HAL
open science

Effet du manganèse sur l'épitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium et de germanium et fonctionnalisation de nanofils de germanium en vue d'applications en spintronique

Clément Porret

To cite this version:

Clément Porret. Effet du manganèse sur l'épitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium et de germanium et fonctionnalisation de nanofils de germanium en vue d'applications en spintronique. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY032 . tel-00638725

HAL Id: tel-00638725

https://theses.hal.science/tel-00638725

Submitted on 7 Nov 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Clément PORRET

Thèse dirigée par **André BARSKI**

Préparée au sein du **Laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structures, Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA Grenoble**
Dans **l'Ecole Doctorale de Physique de Grenoble**

Effet du Manganèse sur l'Epitaxie par Jets Moléculaires de nanofils de Silicium et de Germanium et fonctionnalisation de nanofils de Germanium en vue d'applications en spintronique

Thèse soutenue publiquement le **8 septembre 2011**,
devant le jury composé de :

M. Jean, MASSIES
Directeur de recherches, CNRS-CRHEA, Valbonne, Rapporteur
M. Denis, SCALBERT
Directeur de recherches, GES-CNRS, Montpellier, Rapporteur
M. Jean-Luc, BISCHOFF
Professeur, IS2M-UHA, Mulhouse, Examinateur
M. Joël, CIBERT
Directeur de recherches, Institut Néel, Grenoble, Examinateur
M. Matthieu, Jamet
Docteur, INAC-CEA, Grenoble, Examinateur
M. André, BARSKI
Docteur, INAC-CEA, Grenoble, Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M), au sein de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble. Je voudrais tout d'abord remercier Jean-Michel Gérard, chef du service SP2M, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans les laboratoires du CEA. Je tiens aussi à remercier Emmanuel Hadji qui m'a accueilli au laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structures (SiNaPS).

Je suis très reconnaissant envers Joël Cibert de l'institut Néel pour avoir été président de mon jury. Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Jean Massies du CNRS-CRHEA à Valbonne et de l'Université de Nice-Sophia Antipolis ainsi que Denis Scalbert du CNRS et de l'Université de Montpellier pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à Jean-Luc Bischoff de l'Université de Haute Alsace à Mulhouse d'avoir bien voulu assister à ma soutenance en qualité d'examinateur.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, André Barski, qui m'a beaucoup appris. André m'a avant tout initié à l'épitaxie par jets moléculaires et aux techniques de l'ultravide. La formation qu'il m'a dispensée ne saurait être réduite à la manière de serrer des brides et élaborer des couches et des nanostructures. Il a aussi su parfaitement encadrer ma thèse, me guider et me conseiller lorsque je rencontrais des difficultés et parfois même me freiner pour me forcer à prendre le temps d'une bénéfique réflexion. Les années passées à ses côtés ont été très enrichissantes sur le plan scientifique comme sur le plan humain.

Je souhaite aussi remercier vivement Matthieu Jamet, responsable du laboratoire Nanostructure et Magnétisme (NM). L'élaboration de nanostructures magnétiques est une chose. Mesurer et surtout comprendre leurs propriétés en est une autre. Sur ce point, Matthieu m'a quasiment tout enseigné. Merci Matthieu pour ta patience et ta disponibilité.

Je voudrais maintenant évoquer tous ceux dont l'aide quotidienne ou occasionnelle aura été indispensable pour mener à bien ce travail.

Je me dois de commencer par vous Thibaut, Romain et Valier (passés par l'équipe d'André) pour tout ce que vous m'avez appris et pour tous les coups de pouces qui m'ont permis de gagner beaucoup de temps. Mention spéciale pour Thibaut, mon « mentor » pour tout ce qui a touché à l'épitaxie et aux propriétés structurales des cristaux élaborés (voir un peu plus encore). Je finirai concernant « l'équipe épitaxie » en remerciant chaleureusement Abhi, qui m'a ouvert vers d'autres cultures. Merci aussi aux différents stagiaires et étudiants avec qui nous avons eu l'occasion de travailler.

Je voudrais ensuite remercier les chercheurs et thésards du laboratoire SiNaPS. Tout d'abord, parce que l'ambiance a toujours été chaleureuse et sympathique. Aussi, pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apportée. Ils m'ont notamment prodigué de nombreux conseils sur la manipulation des nanofils ainsi que sur les méthodes à utiliser pour parvenir à mesurer leurs propriétés.

