur cristallin, tandis que le vert et le bleu ont été attribués à la recombinaison radiative des défauts dans la couche d'oxyde amorphe qui entoure le nanofil.

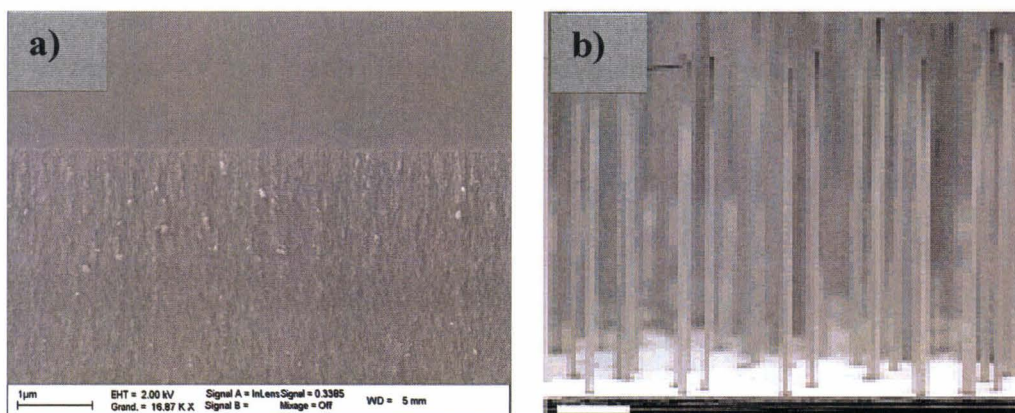


Figure 6 : Images MEB de la tranche d'un silicium poreux (a) et un réseau de nanofils (b)

II. Photoluminescence des nanofils de silicium obtenus par VLS

II.1. Préparation du silicium poreux

Le substrat utilisé pour préparer le silicium poreux est Si (100) de type P, de résistivité entre 0.005 et 0.025 ohm-cm. Après nettoyage du substrat respectivement dans l'acétone, l'isopropanol et l'eau sous ultrasons pendant 5 min, le substrat est trempé dans une solution aqueuse de HF à 50% de concentration pendant 1 min pour dissoudre la couche d'oxyde native. Le silicium poreux est formé par anodisation dans une solution de (HF/ETOH, 1/1) avec courant de 0,08 A/cm² pendant 5 min. Le poreux obtenu a une épaisseur de 13 µm et présente des pores ayant une taille moyenne de 20 nm (voir figure 7).

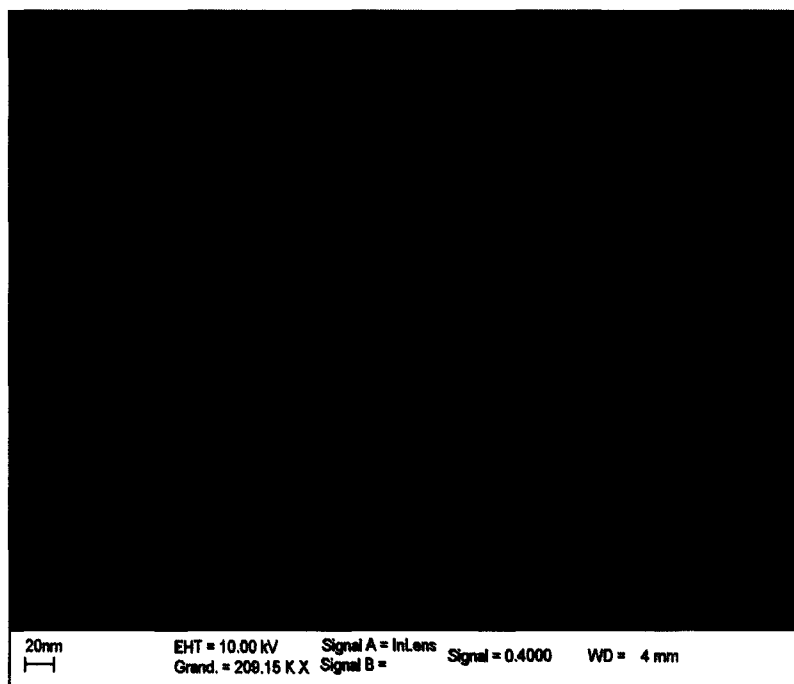


Figure 7 : Image MEB (vue dessus) d'une surface de silicium poreux.

Le silicium poreux est ensuite trempé dans une solution de nanoparticules d'or de 10 ou 20 nm de diamètre (suspension de colloïdes d'or diluée 10 fois) pendant 5 min. Les surfaces résultantes sont exposées à l'air ambiant. Après évaporation des solvants, l'analyse par MEB montre une répartition homogène des nanoparticules d'or sur la surface (Figure 8). Cependant, aucune nanoparticule ne pénètre dans les parties internes de la couche poreuse.

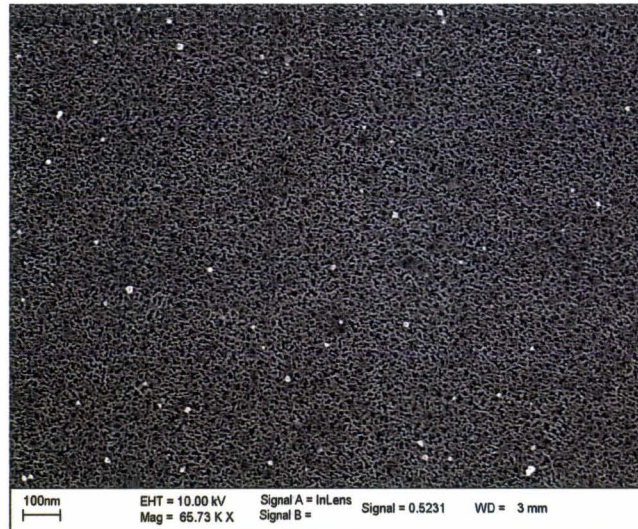


Figure 8: Image MEB d'une surface de silicium poreux après dépôt de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre et évaporation de solvants.

II.2 Croissance des nanofils de silicium

Les échantillons ainsi préparés sont transférés dans un four LPCVD et chauffés à 540°C sous une pression de 100 mtorr et un débit de silane de 80 sccm pendant 30 min. Une grande densité de nanofils de silicium a été obtenue (Figure 9). La présence de particules d'or au bout des nanofils prouve que la croissance a lieu selon le mécanisme VLS. Les nanofils obtenus ont un diamètre comparable à celui des nanoparticules d'or préalablement déposées sur les surfaces, et des longueurs qui varient entre 3 et 6 microns. On remarque aussi que les nanofils poussent dans toutes les directions.



Figure 9 : Image MEB de nanofils de silicium obtenus par la méthode VLS.

II.3. Etude de la photoluminescence des nanofils de silicium

L'étude de la PL a été réalisée dans des conditions ambiantes avec comme source d'excitation un laser He-Cd (325 nm) ayant une taille de spot de 0.8 mm^2 et une puissance de 12.7 mW/cm^2 . Le temps d'exposition étant de 10 s. La détection de la PL est effectuée *via* un analyseur multi canaux. La figure 10 montre le pic de la photoluminescence des nanofils de silicium obtenus par le procédé VLS sur une surface de silicium poreux. Un pic de faible intensité est observé autour de 680 nm. Vu que le diamètre des nanofils étudiés est autour de 50 à 70 nm, la PL observée ne peut pas être attribuée au phénomène de confinement quantique dans les nanofils car comme on l'a déjà expliqué auparavant, l'effet de confinement quantique se produit à des diamètres inférieurs à 5 nm.

Selon la théorie de la masse effective [23], la plus basse énergie de l'exciton (1s) du noyau cristallin du nanofil de silicium varie de 1,3 eV pour un diamètre de 10 nm à 2,0 eV pour un diamètre de 4 nm. Ce qui est contradictoire avec la dépendance du pic de l'énergie de la photoluminescence avec la taille. D'ailleurs, les propriétés électroniques du noyau cristallin de plusieurs nanomètres de diamètre sont semblables à celles du silicium massif [23]. Par conséquent, la transition directe-indirecte dans le gap peut ne pas se produire dans nos échantillons. L'absence d'une transition directe-indirecte va rendre la force de la transition optique petite en raison du caractère indirect et aura comme conséquence une faible photoluminescence.

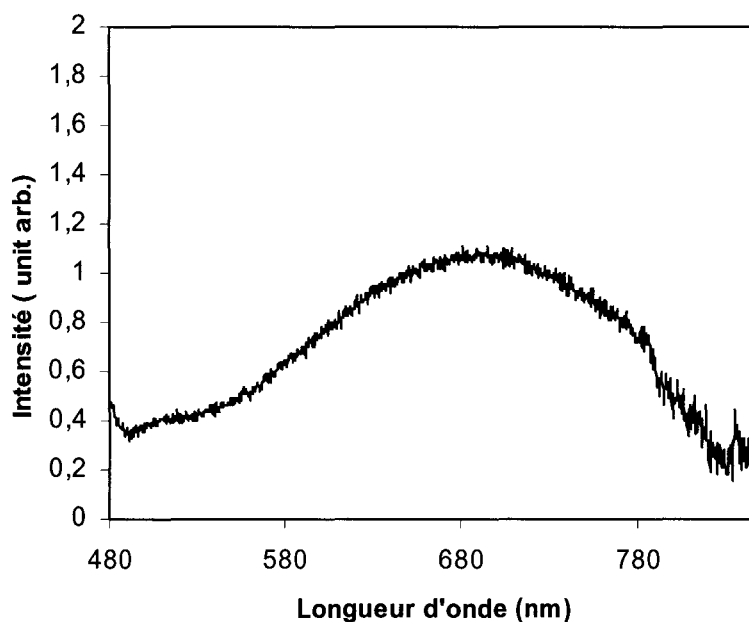


Figure 10 : Spectre de photoluminescence de nanofils de silicium.

Bien que la coquille de SiO_2 , entourant le noyau cristallin du nanofil de silicium, possède un gap direct, la couche de cette surface ne contribue pas à la photoluminescence visible car l'énergie du gap est hors de la gamme du visible ($> 8\text{eV}$). Cependant, cette couche d'oxyde joue les rôles suivants : i) la réduction du nombre de liaisons pendantes qui agissent en tant que centres de recombinaison non radiatifs du noyau du nanofil de silicium, ii) le confinement quantique des porteurs de charges photo générés dans le noyau cristallin du nanofil de silicium due à la largeur du gap du SiO_2 et enfin, iii) la création de nouveaux états électroniques dans la région interfaciale (due aux atomes d'oxygène présents entre la noyau cristallin des nanofils de silicium et la couche de SiO_2).

II.4. Amélioration de la photoluminescence

Pour envisager des applications des nanofils de silicium pour le développement de dispositifs optiques, il est impératif d'avoir un rendement quantique assez élevé. Plusieurs études ont été menées dans le but d'améliorer la photoluminescence. Deux stratégies ont été adoptées : a) synthèse de nanofils de diamètres inférieurs à 5 nm en variant les différents paramètres (température, pression, débit, temps...) pendant la croissance, b) réduction de la taille des nanofils de gros diamètres par oxydation thermique [24,25].

Nous avons opté pour l'oxydation des nanofils par de l'eau en phase vapeur et à haute pression, un procédé développé par le groupe de Koshida [26, 27]. Cette technique s'est révélée très efficace pour améliorer le rendement quantique de la PL du silicium poreux et préparer des dispositifs luminescents très stables.

II.4.a Traitement par recuit à haute pression de vapeur d'eau (HWA)

Le traitement par le recuit à haute pression de vapeur d'eau (HWA) a été appliqué sur le silicium poreux pour étudier l'amélioration et la stabilité de la photoluminescence de ce dernier par Gelloz et ses collaborateurs [26, 27]. Le traitement consiste à appliquer une pression de vapeur d'eau à haute température sur un échantillon. Le procédé est très simple à mettre en oeuvre. L'échantillon à traiter est placé dans une enceinte métallique en présence d'eau puis chauffé afin d'évaporer l'eau et provoquer une haute pression de vapeur. Voir schéma figure 11 :

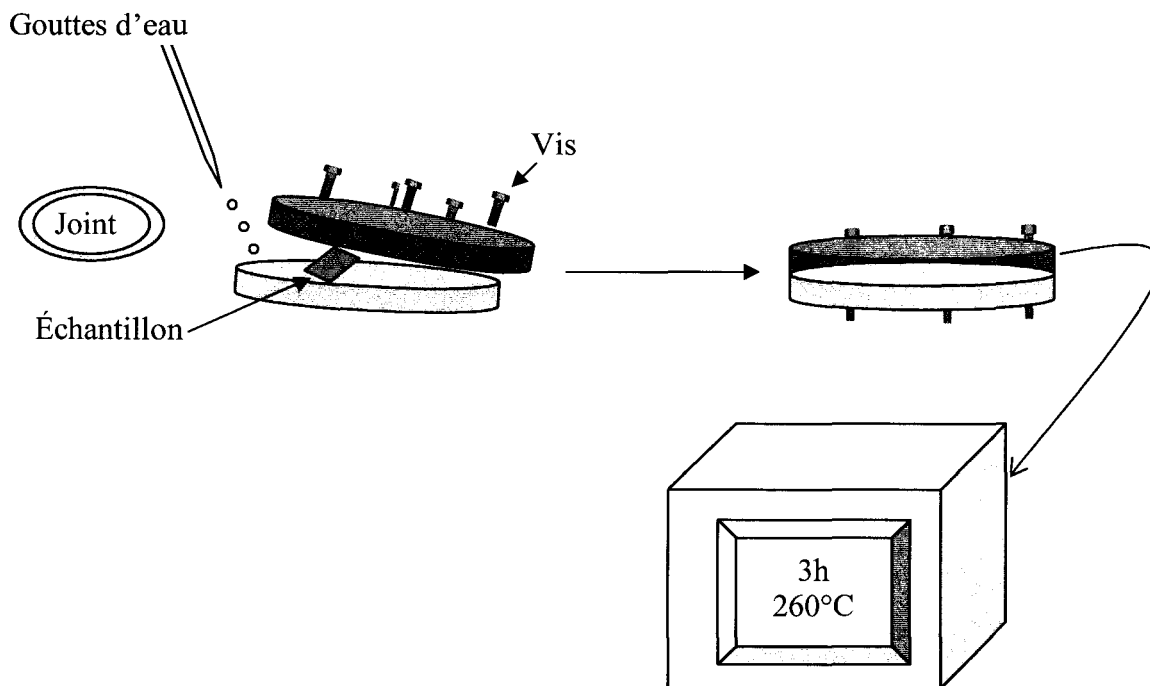


Figure 11: Schéma démonstratif du procédé HWA

La pression dans le réacteur est ajustée par le choix de la température. Dans les films polycristallins, le traitement HWA diminue efficacement la densité des pièges interstitiels aux bords des grains et augmente la mobilité des porteurs de charges. Gelloz et al. [26, 27] ont mis en évidence que le HWA améliore rigoureusement les caractéristiques optiques du silicium poreux. Des analyses ESR (électron spin résonance) et l'absorption infra rouge ont montré que le HWA favorise une oxydation de la surface des nanocristaux de silicium sous une contrainte mécanique réduite au minimum, et produit par conséquent des interfaces nc -Si/SiO₂ suffisamment passivées avec une densité de défauts non-radiatifs extrêmement faible. Il en résulte une amélioration importante de l'efficacité de la photoluminescence due à une grande localisation des excitons dans les nanocristaux de silicium. La technique HWA est une technique très efficace dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques avec des rendements quantiques élevés et stables dans le temps [27].

Le traitement HWA a été appliqué sur les nanofils de silicium afin d'étudier son influence sur leur photoluminescence. Les détails expérimentaux sont décrits ci après. L'échantillon du silicium poreux sur lequel a été réalisée la croissance de nanofils a été placé entre deux disques métalliques avec une certaine quantité d'eau (quelques gouttes). Un joint est inséré entre les deux disques pour avoir une meilleure étanchéité et éviter toute fuite d'eau. Ensuite, l'ensemble est transféré dans une étuve et chauffé entre 150 et 300°C pendant une durée de

3h. Le réacteur est retiré de l'étuve et laissé refroidir à température ambiante. Nous avons utilisé une température de 260°C et deux pressions : 1,3 MPa et 2,6 MPa. La pression de vapeur d'eau dans l'enceinte était estimée à partir de l'équation de Van der Waals de l'eau

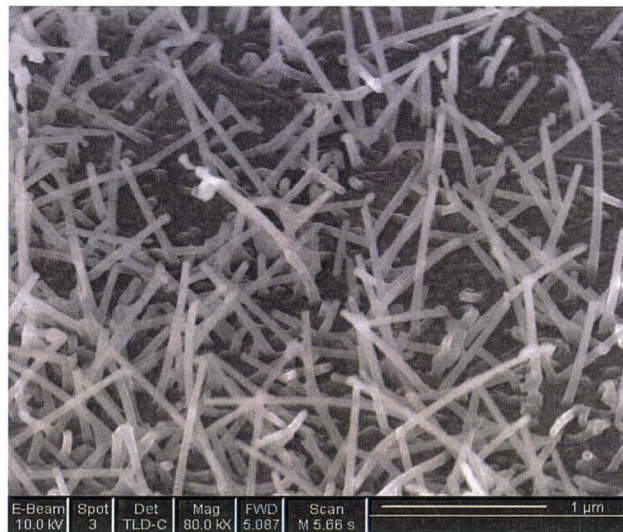


Figure 12: Images MEB des nanofils de silicium après un traitement HWA

L'image MEB de la figure 12 montre clairement une augmentation du diamètre des nanofils après traitement par HWA. Le diamètre mesuré est environ 100 nm. Il est bien établi que le traitement HWA oxyde partiellement le silicium [26,27]. L'élargissement du diamètre est très probablement dû à l'oxydation de la surface des nanofils de silicium. Cette constatation est confirmée par les images TEM effectuées sur un des nanofils.

La figure 13 montre une image TEM d'un nanofil de silicium après traitement HWA. On voit clairement que le nanofil est composé d'un cœur en silicium cristallin entouré d'une couche amorphe d'oxyde de silicium. L'interface silicium/oxyde de silicium est très pointue et fine, indiquant quasiment pas de mélange de phases (c-a-d une bonne séparation de phase). Le diamètre du cœur cristallin est estimé entre 45 et 60 nm tandis que la couche d'oxyde amorphe est évaluée entre 10 à 25 nm.

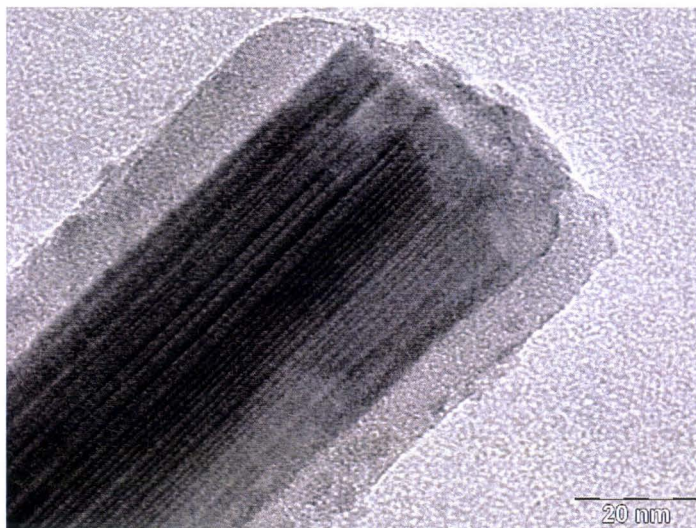


Figure 13 : Image TEM d'un nanofil de silicium après traitement par HWA.

II.4.b. Effet du traitement HWA sur la photoluminescence

Fraîchement préparés, les nanofils de silicium sont faiblement photoluminescents. Le spectre de la PL présente un pic avec un maximum d'absorption à ~ 682 nm (Figure 14A). Quand le traitement de la surface par HWA est effectué à une pression de 1,3 MPa, l'augmentation de l'intensité de la PL n'est pas conséquente. Elle est estimée à environ deux fois la valeur de l'intensité initiale (Figure 14B). Par contre, la forme spectrale du pic de la PL reste inchangée. Après un deuxième traitement HWA à une pression de 2,6 MPa, on observe une augmentation de l'intensité de la PL par un facteur 11 (figure 14 C). De même, ni la forme ni la position du maximum d'absorption ne sont affectées par le traitement. Comme je l'ai déjà mentionné un peu plus haut, l'origine de la photoluminescence est attribuée à la présence de la couche d'oxyde amorphe qui couvre le cœur en silicium cristallin. La forte augmentation de l'intensité de la PL observée après traitement HWA peut être due à l'amélioration de l'interface entre le cœur cristallin et la couche d'oxyde.

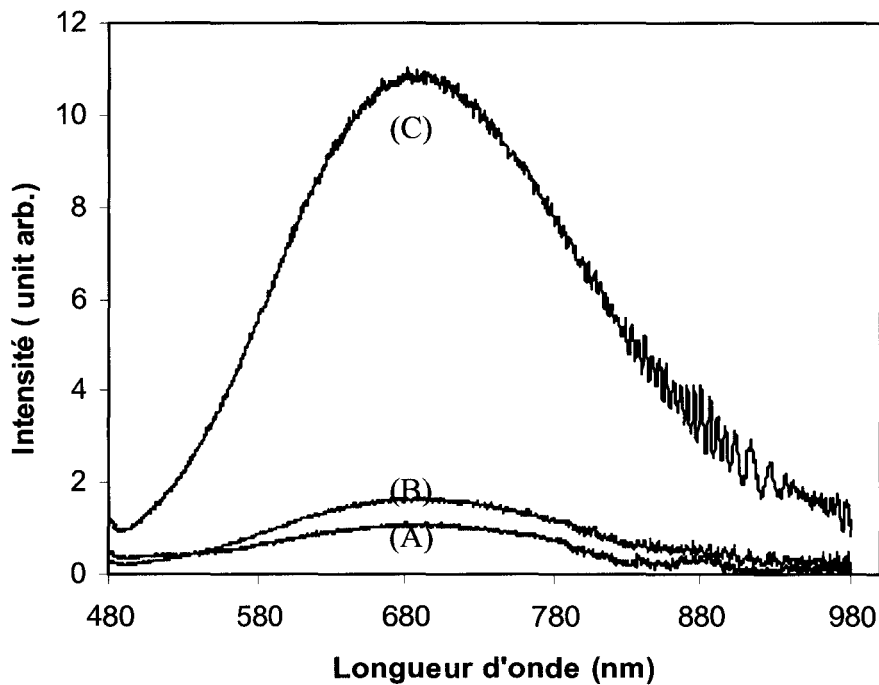


Figure 14 : Spectres de la photoluminescence de nanofils de silicium préparés sur un substrat de silicium poreux avant A) et après un traitement à une pression de vapeur d'eau de 1,3 MPa (B), et 2,6 MPa (C).

Cette augmentation n'est pas une surprise au regard des résultats obtenus sur le silicium poreux [26,27]. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer l'effet du traitement HWA sur la PL : i) le diamètre du cœur de silicium cristallin est réduit par le traitement HWA et la force de l'effet quantique est alors améliorée. Il en découle une forte probabilité de transitions radiatives dans le noyau du silicium, ii) selon des études antérieures sur le traitement HWA du silicium poreux, il est établi que l'oxyde entourant le cœur en silicium cristallin est d'une bonne qualité. Cela veut dire que les défauts interstitiels sont minimales et que le réseau d'oxyde est uniforme et sans courbure (tendu). Cette couche d'oxyde va engendrer une bonne passivation de la surface du cœur en silicium cristallin, iii) l'absence du décalage de la photoluminescence quand on réduit le diamètre du cœur en silicium, par oxydation, implique la participation des états de surface dans le mécanisme de la transition radiative, comme il est généralement le cas pour les oxyde de silicium de basses dimensions [28].

Comme la croissance des nanofils a été faite sur des substrats de silicium poreux, il n'est pas clair si la photoluminescence avant et après traitement par HWA résulte des nanofils de silicium ou bien du silicium poreux. Pour clarifier ce point, nous avons étudié l'effet du traitement HWA sur la PL de nanofils synthétisés sur d'autres types de substrats : Si/SiO₂, Si-H et le verre. Des résultats similaires ont été obtenus pour les trois types de surfaces. Ceci confirme notre hypothèse que l'origine de la photoluminescence provient des défauts

interstitiels entre le cœur cristallin du nanofil et l'enveloppe d'oxyde de silicium amorphe qui l'entoure. Figure 15 montre un spectres de PL avant et après traitement HWA de nanofils de silicium élaborés sur un substrat de SiO₂. On constate toujours le faible signal de la PL qui est multiplié par 7 après un premier traitement HWA à 1,3 MPa pendant 3 h , puis une deuxième augmentation après un traitement à 2,6 MPa.

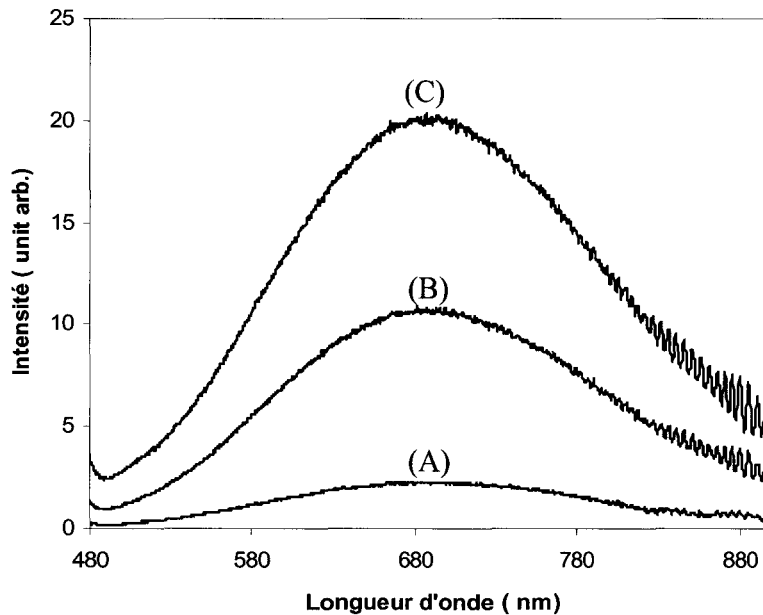


Figure 15 : Spectres de photoluminescence de nanofils préparés par la technique VLS sur une surface d'oxyde de silicium avant A) et après un traitement par HWA à une pression de vapeur d'eau de 1,3 MPa B), et 2,6 MPa C).

La figure 16 montre les spectres de PL de nanofils synthétisés par la technique VLS (500°C, 80sccm, 20min, 100mtorr) sur un substrat de silicium cristallin (111). Les nanofils silicium avant traitement par HWA sont faiblement luminescents (Figure 16a). Une légère amélioration de l'intensité de la PL est observée après un premier traitement HWA à 1,3 MPa pendant 3 h. Un deuxième traitement successif par HWA à 2,6 MPa cause une nette augmentation de l'intensité de la PL (par un facteur 16). Cette observation est une preuve supplémentaire que la photoluminescence provient des nanofils de silicium et non pas du substrat.

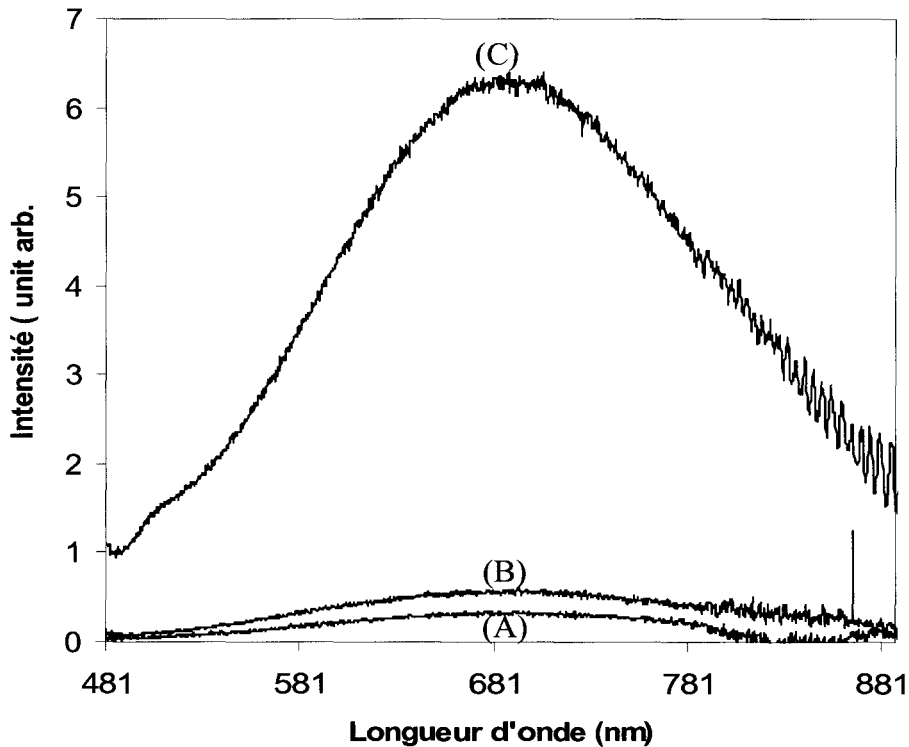


Figure 16 : Spectres de photoluminescence de nanofils de silicium préparés sur une surface de silicium cristallin avant A) et après traitement HWA à une pression de vapeur d'eau de 1,3 M Pa B), et 2,6 MPa C).

III. Photoluminescence des nanofils de silicium obtenus par SLS

Nous avons effectué des expériences similaires sur des nanofils d'oxyde de silicium qui ont été élaboré par la technique Solide Liquide Solide.

La croissance des fils était produite sur une surface de silicium hydrogéné recouverte de 10nm d'or. La surface est placée dans un tube en quartz et chauffée à 500°C afin de former des gouttelettes d'or. Les nanofils sont synthétisés à 1100 °C pendant 1heure sous un flux constant d'azote.

La figure 18a montre une image MEB d'une surface de Si-H recouverte de nanofils d'oxyde de silicium. Les diamètres des fils sont compris entre 20 et 150nm tandis que la longueur est entre 15 et 20µm. la différence de tailles des fils est due à la distribution initiale des particules d'or générée par le démouillage du film déposé. La figure 18b est une image TEM montrant

la nature amorphe des nanofils. Cette structure est confirmée par le cliché de diffraction représenté en encart de la figure 18b.

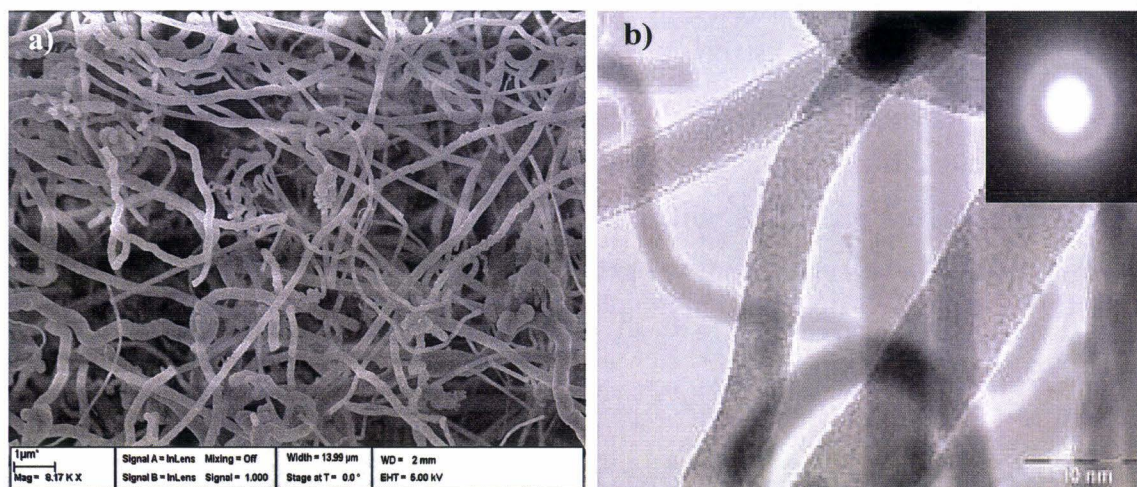


Figure 18 : Image MEB (a), image TEM (b) de nanofils d’oxyde de silicium amorphes, en encart le cliché de diffraction.

Pour avoir une idée sur la composition chimique des nanofils, nous avons effectué des analyses en spectroscopie en dispersion énergie (EDS). Le spectre EDS de la figure 19a montre que les nanofils sont formés principalement de silicium et d’oxygène. Le cuivre et le carbone résultent de la grille sur laquelle l’analyse est faite. L’analyse quantitative montre que le rapport atomique Si/O est aux environs de $\frac{1}{2}$, ce qui explique la nature amorphe des nanofils. Ces résultats sont confirmés par les analyses en spectroscopie de photoélectron X (XPS) en haute résolution figure 19b. Un grand pic aux alentours de 103 eV attribué au SiO₂ est observé.

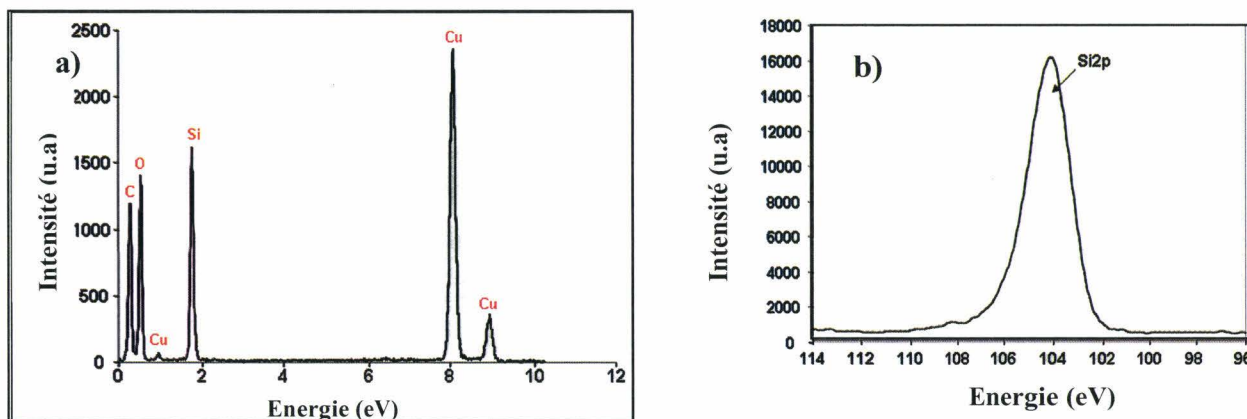


Figure 19 : Spectre EDS (a), XPS (b), des nanofils d’oxyde.

III.1. Photoluminescence des nanofils d'oxyde et l'effet du traitement HWA

Des mesures de la photoluminescence ont été effectuées sur les nanofils d'oxydes de silicium. Nous avons excité différents endroits de la surface. Un pic de PL est observé vers 400nm. Le signal de la PL (**Figure 20a**) est presque le même sur toute la surface, néanmoins dans certains endroits le signal est plus intense (à peu près 1.8 fois plus grand que les autres points de la surface). Cette différence d'intensité peut être expliquée par la différence de densité des nanofils qui change d'un point à un autre. Des études sur la PL des nanofils d'oxyde préparés par réaction de transport de vapeur [29] et ablation laser [30]

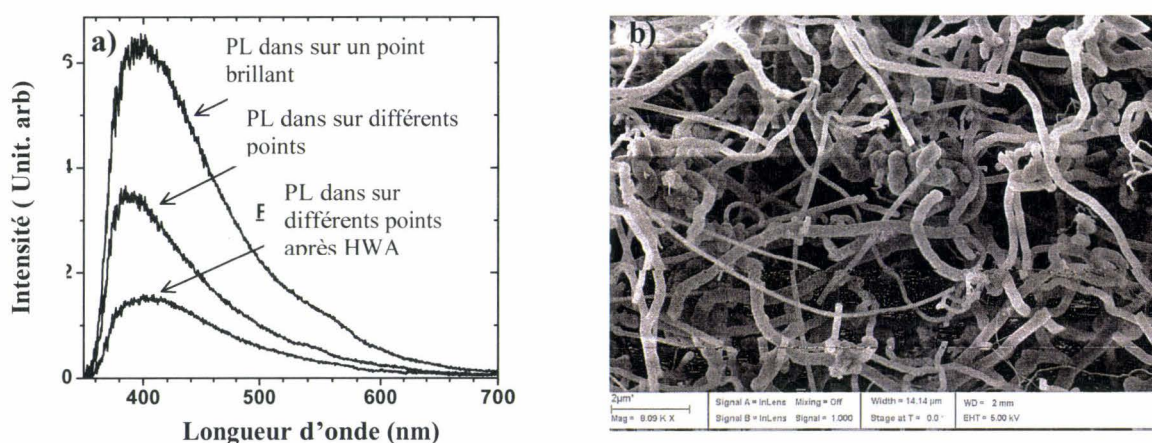


Figure 20 : Photoluminescence des nanofils d'oxyde de silicium (à gauche), image MEB des nanofils d'oxyde faite par SLS après HWA (à droite).

Cette émission dans le bleu des SiONWs, est attribuée à la recombinaison radiative des défauts structuraux générés par le départ de l'oxygène, ce phénomène est également observé sur des films SiO₂ implanté par Si⁺ [31] et aussi sur le silicium poreux oxydé [32].

Nous avons effectué le même traitement HWA, avec les mêmes conditions précédentes, sur les nanofils de SiO. Après l'analyse des images MEB obtenue après le traitement HWA (**Figure 20b**) nous n'avons remarqué aucun changement point vu taille et allure générale. Par contre le signal de la PL a diminué mais reste homogène (pareil sur toute la surface). Dans le cas des nanofils de silicium nous avons vu que le signal de la PL a augmenté après le HWA chose que nous avons pas observé dans ce cas bien que le réarrangement structural des réseau Si-O-Si est bien possible. A l'heure actuelle on ne peut pas faire une relation entre le HWA et la diminution de la PL des nanofils d'oxyde de silicium.