Je tiens à remercier spécialement Thomas Charvollin pour son aide concernant la lithographie électronique. Les heures passées en salle blanche nous aurons permis de réaliser de magnifiques structures de mesure. J'en profite aussi pour avoir une pensée envers Jean-Luc Thomassin, Nicolas Pauc et son thésard Amit qui m'ont, eux aussi, beaucoup appris sur la lithographie et les outils de la salle blanche. Je n'oublierai certainement pas toutes les personnes impliquées dans le bon fonctionnement de la Plateforme Technologique Amont. Vos conseils et votre bienveillance ont été une véritable source permettant de réussir beaucoup d'étapes technologiques. Merci en particulier à Thibaut Haccart pour son éternelle motivation et son optimisme débordant.

Grand merci à Pierre, Pascale et Bassem pour leur super état d'esprit et pour les activités extra CEA auxquelles nous avons pu participer ensemble. Bonne chance au passage au petit Lois. Merci aussi à Denis Jalabert pour sa bonne humeur légendaire et pour l'animation que sa seule présence produit.

J'aimerais aussi profiter de ces quelques lignes pour remercier les membres permanents et passagers du laboratoire NM. Tout particulièrement Irina, Ing-Song, Louis, Piotr, Dai et Laurent Vila, pour ne citer qu'eux, auront permis de créer une ambiance formidable et une équipe de foot d'un niveau fulgurant.

Revenons un peu au sujet de cette thèse. Les structures de mesures créées, il fallu ensuite les mesurer. Aussi, je remercie Cyrille Beigné pour sa disponibilité et son investissement dans les mesures de magnétotransport présentées à la fin de ce manuscrit.

Ma profonde reconnaissance va aussi à Pascale Bayle-Guillemaud et à Eric Prestat (actuellement en thèse entre Grenoble et Karlsruhe) pour les différentes caractérisations TEM qui parsèment ce manuscrit. Merci Eric pour tous les efforts fournis, observer des nanoobjets de si faibles dimensions n'a pas toujours été évident ! Je te souhaite une grande réussite pour la suite.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma sympathie envers Vincent Favre-Nicollin et son thésard Samuel Tardiff. Les nuits passées à étudier les spectres de diffraction de couches ou de nanostructures sous les néons de l'ESRF resteront des souvenirs mémorables. Comme je l'ai dit une fois à Vincent, si j'avais effectué une thèse portant sur la diffraction, j'aurais aimé faire cette thèse avec lui. Merci beaucoup Vincent !

Merci à Simon Le Denmat pour m'avoir formé à l'utilisation du Microscope à Force Atomique au Surface Science Lab de l'ESRF et, tout simplement pour son aide et sa sympathie. Merci aussi à Florence Marchi et à Joël Chevrier pour l'accès à leur laboratoire. Merci aussi à toutes les personnes rencontrées à l'ESRF, que je ne peux tout simplement pas lister ici, mais qui ont aussi contribué à enrichir mon quotidien pendant plus d'une année et demi.

Nous nous sommes moins connu mais j'adresse un grand merci à Olivier Plantevin. Merci pour ton accueil, ton intérêt et ta disponibilité pour les expériences d'implantation menées à Orsay.

Enfin, les personnes que je vais citer maintenant arrivent en dernière position mais leur importance au quotidien n'a pas du tout été pour autant négligeable… Je remercie donc Eric Delamadelaine, le « monsieur plus » du laboratoire SiNaPS pour tous les services qu'il nous a rendu, Violaine Salvador et Pierre-Henri Jouneau pour leur aide quant à la microscopie électronique à balayage ainsi que Jean-François Jacquot, responsable des SQUID et véritable passionné, toujours disponible pour donner un coup de main ou débloquer une manip parfois aux limites extrêmes des horaires de fermeture du centre.

Je voudrais aussi adresser un grand merci à Cécile Blanc et Carmelo Castagna, pour leur gentillesse et leur aide précieuse permettant de faire face aux complexités administratives.

Merci également à tous ceux qui, en dehors du CEA, ont su me soutenir dans l'achèvement de ce travail. Je pense bien sûr à ma famille et à mes proches, tous mes amis de la région annécienne (merci Mickey pour ton aide au niveau informatique) ainsi qu'aux expatriés jurassien ou lyonnais. Merci aussi à mes soutiens locaux Gégé & Co, Bruno, Renaud et Junior… et à tous les membres de l'équipe de foot corpo CEA/ST. Vous avez tous contribué, même sans le savoir, à faire en sorte que cette période de ma vie se mue en un très bon souvenir.