IV. Étude de la stabilité de la photoluminescence

La stabilité de la PL dans le temps est un paramètre crucial pour la préparation de dispositifs optiques à base de nanostructures de silicium. La stabilité des nanofils de silicium préparés par la technique VLS sur silicium poreux a été examinée en fonction du temps. L'intensité de la PL des nanofils a été mesurée sous excitation continue par un faisceau laser de 325 nm de longueur d'onde. L'intensité de la PL de l'échantillon qui n'a pas subi de traitement HWA diminue rapidement avec le temps. Après 30 min sous excitation continue, la PL a perdu 60% de sa valeur initiale (Figure 17A). Cependant, la PL des substrats traités par HWA est très stable dans le temps. Aucune évolution de l'intensité de la PL n'a été observée après 120 min d'excitation en continu.

La grande stabilité de la PL des nanofils traités par HWA résulte de la bonne qualité de la couche d'oxyde entourant les nanofils. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Gelloz et al. sur le silicium poreux. En effet, le traitement HWA a permis d'obtenir des structures de silicium poreux dont la PL [27] et l'électroluminescence (EL) [33] sont exceptionnellement stables. Cette stabilité hors norme a été expliquée par une très faible densité de défauts à l'interface Si/SiO₂ et par le fait que la structure de l'oxyde n'est quasiment pas contrainte avec un degré de désordre très faible [26, 27].

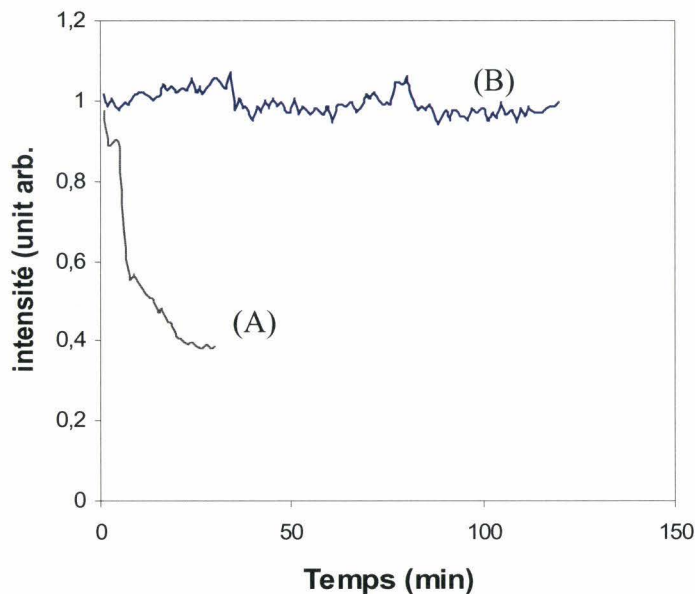


Figure 17 : Stabilité de la photoluminescence des nanofils en fonction du temps avant (A) et après (B) traitement HWA.

Conclusion

Les nanofils de silicium préparés au laboratoire sont faiblement luminescents du fait de leur grande taille. La photoluminescence dans ces nanostructures est attribuée aux défauts entre la couche d'oxyde et le corps de silicium cristallin.

L'intensité de la PL est améliorée par recuit à haute pression de vapeur d'eau. Une augmentation de l'intensité de la PL par un facteur 16 a été achevée sur des nanofils synthétisés sur substrats Si/SiO₂ par la technique VLS.

La PL des nanofils silicium traités par HWA montrent une grande stabilité en fonction du temps sous excitation continue à 325 nm. Cette stabilité est associée à la formation d'une couche d'oxyde de très bonne qualité et l'amélioration des propriétés électroniques de l'interface entre le cœur cristallin des nanofils et la couche d'oxyde SiO₂.

Nous avons également étudié la PL des nanofils d'oxyde de silicium produit par la technique SLS. Un pic de PL a été observé vers 400nm. Sur d'autres endroits nous avons observé une augmentation de l'intensité de la PL. Nous avons attribué cette différence d'intensité à la différence de densité des nanofils qui change d'un point à un autre. Le traitement HWA a été également appliqué sur des fils d'oxyde. Nous avons observé une diminution de l'intensité de la PL mais cette dernière est devenue homogène sur toute la surface.

Le traitement HWA a beaucoup d'avantages, entre autres, citons la basse température (260°C) à laquelle il est réalisé. De plus, cette technique conduit à la formation d'une couche d'oxyde de bonne qualité avec une faible densité de défauts. Enfin, la technique est facile à mettre en œuvre et bon marché.

Références

- [1] Fauchet P. M., *Journal of luminescence*, 70, 294. (1996),
- [2] Thèse de GILLES LEDOUX école centrale de lyon (1999)
- [3]-Uhlir A., *Bell Systems technologies journal*, 35, 333,1(1956)
- [4]-Watanabe Y., Sakai T., *Rev. Electron. Commun. Labs.*, 19, 899,2 (1971),
- [5]-Canham L. T., *Appl phys lett*, **57**, 1046. 3 (1990)
- [6]A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* 82 (3), 909 (1997)
- [7] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* 38 (1-3), 5 (2000)
- [8] V. Lehman and U. Gsele, *Appl. Phys lett* .58, 865 (1991).
- [9] J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1948 (1992).
- [10] F. Koch, V. Petrova-Koch, and T. Muschik, *J. Lumin.* 57, 271 (1993).
- [11] S. M. Prokes, *Appl. Phys. Lett.* 62, 3244 (1993).
- [12] Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* 83–84, 283 (1999).
- [13] M. Morales and C. M. Lieber, *Science* 279, 208 (1998).
- [14] D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, G. W. Zhou, Z. G. Bai, Z. Zhang, and S. Q. Feng, *Solid State Commun.* 105, 403 (1998).
- [15] Y. F. Zhang, Y. H. Zhang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1835 (1998).
- [16] S. T. Lee, N. Wang, and C. S. Lee, *Mater. Sci. Eng.*, A 286, 16 (2000).
- [17] J. Qi and Y. Masumoto, *Mater. Res. Bull.* 36, 1407 (2001).
- [18] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3076 (1998).
- [19] Z. G. Bai, D. P. Yu, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, J. S. Fu, S. Q. Feng, J. Xu, and L. P. You, *Mater. Sci. Eng.*, B 72, 117 (2000).
- [20] N. Ozaki, Y. Ohno, and S. Takeda, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 588, 99 (2000).

- [21] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel, *Science* 287, 1471 (2000).
- [22] N. R. B. Coleman, N. O'Sullivan, K. M. Ryan, T. A. Crowley, M. A. Morris, T. R. Spalding, D. C. Steytler, and J. D. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7010 (2001)
- [23] T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev. B* 46, 15 578 (1992).
- [24] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett* 75, 13,1842 (1999)
- [25] N. Fukata T. Oshima, and K. Murakami, T. Kizuka, T. Tsurui and S. Ito, *Appl. Phys. Lett* 86, 213112 (2005)
- [26] B. Gelloz, A. Kojima, and N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* 87 (3), 031107 (2005)
- [27] B. Gelloz and N. Koshida, *J. Appl. Phys.* 98 (1), 123509 (2005)
- [28] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1), 197 (1999)
- [29] Y. W. Wang, C. H. Liang, G. W. Meng, X. S. Peng and L. D. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 651
- [30] D. P. Yu, a) Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 21, 3076 (1998)
- [31] Liang-Sheng Liao, Xi-Mao Bao, Xiang-Qin Zheng, Ning-Sheng Li, and Nai-Ben Min, , *Appl. Phys. Lett.* 68,850 (1996)
- [32] G. G. Qin, J. Lin, J. Q. Duan, and G. Q. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1689 (1996)
- [33] B. Gelloz, T Chibata, N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* 89,119103, (2006)

**Chapitre IV : Synthèse de
nanostructures 1 et 3D à base de
silicium**

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES 1 ET 3D A BASE DE SILICIUM.....119

I. FABRICATION DE NANOSTRUCTURES ET DE NANOFILS DE SILICIUM PAR LITHOGRAPHIE ELECTRONIQUE ET IONIQUE SUIVIES D'ATTAQUE HUMIDE	123
<i>I.1. Dépôt induit par faisceau d'électron</i>	123
I.1.1. Contamination	124
I.1.2. Vitesse de croissance	124
<i>I.2. Implantation au faisceau d'ion focalisé (FIB)</i>	125
I.2.1. Principe du FIB.....	125
I.2.2. Interaction ion-matière.....	126
<i>I.3. La gravure humide</i>	127
I.3.1. La gravure anisotropique	127
I.3.2. Influence de l'orientation sur la gravure anisotropique.....	128
I.3.3. Effet du dopage.....	129
<i>I. 4. Détails expérimentaux</i>	129
<i>I.5. Etude de la rugosité de la surface sans IPA</i>	130
<i>I.6. Etude de la rugosité de la surface en présence d'IPA</i>	132
<i>I.7. Structuration des surfaces par faisceau d'électrons</i>	133
<i>I.8. Expériences avec le faisceau d'ions et la gravure dans le TMAH</i>	136
I.8.1. Implantation par faisceau d'ions focalisé.....	136
I.8.2. Résultats et discussions.....	138
I.8.3. Caractérisations des structures obtenues.....	141
I.8.4. Recristallisation des nanostructures	143
<i>I.9. Croissance de nanofils silicium catalysée par le gallium</i>	146
I.9.1. Le gallium.....	146
CONCLUSION	149
REFERENCES	150

I. Fabrication de nanostructures et de nanofils de silicium par lithographie électronique et ionique suivies d'attaque humide

Une solution pour fabriquer des objets de tailles nanométriques et particulièrement les nanofils est l'approche « top down » déjà bien adoptée dans l'industrie de la microélectronique. Des techniques photolithographiques qui utilisent la lumière visible, permettent de graver sur les puces des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, on parvient à graver des motifs encore plus petits (de l'ordre de 10 à 20 nm).

Dans ce chapitre, nous allons décrire deux techniques de lithographie basées sur l'écriture électronique et ionique couplées à la gravure anisotrope pour préparer des nanostructures, à la demande, de formes et de tailles variables. Dans la première partie, on verra comment un dépôt de carbone amorphe, induit par un faisceau d'électrons, peut retarder la dissolution anisotrope du silicium. Dans la deuxième partie, on va démontrer que l'implantation d'ions Ga^+ à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) combinée à la gravure anisotrope du silicium permet de fabriquer des nanostructures de façon contrôlée. Enfin, on termine par la croissance localisée de nanofils de silicium catalysée par les ions gallium engendrés par l'implantation ionique.

I.1. Dépôt induit par faisceau d'électron

La méthode de dépôt induit par faisceau d'électrons consiste à craquer (ou décomposer) des gaz précurseurs introduits dans l'appareil, permettant ainsi de déposer un solide sur la surface du substrat. Parfois les dépôts proviennent des contaminations organiques qui ont comme source des huiles qui se trouvent à l'intérieur des pompes, génératrices du vide, dans l'appareil. Le masque est formé à la suite du craquement de la couche hydrocarbonée condensée sur la surface de l'échantillon par le faisceau d'électron. Dans ce cas les hydrocarbures adsorbés sur la surface réagissent avec le faisceau d'électron et forment une couche amorphe de carbone appelée généralement (DLC) [1]. Ainsi, on peut imaginer toutes sortes de structures avec différentes tailles et formes. Cette couche de carbone amorphe déposée est insoluble dans les solutions de gravure du silicium et donc va servir de masque pour retarder la dissolution chimique de celui-ci. L'avantage de cette technique est de pouvoir opérer en absence de résine pour faire l'écriture. La figure 1 montre un schéma explicatif de cette technique de dépôt.

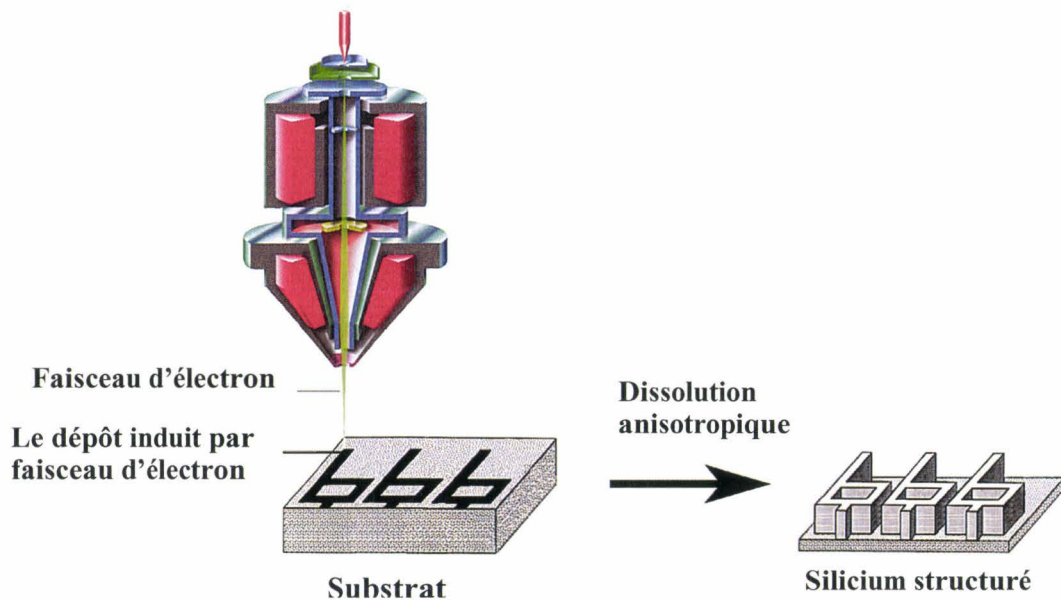


Figure 1 : Fabrication de nanostructures 3D sur une surface de silicium par écriture électronique suivie d'une gravure anisotropique.

I.1.1. Contamination

Le terme contamination se dit sur les espèces indésirables pouvant se trouver sur la surface d'un échantillon. Elle provient généralement de molécules résiduelles adsorbées sur le substrat une fois introduit dans l'appareil du faisceau d'électrons.

I.1.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance est généralement exprimée par le volume ou bien la hauteur du dépôt en fonction du temps d'exposition et dépend souvent de la pression de vapeur, du faisceau d'électrons et du substrat.

L'effet de la pression de vapeur est observé quand l'étape déterminante de la vitesse du procédé est le transport du précurseur sur la surface de réaction. Dans ce cas, l'augmentation de la pression de vapeur augmente le nombre de molécules décomposées par le faisceau d'électron sur la surface irradiée. La vitesse de croissance est aussi influencée par les paramètres d'écriture électronique : l'augmentation du courant du faisceau donne des dépôts larges. En outre, la décomposition du précurseur dépend de l'énergie de l'électron. La vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la tension d'accélération [2]. Par ailleurs, les dépôts

sont gouvernés principalement par les électrons secondaires qui sont plus efficaces que les électrons primaires pour décomposer les précurseurs [3].

Les dépôts de carbone amorphe par faisceau d'électrons peuvent servir comme masques négatifs pour différentes réactions électrochimiques telles que le dépôt du CdS et la formation de pores sur un substrat solide. Par ailleurs, les propriétés isolantes des structures de carbone déposées par cette méthode ont été utilisées comme masque pour bloquer la formation de matériaux photoluminescents sur les surfaces traitées par le faisceau d'électron. Cette technique a ouvert d'autres opportunités pour l'électrodéposition de matériaux [4].

I.2. Implantation au faisceau d'ion focalisé (FIB)

La transformation du silicium cristallin en amorphe par implantation ionique au FIB a été utilisée dans la littérature pour protéger les régions implantées pendant la gravure humide. Ce phénomène est connu sous le nom de I.B.R.E. (ion-beam retarding etching) ou le retardement de la gravure par bombardement d'ions [5].

I.2.1. Principe du FIB

Ces dernières années, le FIB a pris une place importante dans le domaine de la micro et de la nanoélectronique. Le principe du FIB est similaire au MEB, à la différence que le faisceau d'électrons est remplacé par un faisceau d'ions focalisé. Les ions sont produits par une source métal liquide (LMIS) constituée d'une pointe en tungstène ($\varnothing = 1\text{mm}$) recouverte d'un métal liquide. L'application d'un champ électrique élevé ($> 10^8\text{ cm/V}$) sur la pointe entraîne la formation d'un cône de Taylor ($\varnothing = 10\text{nm}$) d'où sont extraits les ions. Le métal généralement utilisé pour la source LMIS est le Gallium, qui est pratiquement liquide à température ambiante. Mais on utilise aussi l'Indium ou des alliages Co/Nd, Au/Si, ... (séparateur en masse).

Les ions extraits sont accélérés, collimatés et focalisés par une série de diaphragmes et de lentilles électrostatiques. La tension d'accélération est comprise entre 5 et 30 kV. Une barrette constituée de différents diaphragmes permet de sélectionner l'intensité du faisceau (1 pA à 20 nA) ainsi que sa dimension (respectivement de 6 à 300 nm).

Le FIB a plusieurs applications : il est utilisé dans le domaine de l'imagerie. Comme un MEB où les électrons secondaires et rétro diffusés sont utilisés pour l'imagerie, l'imagerie au FIB est assurée par les électrons et les ions secondaires, et en mode STEM par les électrons transmis. Il sert aussi à réaliser des gravures, l'implantation et des dépôts.

I.2.2. Interaction ion-matière

En pénétrant dans l'échantillon, les ions transfèrent leur énergie à la matière, entraînant (figure 2) :

a- sous la surface : une implantation, création de défauts (déplacement d'atomes) et dissipation thermique

b- à la surface : émission d'atomes, d'ions et d'électrons secondaires

Les électrons et les ions peuvent être collectés pour former des images avec une résolution respective de 10 nm et 100 nm.

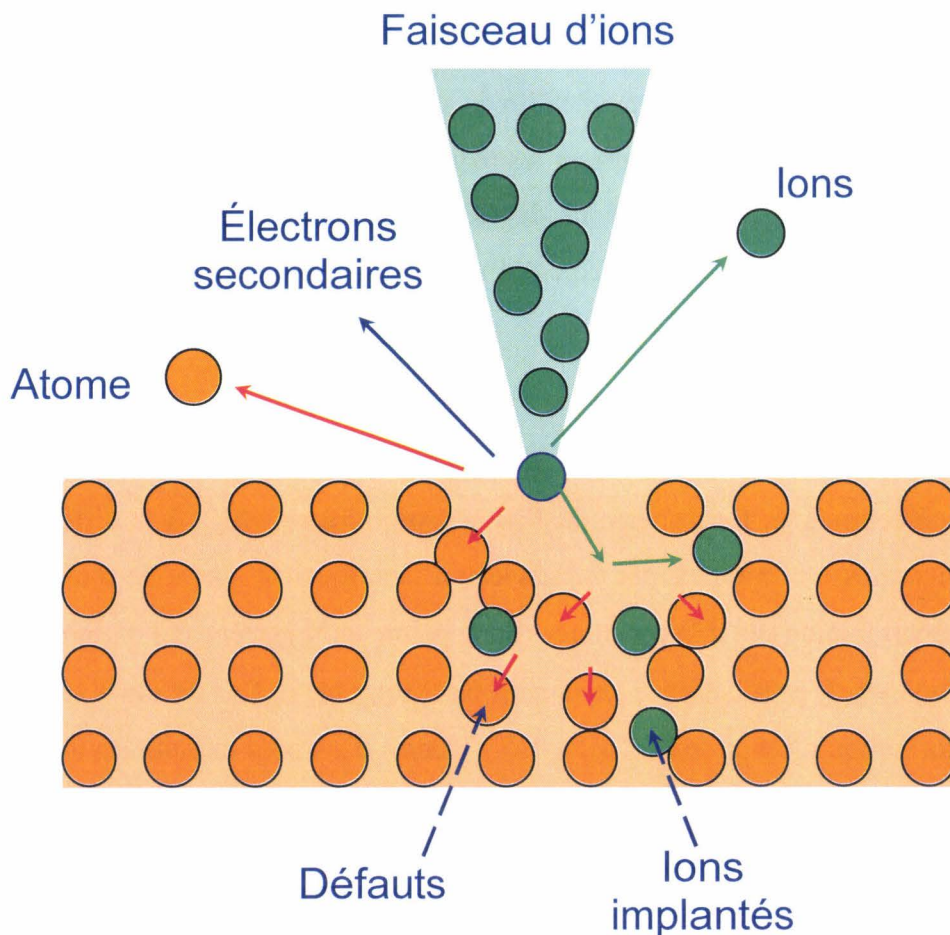


Figure 2 : Schéma démonstratif de l'interaction ion-matière

Ce qui nous intéresse dans les applications du FIB c'est la combinaison de l'implantation (ou l'effet retardateur des ions) avec la gravure chimique pour préparer des nanostructures à base de silicium.

I.3. La gravure humide

La gravure humide est décrite comme dissolution sélectif des régions non désirées d'un substrat, et elle est généralement utilisée pour définir des gabarits, nettoyer des surfaces, enlever des défauts sur une surface et la fabrication des structures 3D.

Les semi-conducteurs, métaux et isolants peuvent être gravés avec des solvants appropriés. Il existe deux genres de gravure : la gravure humide et la gravure sèche. Comme son nom l'indique, la gravure humide chimique consiste à utiliser une solution liquide pour dissoudre le matériau désiré. Cependant des restrictions gouvernementales concernant la sécurité et la protection de l'environnement ont poussé les chercheurs à s'intéresser davantage à la gravure sèche pour la préparation de structures de plus en plus petites.

Il y a plusieurs types de procédés de gravure sèche, allant de la pulvérisation physique et le fraisage ionique à la gravure par plasma chimique. La gravure aux ions réactifs (RIE) est le procédé de gravure le plus connu et le plus utilisé. Il repose sur l'utilisation d'un plasma comme gaz réactif pour graver des wafers à basse pression dans une chambre sous vide.

Généralement associée à la lithographie optique ou électronique à travers un masque, la gravure humide ou sèche, permet d'avoir des structures de différentes formes. L'efficacité de la solution de gravure dépend de sa sélectivité, c'est-à-dire la possibilité de graver efficacement les surfaces sans toucher les zones masquées par l'électron ou l'ion. Comme la plupart des masques ne sont pas complètement imperméables aux solutions de gravure, l'épaisseur du masque dépend de la sélectivité de cette dernière et du temps total de gravure.

I.3.1. La gravure anisotropique

La gravure anisotropique du silicium est une technique très répandue pour la réalisation des systèmes microélectromécaniques (MEMS) [6, 7]. Le procédé a été utilisé dans de nombreux domaines d'applications, incluant les sondes [7] et les déclencheurs.

Deux systèmes de gravure présentent un intérêt pratique : une basée sur l'éthyldiamine et l'eau avec un additif comme le pyrocatécole et la pyrazine ; l'autre consiste à utiliser des solutions alcalines inorganiques pures telles que KOH, NaOH, CsOH, RbOH ou LiOH. Le mécanisme de dissolution chimique *via* ces solutions alcalines n'est pas encore compris. Les séquences de la réaction de dissolution semble être comme suit : l'atome de silicium ce trouvant à la surface réagit avec l'ion hydroxyle (OH^-), le silicium est ainsi oxydé, alors que quatre électrons sont injectés de l'atome de silicium à la bande de conduction :



Il s'en suit une réduction de l'eau, provoquant ainsi le dégagement de l'hydrogène :



Parce que l'influence des anions OH^- est mineure pour des solutions équimolaires [8], la discussion sur la gravure chimique dans des solutions inorganiques sera limitée à la potasse (KOH).

I.3.2. Influence de l'orientation sur la gravure anisotropique

La vitesse de dissolution dans une solution aqueuse de KOH est étrangement affectée par la l'orientation cristallographique du silicium. Par exemple, un cristal de silicium avec une orientation (110) est plus rapide à graver, contrairement au silicium orienté (111) où la vitesse de gravure est relativement très lente.

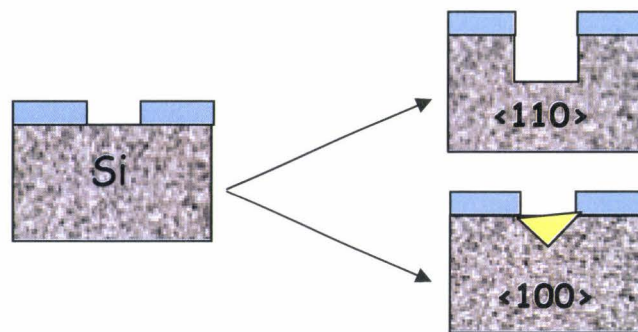


Figure 3 : Influence de l'orientation cristalline du silicium sur la gravure anisotropique

L'attaque chimique du silicium cristallin d'orientation (110) dans des solutions alcalines de KOH ou TMAH conduit à la formation de flancs droits alors que des formes triangulaires sont obtenues avec l'orientation (100) (Figure 3). La vitesse d'attaque du plan (110) est plus rapide comparée à celle des plans (100) et (111). Ceci est dû à une amplitude de corrugation de la structure atomique du plan (110) plus importante que celle des plans (100) et (111). Ce dernier est le plan de plus faible dissolution car il présente une seule liaison pendante par atome et une planéité à l'échelle atomique. La vitesse de gravure dans ces solutions d'un substrat d'orientation (100) est faible par rapport à celle d'un substrat (110) tandis que en

présence d'isopropanol (IPA), la vitesse de gravure d'un substrat silicium (100) est plus grande que celle d'un substrat orienté (110) [9]. Pour réaliser des flancs droits sur des substrats orientés (110) ou (100), les motifs doivent être réalisés dans la direction (100) à 45° par rapport au mi-plat (figure 4).

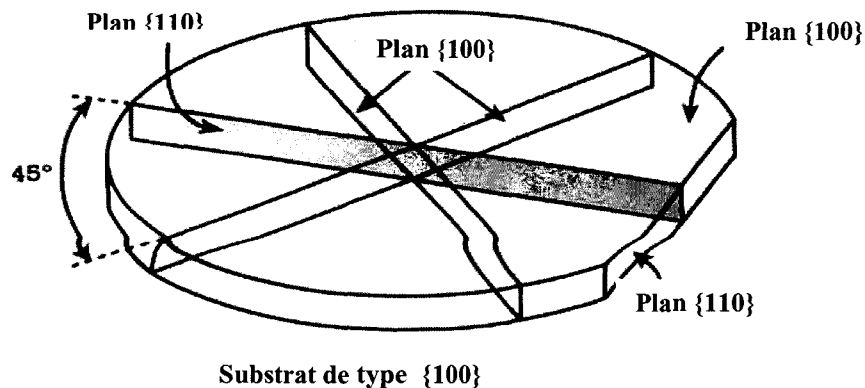


Figure 4 : Les différentes possibilités de réaliser des flancs droits.

I.3.3. Effet du dopage

Les dopants ont aussi une influence sur la dissolution du silicium. En effet, il a été démontré que le bore diminue considérablement la vitesse de gravure pour une concentration supérieure à $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [10]. Le dopage au phosphore a un effet similaire sur la vitesse de dissolution du silicium.

I. 4. Détails expérimentaux

Pour ces expériences, nous avons utilisé des substrats de silicium de type n orienté (110) de résistivité entre 0,3-0,6 Ω -cm. Après la découpe des échantillons et le nettoyage habituel (déjà expliqué) : dégraissage dans de l'acétone, alcool isopropanol et eau déionisée sous ultrasons pendant 5 minutes pour chaque étape, les échantillons sont plongés dans une solution d'acide hydro fluorhydrique (HF 1%) pendant 30 secondes pour dissoudre la couche d'oxyde natif et former une surface terminée par des liaisons Si-H. L'échantillon est enfin rincé avec de l'eau déionisée et séché avec un jet d'azote.

L'étape suivante consiste à réaliser des dépôts de carbone amorphe par faisceau d'électrons. Un microscope électronique à balayage classique est utilisé pour décomposer les espèces d'hydrocarbures provenant des huiles des pompes. Le microscope utilisé est un JEOL 6400 équipé d'un logiciel (Elphy Quantum, Raith).

➤ **Les paramètres d'écriture**

Les paramètres suivants sont utilisés pendant l'exposition de l'échantillon au faisceau d'électrons : pression de la chambre : 10^{-4} Pa, énergie du faisceau : 5 KeV, densité de courant : 150pA. Nous avons déposé 10 lignes de 50 μm de longueur et un espacement de 5 μm entre les lignes, et pour chaque ligne nous avons appliqué une dose différente : $0,5 \times 10^3$, $0,75 \times 10^3$, 1×10^3 , $2,5 \times 10^3$, 5×10^3 , $7,5 \times 10^3$, 10×10^3 et $20 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dans le but d'avoir des flancs droits et de minimiser la dissolution latérale, tous les gabarits sont alignés selon le plan cristallin (111).

➤ **Dissolution anisotropique**

L'attaque chimique a été effectuée dans une solution aqueuse de potasse (KOH) à 10 % en présence de 5 % d'isopropanol (IPA) à 55°C pendant 1 minute.

I.5. Etude de la rugosité de la surface sans IPA

La rugosité de la surface du silicium est un des points clés pour le contrôle de la structuration de la surface et l'isolation géométrique des nanostructures formées sur la surface. En effet, des motifs en trois dimensions (3D) de 100 nm de haut ne peuvent pas être convenablement dégagés si la rugosité engendrée par la gravure atteint le même ordre de grandeur. Pour étudier la dépendance de la gravure anisotropique avec la température et avec la concentration de la solution de KOH, 20 échantillons ont été gravés par une solution de KOH et une solution de KOH + IPA à différentes concentrations et températures. Quatre concentrations ont été retenues : 5%, 10%, 20% et 30% et deux températures 50 et 100°C. La figure 5 montre une image MEB d'une série d'échantillons gravés pendant une minute à différentes concentrations de KOH à 100°C et sans écriture électronique.

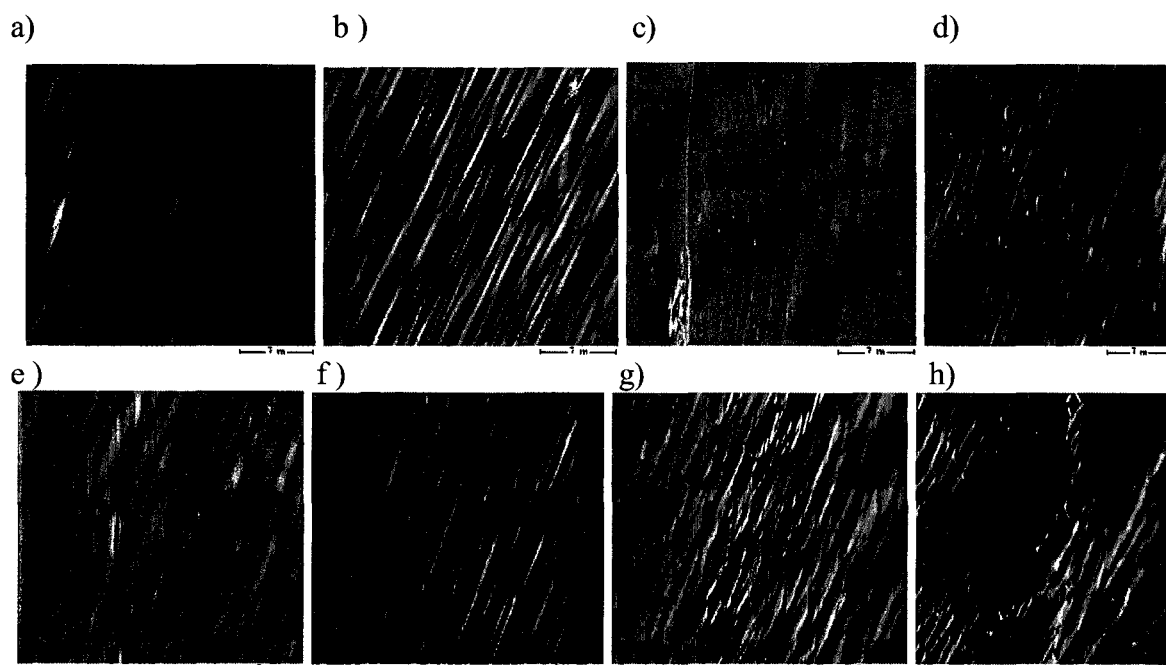
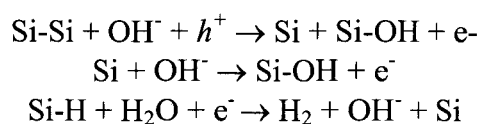


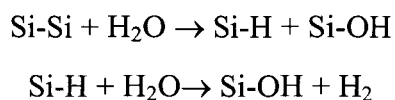
Figure 5 : Comparaison entre gravures réalisées dans une solution de KOH de concentrations a) 5%, b) 10%, c) 20%, d) 30% à 50°C et à 100 °C e) 5%, f) 10% g) 20% h) 30%

Il en ressort que les surfaces gravées à 100°C sont plus rugueuses que celles dissoutes à 50°C. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de KOH induit une augmentation de la rugosité. Les zigzags formés sur les surfaces peuvent être dus vraisemblablement aux possibles contaminations de la solution de gravure. Les bulles d'hydrogène peuvent être responsables des défauts observés sur les surfaces. En effet, les bulles d'hydrogène produites lors de la dissolution du silicium peuvent agir comme masque lors de la réaction de gravure et leur détachement de la surface laisserait des défauts.

Le mécanisme de formation de ces bulles d'hydrogène est lié à une série de réactions électrochimiques [11] :



Ou bien selon une série de réactions de dissolution chimique [12] :



Il est également rapporté que la gravure anisotropique en milieux gazeux peut produire des surfaces relativement planes [11]. Selon de nombreux auteurs l'ajout de l'IPA à la solution de gravure peut aider à diminuer la rugosité de la surface gravée [11].

I.6. Etude de la rugosité de la surface en présence d'IPA

Afin d'examiner l'effet de l'IPA sur la texture obtenue après une gravure anisotropique, nous avons entrepris une série de gravures dans une solution de KOH 30% en concentration en présence de 5% d'IPA à une température voisine de 100°C. Comme avec la KOH seule, la gravure à forte concentration et à haute température, même en présence d'IPA, conduit à une rugosité de surface relativement élevée mais moins importante qu'en absence de l'IPA (figure 6).

Bien que les raisons de l'efficacité de l'IPA pour produire des surfaces bien régulières ne sont pas encore claires, la vitesse et le mode de détachement des bulles d'hydrogène de la surface de silicium a certainement une contribution importante. En effet, l'ajout de 5% d'IPA dans la solution de gravure diminue la tension de surface de $8,37 \times 10^{-4}$ à $3,32 \times 10^{-4} \text{ N cm}^{-1}$, ce qui influence l'adhésion des bulles d'hydrogène à la surface du silicium [11]. En effet, le détachement des bulles d'hydrogène est différent dans les solutions de KOH et KOH/IPA. Le détachement des bulles d'hydrogène de la surface est réduit en présence de l'IPA, suite à une réduction de leur taille [11]. Ceci n'empêche pas quelques petites bulles de se détacher de la surface.

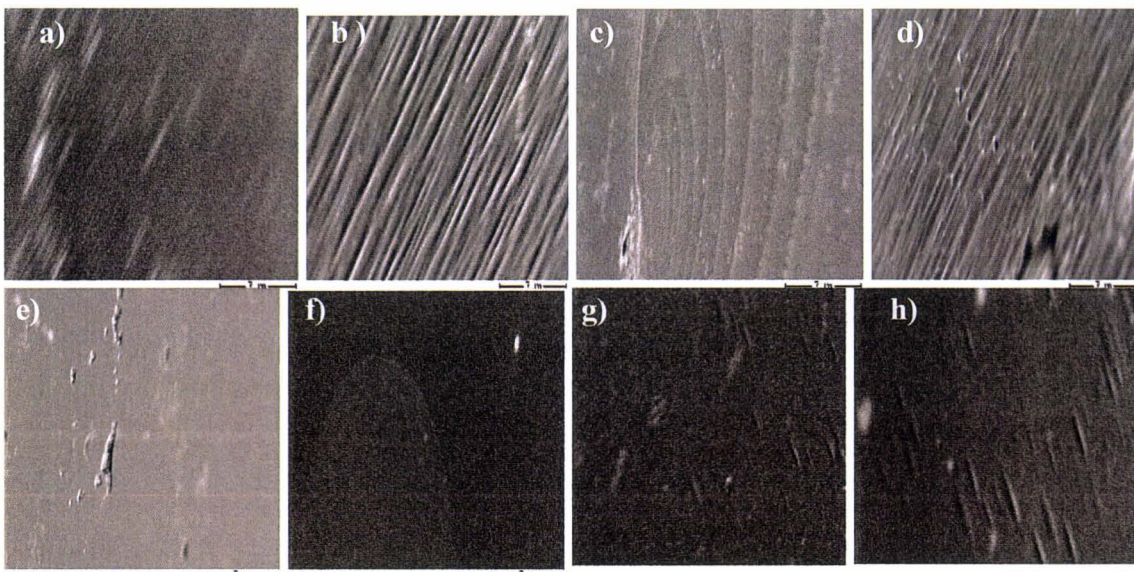


Figure 6 : Comparaison de la rugosité de surface entre les surfaces gravées à 50°C dans une solution de KOH seule de concentrations a) 5%, b) 10%, c) 20%, d) 30% et en présence de 5% d'IPA e) 5%, f) 10% g) 20%h) 30%.

I.7. Structuration des surfaces par faisceau d'électrons

La figure 7 montre une image MEB de dépôts de carbone par faisceau d'électrons. Les régions brillantes correspondent aux endroits protégés par le dépôt de carbone où la profondeur de la gravure était de 120 nm. Ce premier résultat démontre que les régions exposées au faisceau d'électrons sont protégées de la dissolution chimique, par le dépôt de carbone. Ce dépôt sert de masque contre la dissolution anisotropique.

Ce comportement chimique inerte peut être expliqué par le fait que le dépôt induit par faisceau d'électrons consiste principalement en des structures riches en carbone de type sp^2 et sp^3 [13, 14]. En conséquence, ce matériau stable est extrêmement robuste et résistant aux environnements agressifs telles que les bases alcalines. Ce résultat concorde avec des travaux antérieurs où il a été rapporté que le dépôt de carbone induit par faisceau d'électron, peut être utilisé pour inhiber des réactions électrochimiques effectuées dans des conditions extrêmes [15, 16].