La fin d'une thèse, c'est un peu la fin d'une aventure. Alternance de déceptions et de moments d'euphorie difficilement descriptible, elle aura, c'est certain, mis à contribution ma patience et ma ténacité. Avec le recul, tout cela n'est que du positif et ce sont des années que je n'oublierai jamais. Je dois cela à tous ceux que j'ai pu côtoyer et qui m'ont soutenu. Merci à ceux qui, d'une façon ou une autre, m'ont permis d'avancer pendant cette thèse. Merci à tous ! Votre aide et votre soutien m'ont été précieux...

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **7**

Bibliographie 11

CHAPITRE I LES NANOFILS SEMICONDUCTEURS **13**

I.1. La découverte des nanofils 13
I.2. Etat de l'art 15
I.3. Potentiel applicatif des nanofils 17
I.4. Les différentes techniques d'élaboration 30
I.5. Les défis à surmonter 35
I.6. Conclusion 38
Bibliographie du chapitre I 39

CHAPITRE II MECANISME DE CROISSANCE VAPEUR-LIQUIDE-SOLIDE APPLIQUE A LA CROISSANCE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES **47**

II.1. Transport de matière 47
II.2. Vitesse de croissance des nanofils élaborés par MBE 48
II.3. Points spécifiques du mécanisme VLS 50
II.4. Géométrie des gouttes d'alliage 50
II.5. Aspect énergétique 51
II.6. Une variante du mécanisme VLS : croissance VSS 55
Bibliographie du chapitre II 56

CHAPITRE III TECHNIQUES EXPERIMENTALES **60**

III.1. L'épitaxie par jets moléculaires : un outil adapté à la formation de nanostructures 60
III.2. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) : caractérisation structurale in situ 68
III.3. L'implantation ionique : une alternative pour le dopage des semiconducteurs 72
III.4. La microscopie électronique à balayage 76
III.5. La microscopie électronique en transmission 80
III.6. Mesures magnétiques et mesures de magnétotransport 85
Bibliographie du chapitre III 94

CHAPITRE IV CROISSANCE DE NANOFILS DE SILICIUM ET DE GERMANIUM PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES **98**

IV.1. Croissance de nanofils de silicium par épitaxie par jets moléculaires 98
IV.2. Croissance de nanofils de germanium par épitaxie par jets moléculaires 108
IV.3. Conclusion 118
Bibliographie du chapitre IV 121

CHAPITRE V EFFET DU MANGANESE SUR LA CROISSANCE DES NANOFILS DE GERMANIUM ET DE SILICIUM **124**

V.1. Bibliographie 124
V.2. Effet du manganèse sur la croissance des nanofils de germanium 126
V.3. Effet du manganèse sur la croissance des nanofils de silicium 133
V.4. Conclusions et perspectives 145
Bibliographie du chapitre V 148

CHAPITRE VI PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE NANOFILS DE GERMANIUM IMPLANTES MANGANESE **150**

VI.1. Références bibliographiques 150
VI.2. Dopage des nanofils de germanium par implantation 151

VI.3. Conclusion 160
Bibliographie du chapitre VI 161

CHAPITRE VII ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DE NANOFILS DE Ge INTRINSEQUES ET DE MAGNETOTRANSPORT DE NANOFILS DE Ge FONCTIONNALISES PAR UN DEPOT DE GeMn (STRUCTURES CŒUR/COQUILLE).. 162

VII.1. Transport dans des nanofils de germanium intrinsèques individuels 162
VII.2. Elaboration des hétérostructures Ge/GeMn et étude de leur magnétotransport . 170
VII.3. Conclusion sur l'élaboration et le magnétotransport de nanofils hétérostructurés Ge/GeMn 178
Bibliographie du chapitre VII 179

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 180

ANNEXE ASPECTS TECHNOLOGIQUES DE LA PRISE DE CONTACTS SUR DES NANOFILS DE GERMANIUM ET DIFFICULTES RENCONTREES..... 185

A.1. Prise de contacts sur des nanofils de germanium individuels 185
A.2. Difficultés rencontrées pour la prise de contacts sur des nanofils de germanium . 190
Bibliographie de l'annexe 198

Introduction Générale

« Toujours plus vite, plus petit et à moindre coût, tels sont les maîtres mots des technologies qui façonnent et façonneront le nano-monde »[1]

La microélectronique dans son contexte actuel

L'histoire de la microélectronique ou électronique intégrée est très récente. Malgré cela, son impact sur notre société est majeur et les composants qui en sont issus omniprésents. L'abondance de biens électroniques que nous connaissons lui a conféré une place prépondérante dans le visage industriel contemporain.