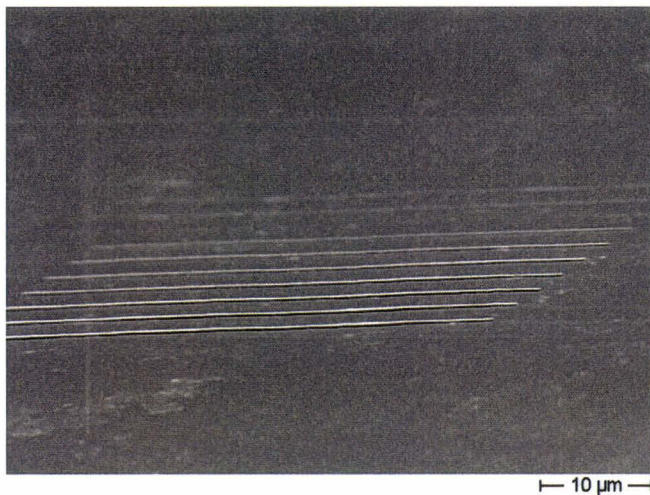


Figure 7 : Vue inclinée de dix lignes de carbone déposées par faisceau d'électron, après attaque dans une solution de KOH 10% + 5% IPA à 55°C pendant 1 min, à différentes doses.

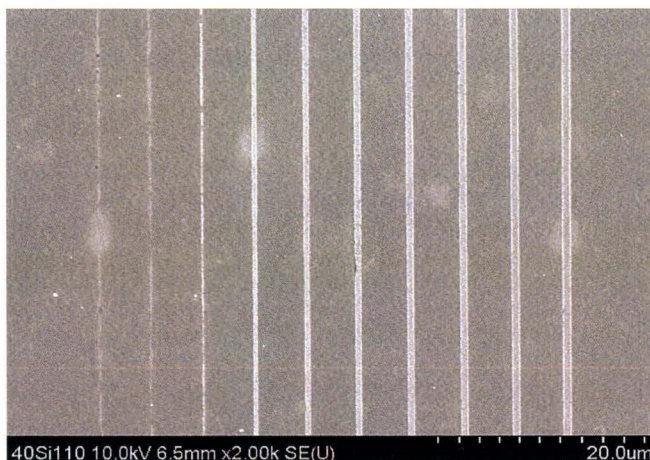


Figure 8 : Vue de dessus de dix lignes de carbone déposées par faisceau d'électron, après attaque dans une solution de KOH 10% + 5% IPA à 55°C pendant 1 min, à différentes doses.

D'après la figure 8, il est clair que les dépôts de carbone réalisés à forte dose d'électrons peuvent bloquer la gravure anisotropique du silicium. En effet, l'image MEB de dessus montre que des doses plus grandes que $2,5 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sont suffisantes pour faire croître les lignes de carbone bloquant ainsi complètement et sélectivement la dissolution chimique du substrat avec une excellente résolution latérale. On remarque aussi que le masque de carbone déposé à $2,5 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ donne des lignes fines avec une largeur approximative de 60 nm (figure 9). Cette dose correspond à une épaisseur de dépôt de moins de un nanomètre. Par conséquent, un dépôt de carbone fin peut efficacement bloquer la gravure humide, prouvant ainsi que ce genre de nano masquage à base de dépôt de carbone est très performant.

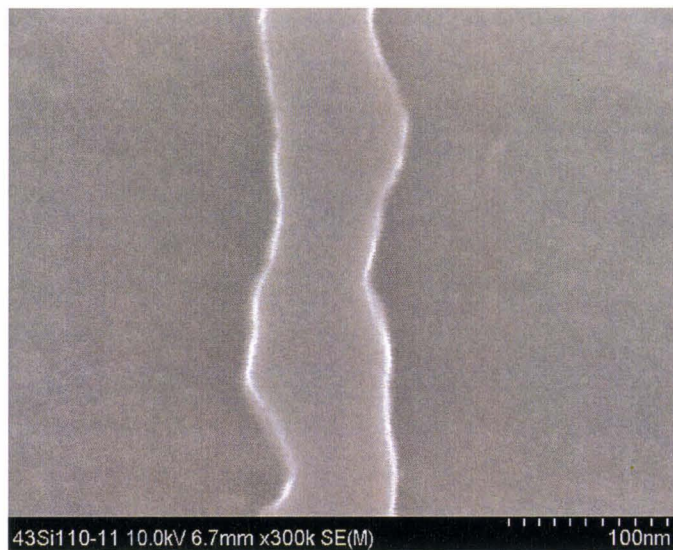


Figure 9 : Image MEB d'une ligne de carbone déposée par faisceau d'électrons d'une largeur de 60 nm. Le dépôt a été effectué avec une dose d'exposition de $2,5 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Afin d'évaluer les capacités de masquage de la technique de dépôt de carbone induit par faisceau d'électrons sur un substrat de silicium orienté (110), quinze gabarits en forme de rectangle ont été déposés dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des doses qui varient entre $0,5 \times 10^3$ et $12 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les structures de carbone déposées correspondent à des rectangles de 15 μm de longueur et 5 μm de largeur (figure 10). L'attaque chimique est effectuée dans une solution de KOH 10% + 5% IPA à 55°C pendant 1 min.

Comparées aux lignes déposées précédemment, on peut remarquer que les structures écrites avec une faible dose d'électrons ($0,5 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ne sont pas affectées par les conditions de gravure chimique. Cet effet peut être expliqué par la dimension du pas utilisé pour l'écriture électronique (step size) de 4,6 nm, étant plus petite que la taille de la zone exposée (100 nm

environ selon la largeur des raies observées dans la figure 7). Le recouvrement des endroits exposés dans le cas des gabarits rectangulaires donne alors des dépôts de carbone épais.

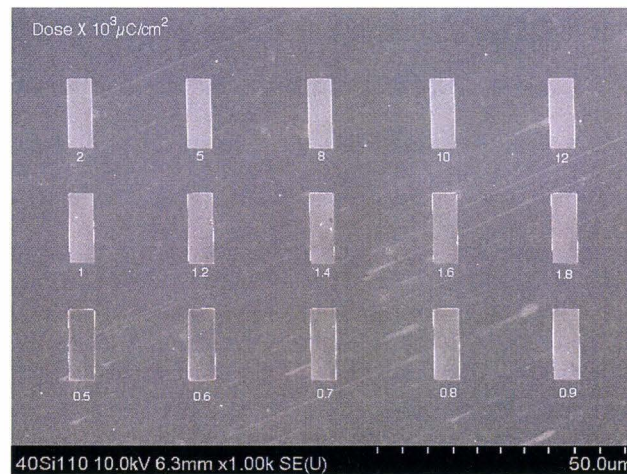


Figure 10 : Image MEB de quinze dépôts de carbone en forme de rectangle (après gravure chimique dans une solution de KOH 10% + IPA 5%, 55°C, 1 minute) avec une variation de la dose d'exposition entre $0,5 \times 10^3$ et $12 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur une surface de silicium orienté (110).

Cette faible dose a été appliquée ensuite pour fabriquer des microstructures tridimensionnelles de silicium (figure 11). Pour cela nous avons effectué une attaque chimique dans une solution de KOH 10% et IPA 5% à une température de 90°C pendant une minute. Dans ces conditions, la vitesse de gravure est approximativement de l'ordre de $0,8 \mu\text{m}/\text{min}$, menant à des flancs droits dus à une vitesse de gravure plus importante des plans (110) par rapport aux deux autres plans (100) et (111).

Ce résultats démontre que ce procédé peut être exploité pour préparer des tranches rectangulaires à des distances considérables et constitue, par conséquent, une alternative pour la micro fabrication du silicium.

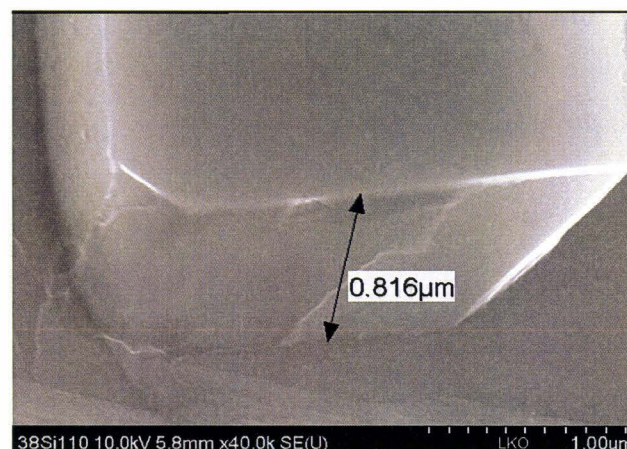


Figure 11 : Image MEB exhibant un flanc droit obtenu après une gravure sélective dans KOH 10% mélangé à 5% d'IPA à 90°C pendant 1 minute d'une surface de Si (110) sur laquelle nous avons déposé des rectangles en carbone avec une faible dose ($0,5 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

I.8. Expériences avec le faisceau d'ions et la gravure dans le TMAH

Après validation de la gravure anisotropique dans des solutions alcalines et l'effet de masquage induit par dépôt de carbone amorphe ainsi que la possibilité de fabriquer des flancs droits, nous allons voir dans cette section, comment des nanostructures 1 et 3 D à base de silicium peuvent être produites en mariant l'écriture ionique et la dissolution anisotropique. Tous les substrats utilisés dans ces expériences sont des substrats de silicium orientés (100) de résistivité de 5-10 Ω .cm. Ils ont subi un nettoyage classique (acétone, alcool IPA, EDI), respectivement, pendant 5 min pour chaque étape sous ultrasons suivis d'un nettoyage dans une solution "piranha" (mélange H_2O_2/H_2SO_4 , 1/3 en volume) pendant 20 min à 80°C. Une étape dans le HF est indispensable pour enlever la couche d'oxyde natif pour permettre la gravure anisotropique du silicium après écriture. L'oxyde de silicium se dissout dans des solutions de KOH très lentement.

I.8.1. Implantation par faisceau d'ions focalisé

Paramètres d'implantation :

➤ **Tension d'accélération**

La tension d'accélération est estimée en kilovolts. Nous avons travaillé dans une gamme de tensions allant de 10 keV jusqu'à 30 keV. Cet incrément de tension est nécessaire pour connaître la profondeur de l'implantation.

➤ **Intensité du faisceau**

L'intensité du faisceau est estimée en picoAmpère (pA). Le contrôle de l'intensité est aussi important car une forte intensité va provoquer une gravure de la surface tandis qu'une intensité relativement faible permettra d'implanter (jusqu'à 30 nm sous la surface dégagée) ou de déposer de la matière sur la surface.

➤ **Temps d'implantation**

Le temps d'implantation a une influence directe sur la dose, c'est-à-dire même si on travaille à des temps courts, on ne peut pas éviter la gravure par les ions. Il est important de rappeler que quelque soit l'intensité du faisceau du FIB, elle reste toujours très grande par rapport à un « implanteur » ionique. Les temps utilisés sont compris entre 10 et 60 secondes.

➤ **Le temps de passage par point (dwell time)**

Le temps de passage par point va déterminer si on travaille dans des conditions de gravure ou d'implantation. Si on veut minimiser la gravure, il faut que le passage du faisceau par le même point soit le plus court possible et éviter de repasser plusieurs fois par le même point. Les temps de passage par point ont été choisis en fonction des formes implantées (traits, points, ronds, carrés...) et sont mesurés en microsecondes.

➤ **La distance entre les points (overlap)**

L'overlap correspond à la distance entre deux points implantés par le faisceau d'ions, sachant que l'écriture FIB consiste à faire une succession de points. Par exemple, les structures implantées avec un overlap de 50% sont plus rigides que les structures écrites à 100%. Pour avoir des lignes étroites un overlap moins important est préférable. Les différentes configurations d'overlap sont représentées sur la figure 12. Pour un overlap de 50%, les deux points se recouvrent à moitié ; un overlap de 0%, les deux points se touchent, et un overlap de -100% il y a une distance d'un diamètre entre les deux points (figure 12) :

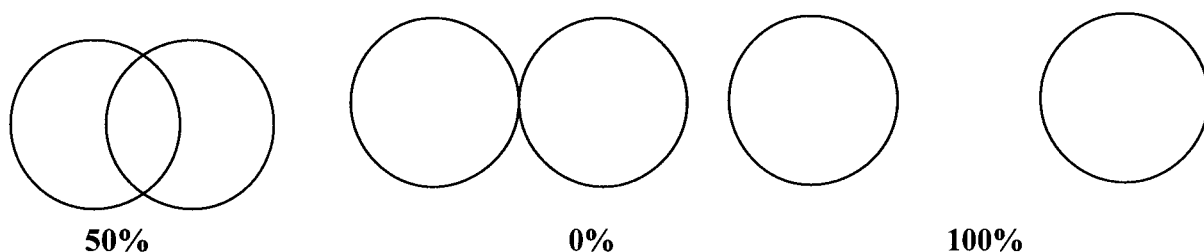


Figure 12 : Les différents overlap

➤ **La gravure chimique**

Contrairement aux expériences précédentes (masquage par dépôts de carbone amorphe) avec les électrons où la gravure a été réalisée dans une solution de potasse, l'attaque chimique est effectuée dans des solutions de TMAH pour les expériences avec le faisceau d'ions. Les deux solutions (KOH/IPA et TMAH) sont étudiées mais nous avons opté pour une solution TMAH 25% car elle donne une faible rugosité de surface à 80°C.

I.8.2. Résultats et discussions

L'utilisation du FIB nous a permis de préparer des nanostructures de formes variables : grilles, fils, ronds, etc... Ici, on va juste exposer quelques exemples. Les autres formes seront rassemblées dans l'annexe 1. La figure 13a montre des structures réalisées avec une écriture FIB à 30 pA pendant 30 s, un overlap de 50% et une tension d'accélération de 30kV. Dans ces conditions, nous avons constaté que la gravure n'est pas profonde. La figure 13 b correspond à l'image MEB du même échantillon après immersion dans une solution de TMAH 25% à 80°C pendant 20 s. L'effet du masquage causé par les ions Ga^+ implantés sur la gravure est bien apparent. D'après la figure, on remarque que la dissolution a lieu verticalement pour former des structures à deux dimensions.

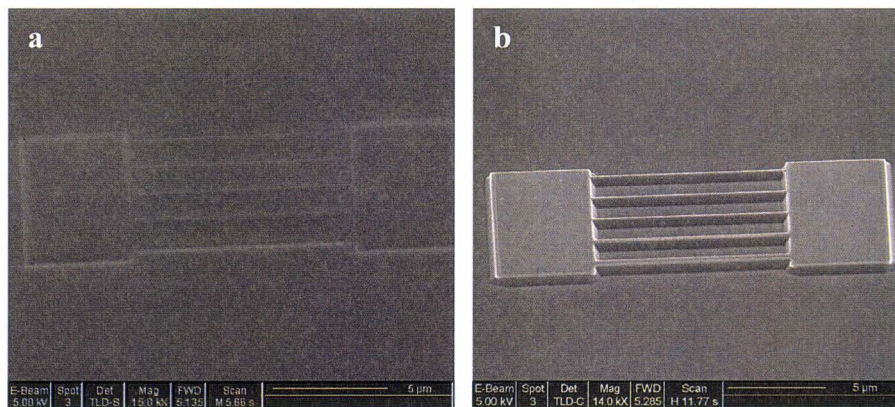


Figure 13 : Un réseau de ligne entre deux blocs avant (a) et après gravure dans une solution aqueuse de TMAH 25% à 80°C pendant 20 s (b).

Les figures 14a et b montrent d'autres formes réalisées dans les mêmes conditions d'écriture FIB et gravure anisotropique. Un ensemble de ronds centrés et des lignes croisées formant une cible.

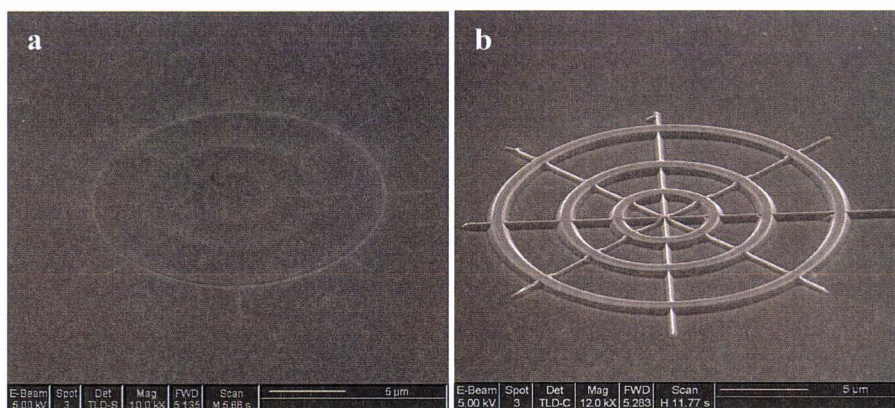


Figure 14 : Des ronds et des lignes croisées (cible) avant (a) et après gravure dans une solution aqueuse de TMAH 25% à 80°C pendant 20 s (b).

D'après ces images, il est clair que les flancs obtenus ne sont pas triangulaires mais suivent les contours des régions implantées. Cependant, le temps de gravure est relativement court ainsi que les profondeurs achevées. Il devient alors difficile, dans ces conditions, de conclure sur l'influence de l'orientation du cristal de silicium sur la dissolution anisotrope.

Pour rendre compte de l'influence des ions et de l'orientation du cristal de silicium utilisé sur la gravure chimique dans le TMAH, nous avons examiné l'effet du temps de gravure sur les formes finales obtenues. La figure 15 montre les mêmes structures de la figure 13 et 14 mais cette fois-ci avec un temps de gravure plus d'une minute dans le TMAH 25% à 80°C.

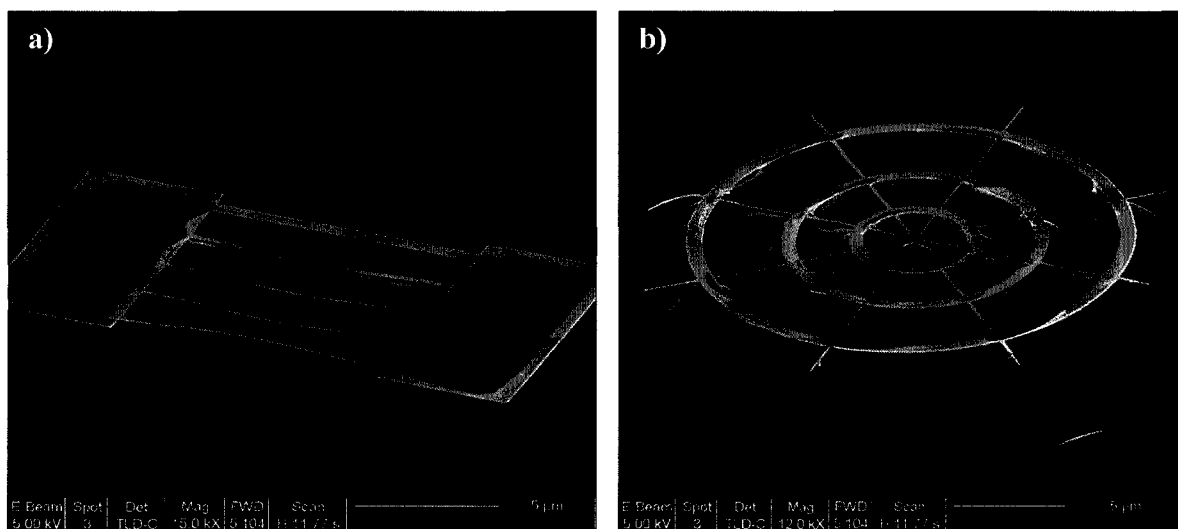


Figure 15 : Un réseau de ligne entre deux blocs (a) et des ronds et des lignes croisées (cible) (b) après gravure dans TMAH 25% à 80°C pendant 1 minute.

On remarque d'après les figures que pour les zones d'écriture FIB plus larges, l'effet de sous gravure n'est pas observé. Par contre pour les lignes et les structures plus fines, la gravure a lieu en dessous des lignes produisant ainsi des nanostructures suspendues.

Un résultat important parce que avec cette méthode nous avons pu fabriquer des nanofils bien détaché de la surface et même connecter entre deux électrodes.

Ce qui veut dire que l'effet des ions sur le retardement de la gravure anisotrope est presque similaire à celui observer avec l'électron et la potasse comme graveur chimique.

La synthèse de nanostructures basée sur la combinaison du FIB et de la dissolution anisotrope du silicium dans des solutions d'hydrazine a été étudiée par le groupe du

Professeur Iwao Ohdomari de l'Université Waseda, Japon [17]. Ce groupe a mis en évidence, pour la première fois, l'effet retardateur des ions sur la dissolution anisotropique du silicium. Cependant, leur méthode se limite seulement à la synthèse de nanopyramides sans pouvoir libérer des nanostructures résultantes du substrat parent.

Les avantages majeurs de la technique que nous avons développée est le contrôle sur les dimensions mais surtout la possibilité d'assembler divers objets de façon précise et reproductible sur un substrat. Les temps d'écriture sont rapides et la technique peut être facilement exploitée à grande échelle en utilisant l'implantation ionique.

Sur la figure 16 sont représentés quelques exemples de structures que nous avons préparé par cette technique. Ces quelques exemples montrent clairement le contrôle parfait qui peut être atteint par l'utilisation du FIB couplée à la dissolution anisotropique dans le TMAH. Une grande variété de formes et de dimensions est réalisable sans aucune limitation.

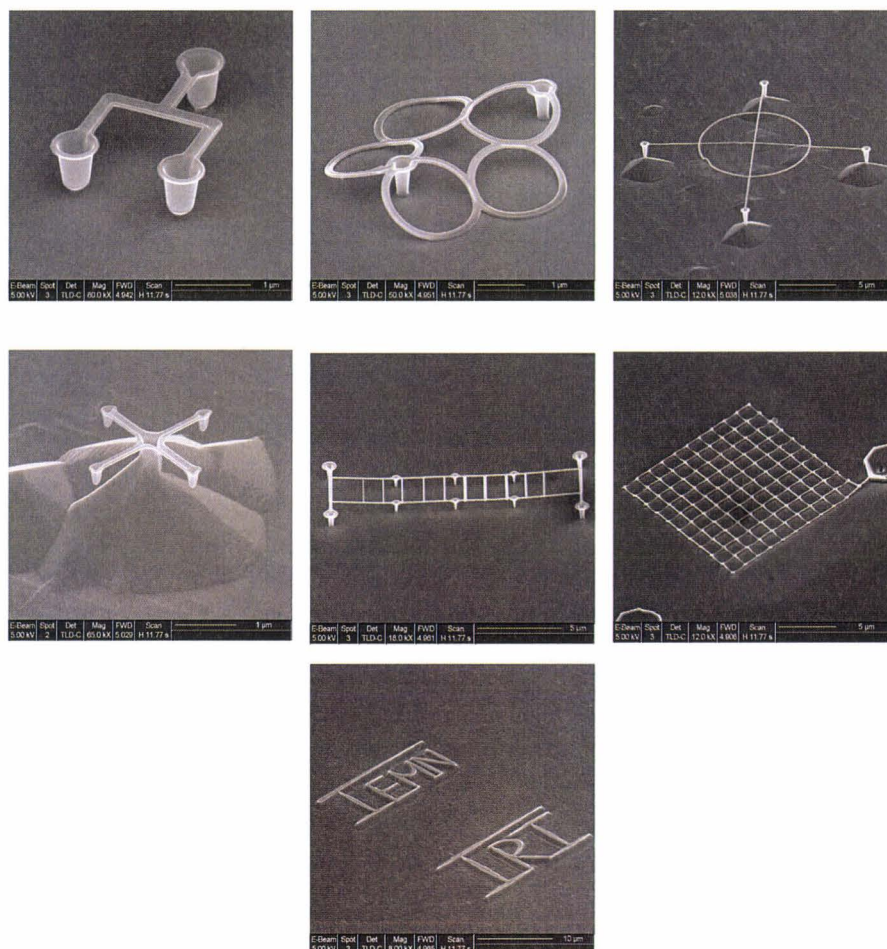


Figure 16 : Les différentes structures obtenues par la technique du FIB couplée à la dissolution chimique dans le TMAH.

I.8.3. Caractérisations des structures obtenues

Les structures obtenues sont caractérisées par différentes techniques pour évaluer leurs propriétés microstructurales ainsi que leur composition chimique. Les images MEB et STEM d'un cône préparé (des structures réalisées avec une écriture FIB à 30 pA pendant 30 s, un overlap de 50% et une tension d'accélération de 30kV, gravure d'une minute dans le TMAH 25% pendant 1 minute) sont représentées sur la figure 17.

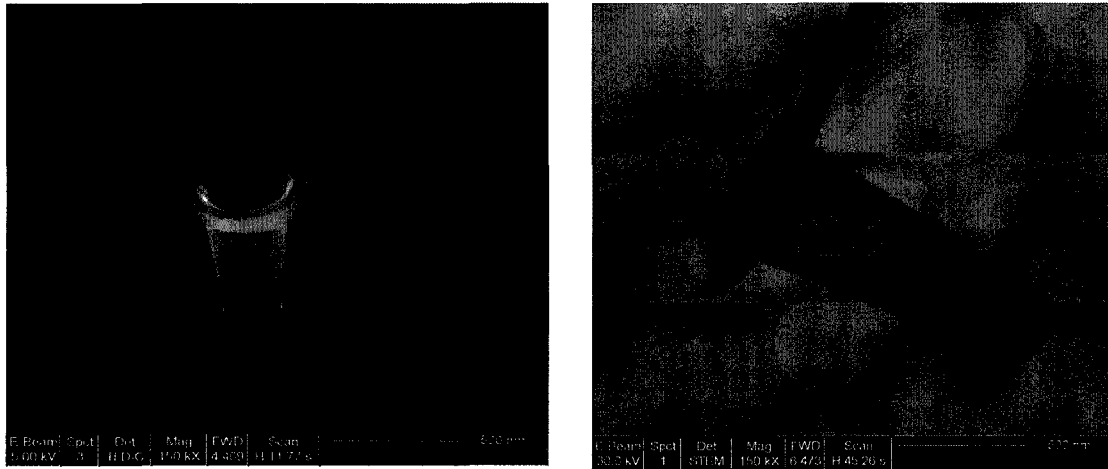


Figure 17 : Images MEB (a) et STEM (b) d'un cône préparé par la technique FIB/dissolution anisotropique.

L'image STEM permet de mettre en évidence le caractère amorphe des nanostructures obtenues par combinaison des ions et de la dissolution dans des solutions alcalines. Le caractère amorphe des structures est confirmé par le cliché de diffraction aux rayons X (**Figure 18b**). L'analyse quantitative par EDX montre que les nanostructures sont formées essentiellement de silicium et de gallium. Le pourcentage des deux éléments est estimé à 95% de silicium et 5% de gallium (**Figure 18a**). La présence de gallium dans ces nanostructures est due à l'implantation des ions "gallium" pendant l'écriture au FIB. Quant au caractère amorphe des nanostructures résultantes, il est associé au désordre créé par l'implantation des ions gallium, qui en pénétrant dans le substrat provoquent un déplacement des atomes créant ainsi des défauts.

Bien que les structures obtenues ne soient pas cristallines, nous allons voir plus loin que l'on peut les recristalliser par voie thermique. De plus, les petites entités de gallium ont été exploitées comme catalyseur pour réaliser la croissance de nanofils silicium par la technique vapeur liquide solide.

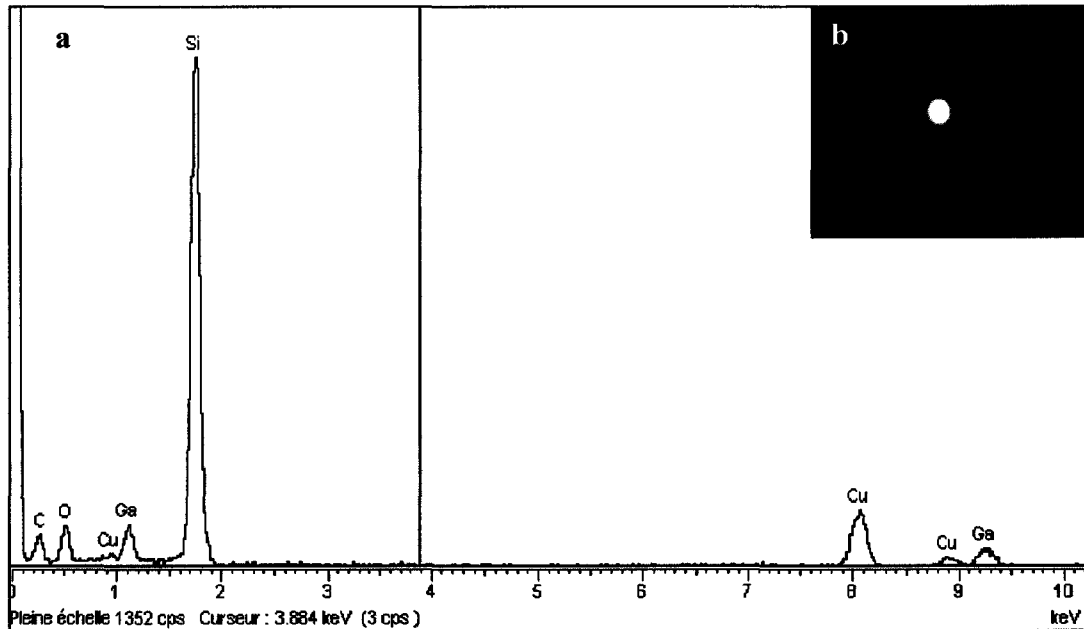
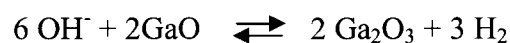
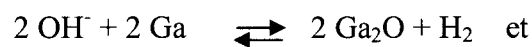


Figure 18 : Spectre EDX (a) et cliché de diffraction X (b) des nanostructures obtenues après dissolution anisotropique.

Le spectre EDX montre aussi la présence des traces de carbone et de cuivre. Les pics de Cu et de C proviennent de la grille en cuivre et de la membrane en carbone sur laquelle sont déposées ces nanostructures. Les traces de carbone peuvent aussi résulter des contaminations qui peuvent se déposer durant l'implantation des ions gallium.

On note aussi la présence des traces d'oxygène, résultant de la couche d'oxyde de silicium formée après exposition des nanostructures à l'air ou de l'oxydation du gallium durant la dissolution chimique. Il semblerait que la formation de cette couche d'oxyde de gallium joue un rôle important dans le retardement de la vitesse de dissolution anisotropique des structures de silicium amorphes dopé au gallium [18]. Les séquences réactionnelles de l'oxydation du gallium dans les solutions alcalines sont comme suit :



Bien que le Ga_2O_3 soit insoluble dans l'eau, il est partiellement soluble dans des solutions alcalines [19]. Evidemment, on ne peut pas exclure totalement l'attribution du retardement de la dissolution à tout mécanisme électronique mettant en jeu la présence d'une forte concentration en trous dans le silicium amorphe. La forte concentration en trous peut

s'expliquer par la présence de défauts qui agissent comme accepteurs dans la couche amorphe. Ces accepteurs peuvent capturer des électrons qui sont essentiels pour la dissolution du silicium durant la gravure dans des solution alcalines [20].

I.8.4. Recristallisation des nanostructures

Nous avons vu à l'issue des expériences précédentes que les nanostructures obtenues sont composées essentiellement de silicium amorphe. Dans cette partie de mon travail, je vais décrire les conditions expérimentales mises en œuvre pour recristalliser les nanostructures amorphes par recuit thermique rapide (RTA).

Le recuit thermique rapide (RTA) est effectué dans un four de recuit rapide dont les conditions peuvent varier dans un large domaine. Il dispose de :

- ✓ 3 types de suscepteurs
- ✓ Deux gaz vecteurs (N_2 et N_2-H_2) ou le vide
- ✓ Deux systèmes de mesures de températures (thermocouple et pyromètre optique)
- ✓ Une large gamme de températures de $100^\circ C$ à $1150^\circ C$

Le recuit a été effectué à $700^\circ C$ pendant 1 minute. La figure 19 montre une grille de silicium après recuit. A l'inverse de la forme initiale, on observe une augmentation de la porosité de la structure après un recuit rapide à $700^\circ C$. Ceci peut être dû à l'exclusion ou à la diffusion des particules de gallium implantées dans la structure initiale.



Figure 19 : Image MEB (vue dessus) d'une structure en forme d'échelle après un recuit à $700^\circ C$ pendant une minute.

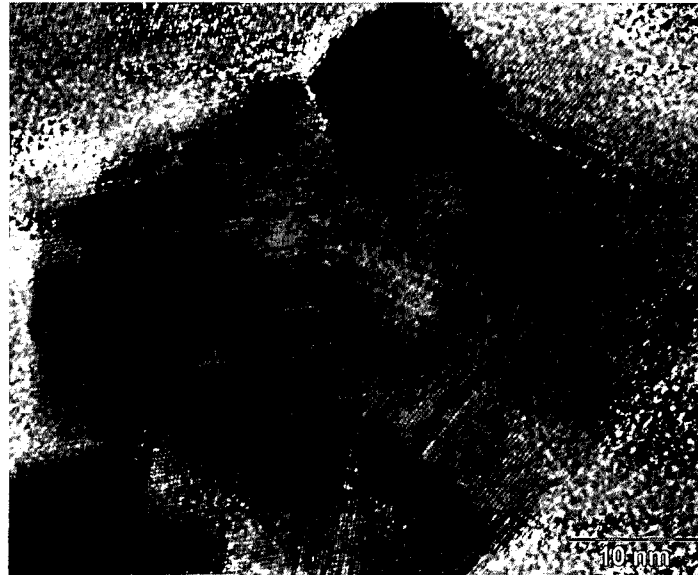


Figure 20 : Image TEM d'une partie de la nanostructure après recuit à 700°C pendant 1 min.

Cependant, on observe que les nanostructures ont bien résisté à la haute température. Une réorganisation (cristallisation) du réseau cristallin est bien évidente dans l'image TEM (figure 20). Ceci indique clairement la diffusion des ions gallium de la structure pendant le recuit thermique à haute température. Ces résultats sont corroborés par les analyses EDX et la diffraction aux rayons X effectuées sur les structures recristallisées (Figure 21). Le cliché de diffraction (Figure 21 b) montre clairement la nature cristalline des nanostructure obtenues après recuit.

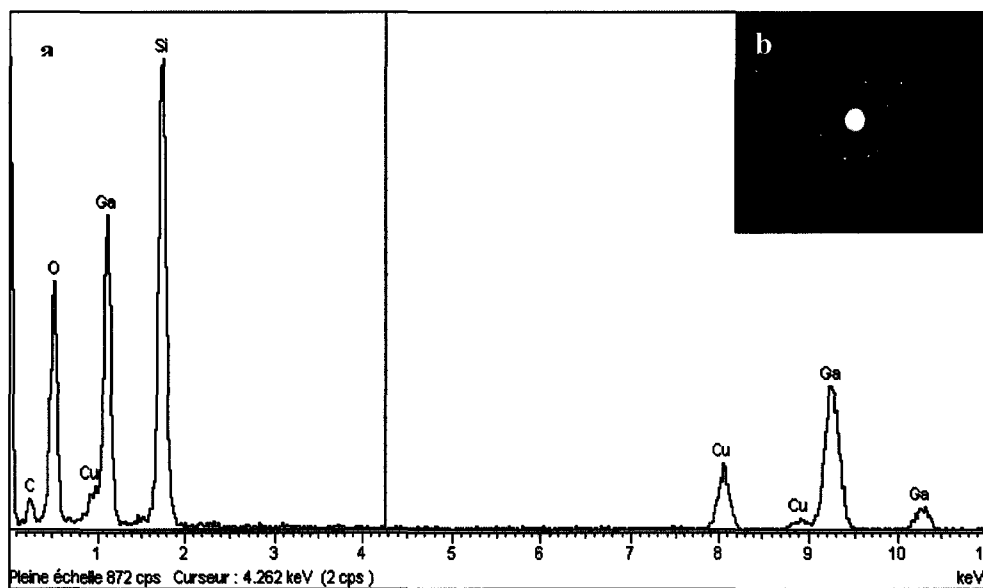


Figure 21 : Spectre EDX (a) et cliché de diffraction X (b) des nanostructures obtenues après un recuit à 700°C pendant une minute.

En comparant les spectres EDX avant et après recuit, on remarque que les signaux relatifs au gallium et à l'oxygène ont augmenté considérablement alors que les pics du carbone et du cuivre restent inchangés. L'augmentation du pic du gallium n'est pas due à un apport extérieur en gallium mais à une diffusion vers la surface des ions implantés dans la structure. Le gallium a un point de fusion relativement bas (autour de 30°C). Il peut alors facilement diffuser par chauffage à haute température. Cette hypothèse est vérifiée par microscopie électronique à transmission (Figure 22). L'image d'une surface après recuit à 700°C pendant 1 min montre bien l'existence d'une boule noire de gallium ou d'oxyde de gallium à la surface.

L'augmentation de la quantité d'oxygène après recuit peut avoir deux origines : a) formation d'oxyde de gallium pendant le recuit ou b) oxydation partielle de la surface de silicium. A ce stade on ne peut pas exclure l'une ou l'autre des deux réactions.

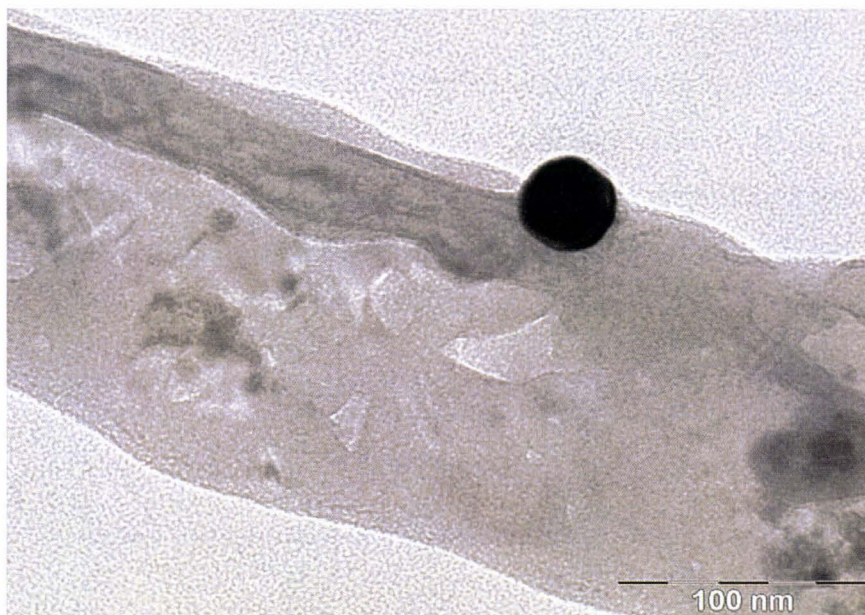


Figure 22 : Image TEM d'une partie de la structure obtenue après recuit montrant une boule de gallium en noir.