L'histoire de la microélectronique a débuté en 1947 à Bell Labs aux Etats-Unis. Bardeen, Brattain et Shockley inventent alors le *transistor*, composant élémentaire des circuits intégrés et qui leur vaudra le prix Nobel de physique en 1956. Le transistor assure une fonction essentielle : commander le passage d'un courant électrique ou l'interrompre à la demande, à la manière d'un commutateur.

Les *matériaux semiconducteurs*, matériaux de conductivité électrique modulable par l'application d'un champ électrique extérieur, permettent de réaliser cette fonction de commutation. Grâce à ses propriétés physico-chimiques et électroniques remarquables associées à une bonne maîtrise technologique (gravure, oxydation…), le silicium est devenu le matériau semiconducteur le plus utilisé en microélectronique.

Dès 1958, Kilby et Noyce mettent au point le premier *circuit intégré* en fabriquant cinq composants sur le même substrat. Depuis cette date, la complexité des circuits ne cesse de croître et suit depuis 1975 la célèbre « loi de Moore » (doublement du nombre de transistors par unité de surface tous les deux-trois ans) grâce à la miniaturisation des transistors. L'évolution logique tend vers une intégration croissante des fonctions électroniques sur une même puce. Cela permet de réduire le poids et d'augmenter les densités d'intégration des circuits tout en améliorant leurs performances (rapidité, consommation…). Cela permet aussi de tirer un maximum de rendement et donc de profits de chaque cm² d'une plaquette ou « wafer » de silicium.

Au fil des années, les avancées technologiques autour des techniques de lithographie[2] ont permis une progression continue dans la finesse des composants fabriqués par voie dite « *top down* » ou « descendante »[3]. Cette progression implique toutefois une réduction toujours plus importante de la taille des composants. A cause de cela, la fin de la loi de Moore a été annoncée à plusieurs reprises. Beaucoup prévoyaient des problèmes techniques pour la fabrication des transistors de dimensions sans cesse réduites et des limitations physiques au niveau de la viabilité du MOSFET[4] à petite échelle. Malgré tout l'industrie microélectronique a su maîtriser la miniaturisation progressive des dispositifs électroniques pour assurer sa pérennité.

L'horizon commence toutefois à s'assombrir quelque peu. Du fait des dimensions caractéristiques des objets fabriqués (la dimension minimale des canaux de transistors actuellement disponibles sur le marché est de 45 (voir figure 1) voir 32 nanomètres, la

---

[1] Extrait de « Technologies de base en lithographie », Stefan Landis, éditions Hermès-Lavoisier (2010)

[2] Du grec *lithos*, pierre et *graphein*, écrire : technique de transfert d'un motif défini au préalable

[3] Approche consistant à partir d'un matériau massif (un wafer de silicium) pour venir lui enlever localement de la matière (gravure) de manière à créer des motifs à sa surface

[4] Transistor à effet de champ ou Metal Oxyde Semicondutor Field Effect Transistor

génération 22nm étant en préparation[5]), les limites de résolution des différents motifs à graver doivent sans cesse être repoussées. Les prévisions technologiques à 3 ans inscrites dans la Technology Roadmap de la SIA (Semiconductor Industry Association) font apparaître le besoin d'une technologie 20nm dans les années 2015 à 2020 et même 1nm soit 10Å pour 2040 ! Considérant une distance interatomique de l'ordre de 3Å, on obtient des canaux constitués de quelques 150 atomes aujourd'hui, 70 en 2015-2020 et seulement 3 pour 2040 ! Ces chiffres donnent un aperçu des difficultés qui seront rencontrées durant les prochaines années. Les lois qui régissent le fonctionnement des transistors ne s'appliqueront plus pour de telles dimensions. Serait-on réellement proche de la fin de la loi de Moore ? Nous n'en sommes pas tout à fait là mais il devient capital de trouver des alternatives en renforçant les efforts de recherche amont.

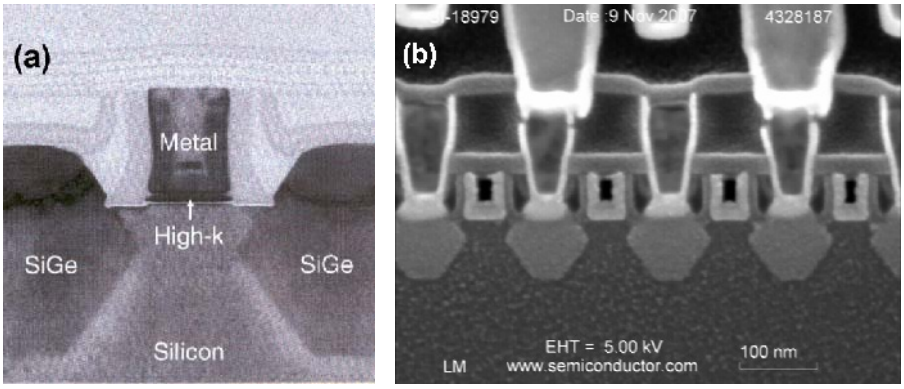

Figure 1 : Transistors pMOS de technologie 45nm fabriqué par Intel. (a) Fort grandissement sur un transistor isolé et (b) batterie de transistors après connexion des contacts source et drain par lignes de cuivre de bas niveau