Ces résultats préliminaires sont très encourageants car ils ouvrent un champ d'investigation nouveau concernant la préparation de nanostructures cristallines de formes contrôlées avec des applications potentielles dans les domaines de la nanoélectronique et de la nanophotonique.

I.9. Croissance de nanofils silicium catalysée par le gallium

L'effet catalytique du gallium dans la croissance des nanofils silicium a été démontré dans la littérature [21]. A l'inverse des autres catalyseurs, le gallium permet de réaliser des croissances à des températures relativement basses.

Nous avons exploité cette propriété pour préparer des nanofils de silicium sur les structures obtenues par combinaison de l'implantation ionique au FIB et la dissolution anisotropique dans le TMAH.

I.9.1. Le gallium

Elément métallique de symbole Ga et de numéro atomique 31. Il appartient au groupe 13 ou (IIa) de la classification périodique. Parmi tous les éléments, il a la propriété de rester à l'état liquide dans le plus large domaine de température (jusqu'à près de 2000°C). Le Gallium est un solide blanc bleuâtre et argenté à l'état liquide. Comme l'eau, il se dilate lors de sa solidification (il est proche chimiquement de l'aluminium). Il a une densité de 5,9 et une masse atomique de 69,72.

Le diagramme de phase correspondant au mélange Ga/Si est représenté sur la figure 23. Le gallium forme un eutectique avec une petite quantité de silicium ($5 \times 10^{-8} \%$) à 29,8°C. Et il reste à l'état liquide dans une large gamme de température et de composition [22]. D'après ce diagramme de phase, la solubilité du mélange Ga/Si est proche du point eutectique et par conséquent, la précipitation du silicium de l'alliage Ga/Si est possible à une température inférieure à 100°C.

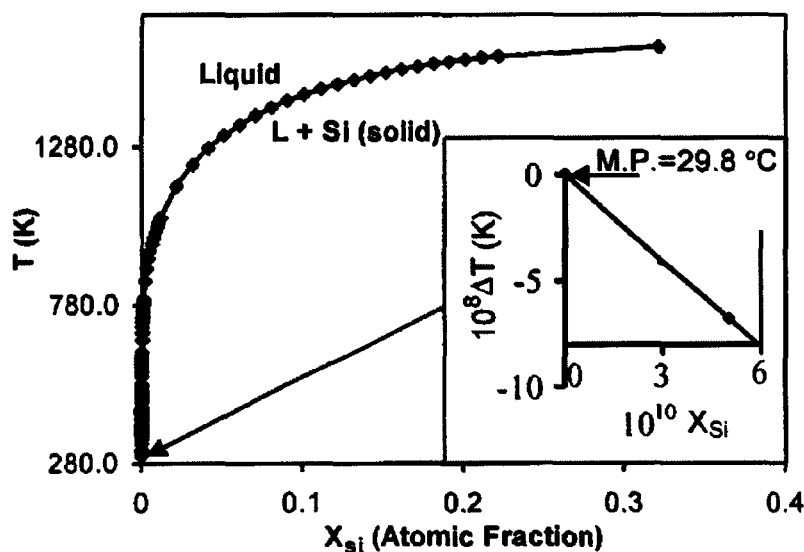


Figure 23 : Diagramme de phase du mélange Ga/Si. ΔT représente la différence entre le point de fusion du gallium et la température du point eutectique. Le point eutectique est approximativement 7×10^{-8} K plus bas que le point de fusion du Ga métallique [22].

IV.6.b. Croissance des nanofils de silicium

Pour croître des nanofils de silicium en utilisant le gallium comme catalyseur, nous avons, dans un premier temps, implanté des ions gallium par le FIB et effectué la croissance directement sur ces structures (sans aucune attaque chimique au TMAH). La figure 24 montre une image MEB de la surface obtenue après introduction dans un four LPCVD en présence du silane à une température de 500°C, une pression de 400 mTorr et un temps de réaction de 10 min. Il n'y a aucune croissance apparente de nanofils sur la surface. Par contre, on observe un gonflement de la surface aux endroits implantés dû vraisemblablement à la diffusion des ions de gallium à la surface. Il est important de noter la présence de points blancs sur la surface correspondant à la formation de l'alliage Ga/Si. Le prolongement du temps de réaction à 60 minutes à la même température de 500°C a conduit, en effet, à la formation de nanofils sur la surface avec un faible rendement.. Ce résultat montre qu'un temps de réaction de 10 minutes n'est pas suffisant pour que la précipitation du silicium ait lieu.

La densité de nanofils sur la surface n'est pas très élevée et les nanofils ont tendance à pousser dans toutes les directions. Les caractérisations structurales de ces nanofils nous permettront d'évaluer leur composition et leur cristallinité.

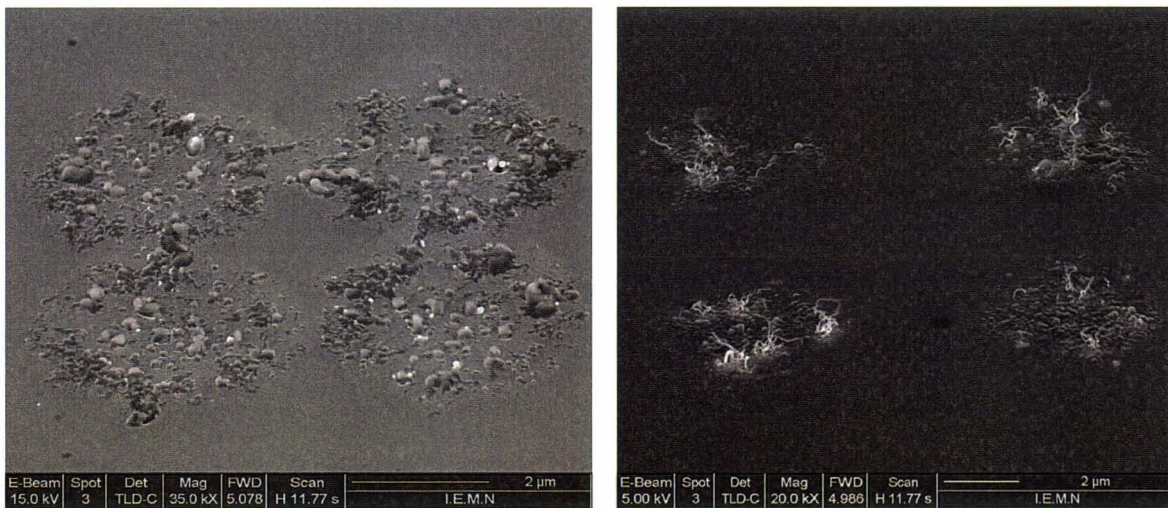


Figure 24 : Image MEB d'une surface implantée au FIB sans attaque chimique dans le TMAH après exposition au silane à 500°C (pression : 400 mtorr et débit : 80 sccm) pendant 10 min.

Dans un deuxième temps, nous avons entrepris la croissance de nanofils de silicium par la technique VLS sur des nanostructures obtenues par combinaison de l'implantation ionique au FIB et la dissolution chimique dans le TMAH. Nous avons opéré dans les mêmes conditions de croissance (temps de réaction : 1 heure). La figure 25 montre quelques

exemples de nanofils de silicium crus à 500°C pendant 1 heure. Après une heure de croissance les nanofils obtenus sont longs environs 50µm et avec des diamètres relativement petits. Le diamètre des nanofils dépend de la sursaturation du silicium dans le mélange liquide Si/Ga, qui va contrôler la vitesse de cristallisation et la distribution du diamètre. Cependant, la sursaturation dans le liquide gallium dépend de différents paramètres tels que la température du substrat, la composition de la phase gazeuse et la cinétique du plasma. Ces facteurs permettent de contrôler la taille ainsi que la distribution de la taille des nanofils et éliminent les problèmes liés à la création de petites gouttelettes [21].

Selon la théorie classique de nucléation :

$$d_c = \frac{4\Omega\alpha}{RT\ln(C/C_\infty)}$$

Où, d_c , Ω , α , C , C_∞ représentent le diamètre critique du noyau, le volume molaire, l'énergie de surface libre, la concentration du silicium dans l'alliage liquide et la concentration à l'équilibre, respectivement. La taille du noyau lors de la cristallisation du silicium à partir d'un mélange liquide Ga/Si tend à être dans la gamme des nanomètres [23].

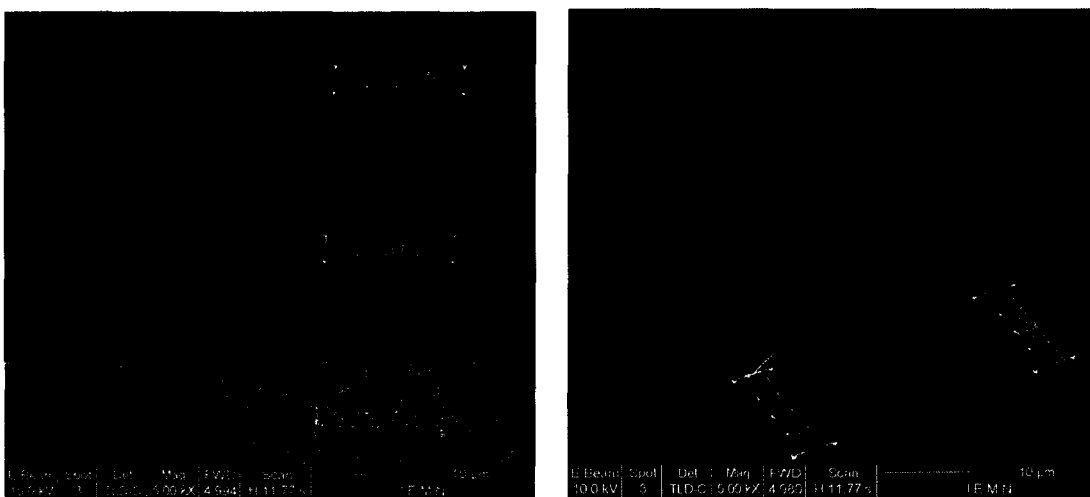


Figure 23 : Images MEB de nanofils de silicium crus par la technique VLS en utilisant le gallium comme catalyseur.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le carbone déposé par un faisceau d'électrons peut efficacement bloquer la dissolution chimique. L'irradiation par un faisceau d'électrons permet la décomposition des hydrocarbures résiduels présents dans le microscope électronique. La vitesse de croissance de ces dépôts par faisceau d'électrons dépend beaucoup des conditions d'écriture électronique et particulièrement de la tension d'accélération et de la densité de courant. Les dépôts induits par faisceau d'électrons sont composés principalement de liaisons de carbone de type sp^2 et sp^3 . Cette composition chimique confère au dépôt de carbone une très grande résistivité électrique et une bonne stabilité chimique dans des solutions alcalines. Cette technique de masquage ouvre une nouvelle perspective pour l'électrodéposition sélective et localisée d'une large gamme de métaux, et pour une structuration nanométrique des surfaces semi-conductrices avec une haute définition.

Nous avons également décrit la technique d'implantation ionique au FIB (Faisceau d'Ions Focalisé) combinée à la dissolution anisotrope dans des solutions alcalines pour définir et structurer les surfaces de silicium. La technique repose sur l'effet de retardement causé par les ions implantés sur la dissolution humide du silicium cristallin. Dans cette configuration, les régions bombardées par les ions résistent à l'attaque par des solutions de dissolution telles que KOH ou TMAH. Nous avons démontré la flexibilité de cette méthode et la possibilité de préparer des structures simples et plus exotiques.

Les structures obtenues par cette méthode sont principalement amorphes et contiennent essentiellement du silicium et une faible concentration de gallium (autour de 5% en concentration). Ces nanostructures peuvent être recristallisées par recuit thermique.

Finalement, les traces de gallium dans les nanostructures ont été exploitées comme catalyseurs pour la croissance de nanofils de silicium par la technique VLS.

Références

- [1]. N.Miura, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. Appl. Phys.*, 36, 1275 (1997)
- [2]. P.C. Hoyle, J.R.A. Cleaver, and H. Ahmed, *Appl.Phys Lett.*, 64, 1448, (1994).
- [3]. R.R. Kuntz and T. M Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5, 427 (1986)
- [4]. These de Thierry djenizzian, Erlangen, Allemagne (2002)
- [5]. Meishoku Masahara, Yongxun Liu, Shinichi Hosokawa, Takashi Matsukawa, Kenichi Ishii, Hisao Tanoue, Kunihiro Sakamoto, Toshihiro Sekigawa, Hiromi Yamauchi, Seigo Kanemaru, and Eiichi Suzuki, *IEEE Trans. Electron Device* 51 (12) 2078-2085. (2004)
- [6]. K. E. Bean, "Anisotropic etching of silicon," *IEEE Trans. Electron Devices* vol. ED-25, pp. 1178–1185, Oct. (1978).
- [7]. M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*. Boca Raton, FL: CRC Press, (1997).
- [8]. Seidel H The mechanism of Anisotropic Silicon Etching and its Relevance for Micromachining, in Proceedings Transducers' 87, Rec. 4th Int. Conf. *Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 120-125 (1987)
- [9]. Oliver Powell, H Barry Harrison, *J. Micromech. Microeng.* 11 217–220 (2001)
- [10]. Seidel H, Cspregi L, Heuberger A and Baumgartel H *J. Electrochem. Soc.* 137 3626 (1990)
- [11]. S A Campbell, K Cooper, L Dixon, R Earwaker, S N Port, D J Schiffrin, *J. Micromech. Microeng.* 5 209-218 (1995).
- [12]. Campbell S A, Schiffrin D J and Tufton P J *J. Electroanal. Chem.* 343 2 1 I (1993)
- [13]. Miura N, Ishii H, Shirakashi J, Yamada A and Konagai M *Appl. Surf. Sci.* 114 269 (1997)
- [14]. Sieber I, Hildebrand H, Djenizian T and Schmuki P *Electrochem. Solid State Lett.* 6 C1 (2003)
- [15]. Djenizian T, Santinacci L and Schmuki P *Appl. Phys. Lett.* 78 2840 (2001)

- [16]. Djenizian T and Schmuki P *J. of Electroceram.* 16 9 (2006)
- [17]. Meishoku Koh, Souichi Sawara, Tomomi Goto, Yoshinori Ando, Takahiro Shinada et Iwao Ohdomari *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.39 2186-2188 (2000)
- [18] B.Shmidt, S.Oswald, and L. Bischoff, *J. Electrochem. Soc* 152, 11, G875 (2005)
- [19]. J. d'Ans and E. Lax, *Physikalisch-chemische Daten/Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [20]. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, *J. Electrochem. Soc*, 137, 3613, (1990).
- [21]. Sunkara MK, Sharma S, Miranda R, Lian G, Dickey EC. *Appl. Phys. Lett*, 79, 1546–8. (2001)
- [22]. C. D. Thurmond and M. Kowalchik, *Bell Syst. Tech. J.* 39, 169 (1960).
- [23]. W. A. Tiller, *The Science of Crystallization: Microscopic Interfacial Phenomena* (Cambridge University Press, New York,), p. 346. (1991)

Conclusion générale

Le travail de thèse qui m'a été confié a pour but d'élaborer et de caractériser des nanofils de silicium et leurs applications dans des dispositifs de détection directe d'interactions biomoléculaires.

Dans un premier chapitre, j'ai exposé les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation des nanofils de silicium ainsi que leurs applications. Différentes techniques de croissance sont décrites dans la littérature. Les modes de croissance vapeur-liquide-solide (VLS) et solide-liquide-liquide (SLS) sont les plus communs car ces deux techniques permettent de préparer une grande quantité de nanofils et sont compatibles avec la technologie de la microélectronique. La technique VLS a pris une partie considérable dans ce chapitre car c'est la méthode la plus répandue et la plus utilisée pour préparer des nanofils cristallins avec un grand rendement. La technique SLS bien que comparable à la méthode VLS, elle requiert des températures plus élevées (1100°C).

Ensuite, j'ai décrit les différentes techniques de caractérisation de ces nanostructures ainsi que leurs différentes propriétés. J'ai également montré qu'il est possible de contrôler l'orientation, la position et l'alignement de ces nanofils en utilisant un champ électrique ou la microfluidique.

Enfin, j'ai donné quelques exemples d'applications des nanofils semi-conducteurs en électronique (transistors à effet de champs, diodes et interconnexions) ainsi que dans le domaine de la détection des espèces chimiques et biologiques.

Dans le deuxième chapitre, j'ai exposé nos résultats concernant la croissance des nanofils de silicium par la technique VLS et justifié le choix d'or comme catalyseur. Plusieurs méthodes de préparation de surfaces et de dépôts d'or ont été étudiées, allant d'un dépôt arbitraire de nanoparticules d'or jusqu'à un dépôt localisé en utilisant la lithographie, en passant par des méthodes de fonctionnalisation chimique des surfaces ou de démouillage d'un film d'or continu. La croissance des nanofils a été effectuée dans un four CVD utilisant le silane SiH_4 comme gaz réactif ou source de silicium. La réaction entre le catalyseur (Au) et le silicium généré par la décomposition de SiH_4 conduit à la formation de nanofils cristallins terminés au bout par une particule d'or (conforme au mécanisme de croissance VLS). Nous avons ensuite développé le rôle du catalyseur sur la taille et la position des nanofils pendant la croissance. Les effets de la température, du temps et de l'orientation cristalline des substrats sur la croissance ont été aussi discutés. Un dépôt localisé de nanoparticules d'or par

Conclusion générale

lithographie (optique ou électronique) permet une croissance localisée de nanofils de façon reproductible.

La technique SLS a été aussi exploitée pour la préparation de nanofils d'oxyde de silicium amorphes.

Les structures obtenues sont caractérisées par différentes techniques : MEB, MET, EDX,...

Dans le chapitre trois, les propriétés optiques des nanofils de silicium cristallins et d'oxyde de silicium amorphes ont été étudiées dans les détails. On a trouvé que les nanofils de silicium préparés par la technique VLS sont faiblement photoluminescents avec un maximum d'émission centré à 680 nm. Etant donné le diamètre de ces nanofils (> 20 nm), la PL observée ne peut pas provenir des effets de confinement quantique dans ces nanostructures mais résulte des défauts à l'interface entre le cœur cristallin des nanofils et la gangue d'oxyde qui les entoure. La transition directe-indirecte dans le gap ne peut pas se produire dans nos échantillons. Ceci entraîne une force de transition optique relativement petite et par conséquent, une faible photoluminescence. Pour remédier au faible rendement quantique obtenu, un traitement par recuit de vapeur d'eau à haute pression (HWA) a été effectué sur ces nanofils. Ce traitement a eu comme conséquence une forte amélioration de l'intensité de la photoluminescence. Il conduit à une meilleure passivation chimique des nanofils en formant une couche d'oxyde autour des fils de très bonne qualité.

Les nanofils synthétisés par la technique SLS ont montré une PL dans le bleu. L'intensité de la PL n'est pas homogène sur toute la surface. Un traitement HWA n'a pas amélioré l'intensité de la PL mais a permis d'avoir une intensité homogène sur toute la surface.

Une deuxième technique de fabrication de nanofils a été abordée dans le chapitre 4. Elle consiste à graver chimiquement un substrat qui a été préalablement structuré par une lithographie directe, c'est-à-dire sans passer par une étape de résinage. La technique est basée sur l'exploitation des propriétés de masquage des dépôts de carbone amorphes sur la dissolution anisotropique du silicium. Les dépôts de carbone sont obtenus par décomposition des hydrocarbures résiduels par un faisceau d'électrons. La vitesse de croissance du dépôt dépend des conditions d'écriture électronique, spécialement la tension d'accélération et la densité de courant. Les dépôts induits par faisceau d'électrons contiennent principalement du carbone sp^2 et sp^3 . Cette composition leur confère une très grande résistivité électrique et une bonne stabilité chimique dans des solutions alcalines (KOH, TMAH,...). Cette technique de

Conclusion générale

masquage permet de réaliser l'électrodéposition sélective d'une large gamme de métaux ainsi qu'une structuration nanométrique des surfaces semi-conductrices avec une haute définition.

Finalement, l'implantation ionique au FIB (Faisceau d'Ions Focalisé) a été combinée à la dissolution anisotrope dans des solutions alcalines pour définir et structurer des surfaces de silicium. La technique repose sur l'effet de retardement causé par des ions implantés sur la dissolution humide du silicium cristallin. Dans cette configuration, les régions bombardées par les ions résistent à l'attaque par des solutions de dissolution telles que KOH ou TMAH. Nous avons démontré la flexibilité de cette méthode pour préparer des structures simples et complexes. Les structures obtenues sont amorphes et composées principalement de silicium et de traces de gallium. Un recuit à haute température permet de les recristalliser. Des résultats préliminaires sur l'utilisation de ces traces de gallium pour catalyser la croissance de nanofils par la technique VLS sont très encourageants.

Perspectives

Des perspectives sont ouvertes concernant la préparation de nanofils de silicium de tailles inférieures à 5 nm. Pour cela il faudrait optimiser les paramètres de croissance, en particulier, la température, la pression, le débit de gaz et le temps de dépôt. Ces dimensions vont permettre d'accéder aux effets de confinement quantique attendus dans ces nanostructures.

Un autre aspect concernant la croissance des nanofils est le dopage ainsi que le contrôle de la concentration de dopants dans ces nanostructures. Ces deux paramètres ont une grande influence sur les propriétés électriques et l'efficacité des dispositifs à base de ces nanoobjets.

La fonctionnalisation chimique des nanofils silicium et leur interface avec des biomolécules permettront d'élaborer des outils de détection avec une grande sensibilité et un potentiel d'intégration à grande échelle. La modification chimique sera entreprise sur des surfaces de nanofils hydrogénés ou sur des surfaces oxydées. Les protocoles de greffage covalent sur surfaces planes seront adaptés aux nanofils. Des biomolécules (ADN, peptide, sucres,...) seront greffées sur des surfaces terminées par des fonctions acide ou amine et l'interaction biomoléculaire avec leurs complémentaires sera détectée par voie électrique ou par spectrométrie de masse.

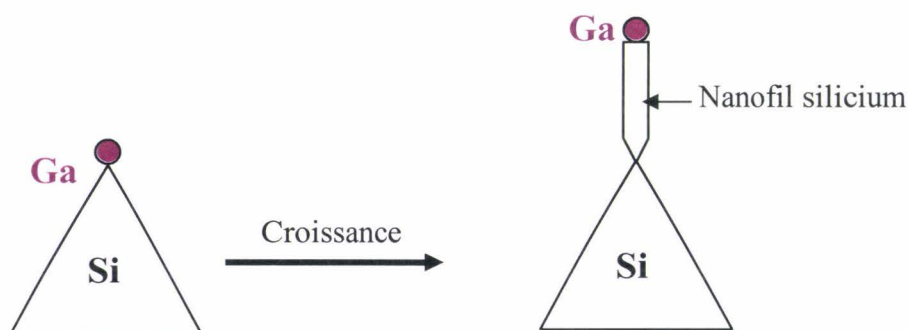
Conclusion générale

Une croissance localisée entre deux électrodes va permettre de dégager les nanofils de la surface du substrat et donc un accès à toute leur surface. Cette propriété devrait conduire à une très grande sensibilité.

Des nanofils de silicium cristallins préparés par la technique VLS ont démontré leurs potentialités comme substrats pour réaliser une désorption/ionisation sans ajout de matrice en spectrométrie de masse (DIOS/MS) alors que des nanofils d'oxyde de silicium amorphes préparés par la méthode SLS sont inefficaces, dans les mêmes conditions. L'optimisation des propriétés optiques et thermiques de ces nanofils permettra une meilleure compréhension du mécanisme de désorption/ionisation.

Bien que la technique EBID (electron-beam-induced deposition) ou dépôt induit par faisceau d'électrons a beaucoup d'avantages, elle reste une méthode relativement lente. L'introduction de précurseurs dans la chambre du masqueur permettra d'atteindre des vitesses de croissance plus importantes.

L'effet retardateur des ions implantés sur la dissolution chimique du silicium dans des solutions alcalines sera étendu à d'autres formes de base telles que des structures pyramidales pour réaliser une croissance localisée de nanofils silicium ou de nanotubes de carbone (schéma ci-dessous) :



Après avoir démontré la possibilité de fabriquer des nanostructures de différentes formes avec un bon contrôle de leur taille et leur cristallinité, par combinaison de l'effet retardateur des ions et l'attaque chimique dans des solutions alcalines, nous envisageons d'étendre la technique aux autres ions en utilisant un implanteur ionique. A l'inverse du FIB qui est limité par la source d'ions et la vitesse d'écriture, l'implantation ionique offre la

Conclusion générale

possibilité d'exploiter toute une gamme d'ions. De plus, le FIB relève du domaine de recherche alors que l'implantation ionique est un outil de production industrielle.

Notre souhait est d'implanter des ions silicium qui sont de même nature que le substrat afin de faciliter la recristallisation ou des ions catalyseurs d'or ou de fer dans un substrat silicium, et exploiter leur pouvoir catalytique dans la croissance localisée et contrôlée de nanostructures.

Annexes

1. Appareillage utilisé

a/ Le microscope électronique à balayage

Pour caractériser les différentes surfaces le microscope électronique à balayage a été largement utilisé. Deux types de MEB ont été utilisés. Leurs caractéristiques sont présentées sur le tableau accompagné de leurs deux photos (**Figure 1**)

LEO 982 :

Résolution 2.1 nm a 1KV et 1.5 nm a 15 KV.
Une accélération de 200V – 30KV.
Un agrandissement de 20X – 900 000 X.
Un détecteur secondaire INLENS Externe Retrodiffusé.
Des déplacements de 100 mm en X, 100mm en Y 34 mm en Z, un tilt de -10° a 85°.

ZEISS ULTRA 55 :

Une résolution 1.0 nm a 15 kV,
1.7nm a 1 kV et 4.0 nm a 0.1kV,
Une accélération de 0.1 à 30 kV,
des déplacements X = 130mm Y = 130 mm,
Z = 50 mm Tilt de -3 - 70°,
Rotation de 360° (en continu),
Des agrandissements de 12 à 900 000 X et de 100 a 900 000 X selon le mode de fonctionnement

Tableau 1 : Les caractéristiques des deux MEB utilisé dans ce travail



LEO 982



ZEISS ULTRA 55

Figure 1 : Photos des deux microscopes utilisés

b/ Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été faite par UN MET Philips CM30 avec canon LaB6 (200 kV) super-twin, équipé d'une platine double-tilt avec micronalyse EDX Oxford et caméra numérique SIS.



Figure 2: Le microscope électronique en transmission

c/ L'appareil qui sert à faire du spotting

Nous avons utilisé un appareil à 4 pointes piézoélectriques Perkin Elmer Biochip Array pour avoir un contrôle précis de la dilution et du dépôt de particules sur la surface. Le Piezorray (**Figure 3**) est un système qui permet de prélever des petits volumes liquides et les déposer sur les surfaces sans aucun contact physique. Les pointes piézoélectriques sont contrôlées par un système informatique qui permet d'avoir une très grande précision de prélèvement et de dépôt.

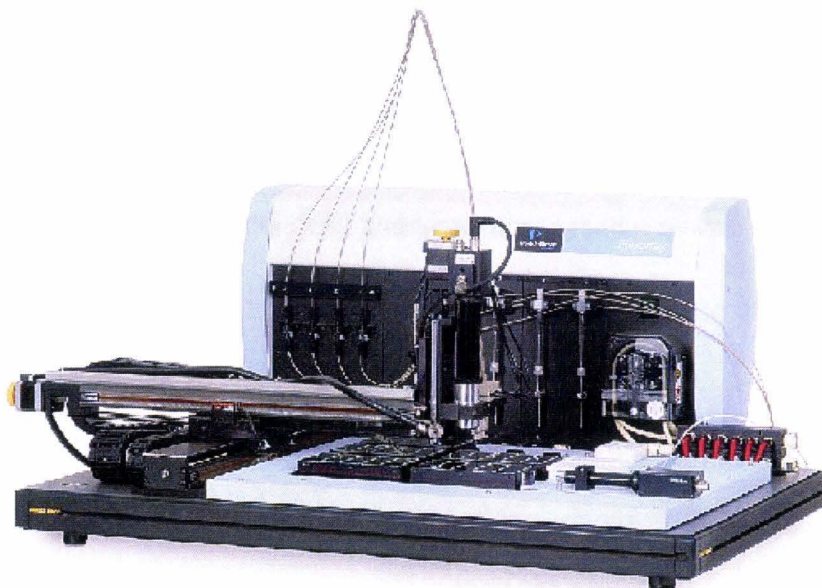


Figure 3 : Photo de l'appareil des pointes piézoélectrique

d/ Le bâti utilisé pour faire le dépôt d'un film d'or continu

Nous avons déposé un film d'or continu à l'aide d'un bâti à évaporation par canon à électrons, Ces bâtis sont équipés de canons à ions (source COMMONWEALTH et IONTECH 3cm) qui permettent sous pression partielle d'argon et à très faible énergie un « pré nettoyage » des substrats avant dépôt. (Vitesse de dépôt inférieure à $5\text{\AA}/\text{s}$ - Hauteur max des dépôts aux alentours de 5000\AA) la figure4 montre la photo du dispositif utilisé pour déposer les films d'or.



Figure 4 : Un bâti MECA 2000

e/ Le nanomasqueur

Le nanomasqueur que nous avons utilisé est un EBPG 5000+ de chez LEICA figure 5. Cet équipement est dédié à l'écriture directe de nanostructures et à la réalisation de masques optiques. Le logiciel « wave-maker » nous a permis de dessiner les motifs souhaités.

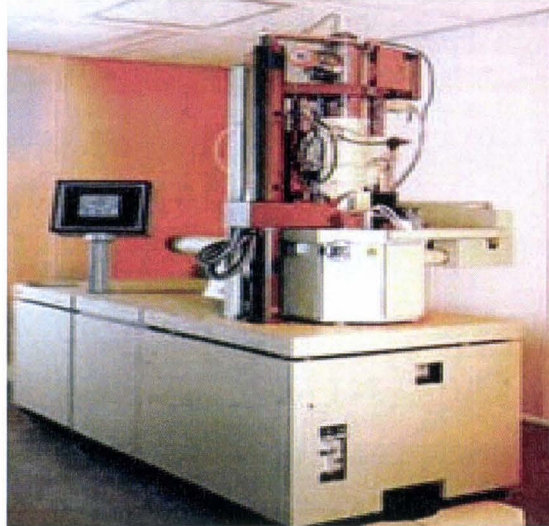


Figure 5: Nanomasqueur LEICA EBPG-5000plus

f/ Le four LPCVD

La croissance des nanofils a été faite dans des fours LPCVD (**Figure 6**) polysilicium dopé, N_2 , SiH_4 , Si_2H_6 , PH_3 (dans H_2), ce sont des fours avec une température qui peut atteindre les $1400^\circ C$, et doté d'arriver de gaz tel que la silane (SiH_4).



Figure 6 : Four tubulaire LPCVD

2. Nanostructures 3D

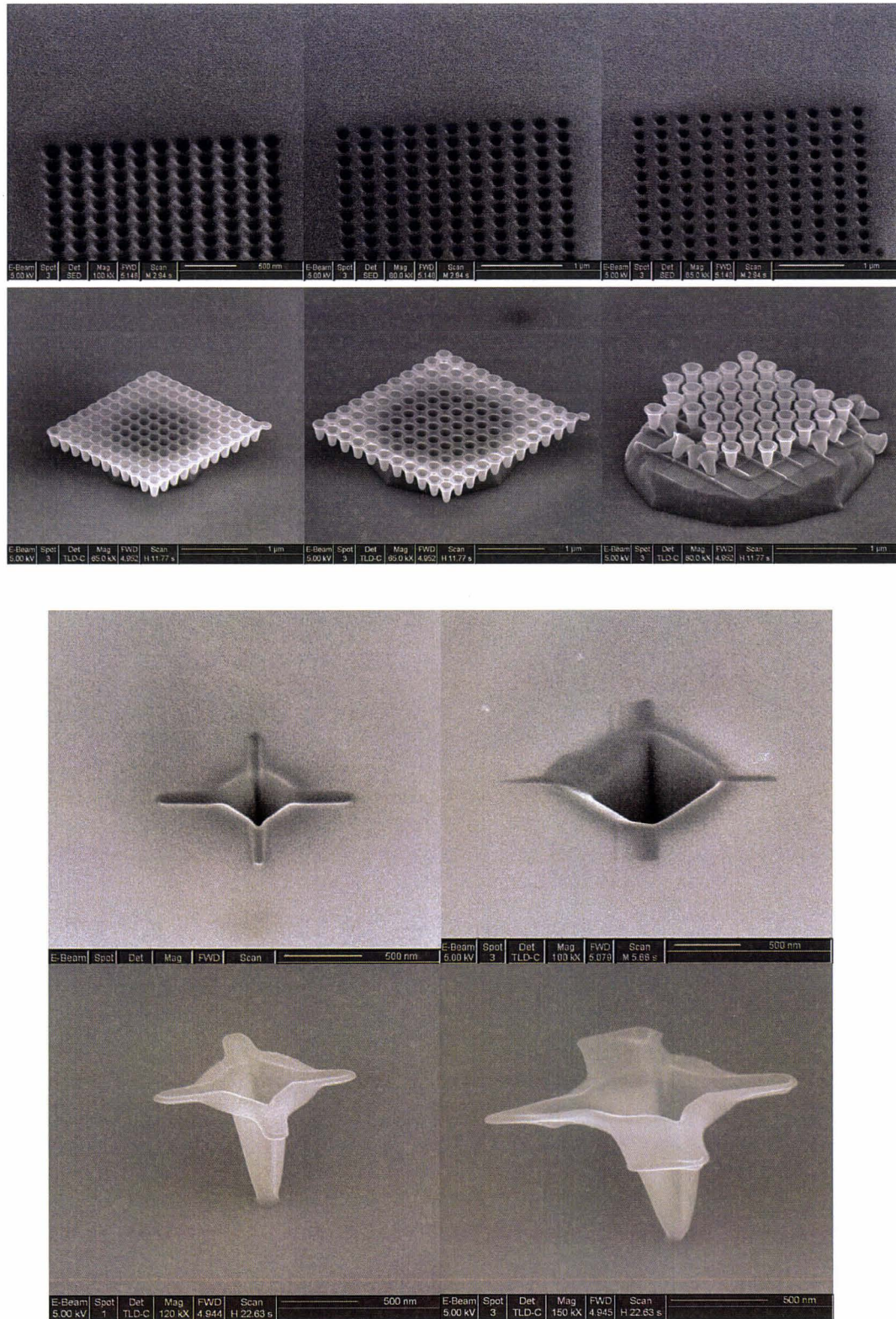


Figure 7: Les différentes formes obtenues par le faisceau d'ions et la dissolution anisotrope

Résumé

L'histoire de la micro électronique, qui a débuté avec l'invention du transistor il y a cinquante ans, a montré l'effet bénéfique de la miniaturisation : davantage de transistors fonctionnent à plus hautes fréquences, sont plus fiables et moins onéreux.

Toutefois, le passage à la nanoélectronique en tant qu'électronique du futur est un défi aussi bien dans la fabrication que dans le fonctionnement des transistors.

Ce travail de thèse propose une étude de synthèse des nanofils et des nanostructures 3D de silicium.

D'abord, la croissance des nanofils de silicium par la technique VLS et SLS ont été mises en œuvre. Des fils dont le diamètre est compris entre 15 et 100nm pour une longueur de quelques microns sont obtenus. Nous avons pu avoir un contrôle sur la taille ainsi que sur la position des nanofils en contrôlant le temps, la taille du catalyseur et la température.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques des nanofils. Nous avons montré que ils ont une faible photoluminescence que nous avons réussi à améliorer et à rendre stable par un traitement à la vapeur d'eau sous haute pression.

Enfin, nous avons développé une autre technique de fabrication qui consiste à graver chimiquement une surface de silicium structurée par une lithographie direct, c'est-à-dire sans passer par une étape de résinage. La lithographie directe a été effectuée en utilisant un faisceau d'électrons et également un faisceau d'ions. Quant à la gravure chimique, elle a été réalisée dans des solutions anisotropes, (TMAH et KOH). Cette technique a permis la réalisation de nanofils et des nanostructures 3D de morphologie contrôlée.

Abstract

Microelectronics history, which started with transistors invention fifty years ago, has shown the favourable effect of miniaturization: more transistors running at higher frequency, more reliable and less expensive.

Nevertheless, transition to nanoelectronic as future of electronics is a challenge in the fabrication and in the running of transistors.

This thesis work suggests the study of silicon nanowires and 3D nanostructures synthesis and characterisation.

First we discuss the growth of silicon nanowires by VLS and SLS techniques. The diameter of the obtained nanowires was between 15 and 100nm and the length of a few microns. We could have a control of the position and the size of the nanowires by controlling the time, the size of catalyst and the temperature.

Then, we studied the optical properties of the silicon nanowires. We showed that they have a weak photoluminescence which we can be improved and stabilized by High-pressure Water vapor Annealing.

Finally, we discussed another technique of manufacture of nanowires which consist in anisotropic etching of direct lithographic structured surface, i.e. without using a resist. The direct lithography was carried out using electron beam and also ion beam. The chemical etching is made in two different anisotropic solutions (KOH and TMAH). This technique allowed the elaboration of nanowires and 3D nanostructures with controlled morphologies.