La recherche de nouveaux types de vecteur d'information

Le monde de la microélectronique doit donc se pencher sur des concepts nouveaux pour envisager son futur relativement proche. Le but restant toujours le même (transmettre et traiter une information sous forme électrique ou non), quatre grandes directions peuvent être envisagées. Nous allons ici les évoquer.

(i) La première approche vise des objectifs à court terme. L'amélioration des technologies actuelles doit permettre de poursuivre la « loi de Moore » (qui devient alors « more Moore » ou « more than Moore ») pendant encore quelques années. Pour cela, beaucoup d'efforts de recherche et développement sont consacrés à l'amélioration des techniques de lithographie (rayonnement extrême Ultra Violet pour définir des motifs largement inférieurs à 100nm, lithographie en immersion, lithographie « maskless » par faisceau d'électrons …). L'intégration de nouveaux matériaux plus performants (SOI, alliages SiGe, matériaux III-V, oxydes « high k », SiC, matériaux organiques ...) a déjà débuté. La création de nouveaux types de dispositifs (transistors à un seul électron, transistors à canaux multiples …) ou plus simplement de nouvelles architectures de circuits pour mieux utiliser les composants sont aussi des secteurs très actifs.

(ii) Une autre solution pour assurer la pérennité de l'activité à court ou moyen terme consiste en l'utilisation de procédés d'élaboration ascendants dits « *bottom up* ». L'idée est d'assembler les composants élémentaires de la matière de façon contrôlée pour les organiser en structures intéressantes de faibles dimensions. On peut alors utiliser l'affinité de certains matériaux pour provoquer une réaction souhaitée afin de fabriquer un objet déterminé.

[5] International Technology Roadmap for Semiconductors, http://www.itrs.net/

(iii) Il est toutefois impossible de réduire la taille des atomes et la stabilité mécanique des dispositifs impose une taille de dispositif minimale. Un changement radical dans la conception des circuits finira donc par s'imposer : on parle alors de rupture technologique. D'autres modes de transfert de l'information doivent être considérés. Plusieurs alternatives à la manipulation des électrons (courant électrique) ont être proposées.

a. On peut imaginer utiliser le potentiel de la lumière en manipulant les photons (domaine de la « *photonique* ») par l'élaboration de technologies à base de guides d'onde et d'interconnecteurs optiques. Si certains de ces dispositifs ont déjà été réalisés avec succès, l'élaboration de sources de lumière nanoscopiques de la taille d'un transistor reste encore un défi à relever ;
b. On peut aussi envisager la manipulation du spin des électrons (domaine de la « *spintronique* »). L'électron possède en effet une propriété intéressante : il peut, comme une minuscule boussole, interagir avec des champs magnétiques grâce à son spin. Le spin est en quelque sorte le mouvement de rotation de l'électron autour de son axe, analogue à la rotation d'une toupie. Ce spin pourrait être utilisé comme un degré de liberté supplémentaire à la charge électrique portée par l'électron. L'information ne serait alors plus seulement stockée dans le passage ou non d'un courant électrique mais aussi dans la polarisation en spin des électrons transmis. Il serait alors envisageable de stocker une multitude d'informations dans une géométrie sensiblement similaire à celle d'un dispositif binaire actuel.

(iv) Enfin, une autre alternative repose sur l'exploitation des limites dont nous avons parlé précédemment. Ces mêmes effets qui sont considérés comme des obstacles à la miniaturisation peuvent être exploités. En théorie, la physique des nanostructures de très faibles dimensions devrait être complètement bouleversée. On parle souvent de phénomènes liés à un confinement quantique mais l'importance croissante des effets de surfaces et d'interfaces joue également un rôle très important. Par conséquent, les propriétés physiques des nanostructures devraient différer de celles des matériaux massifs. Cela ouvre la voie à une ingénierie des nano objets afin d'en exploiter les nouveaux effets et les nouvelles propriétés.

Le travail présenté

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se positionne au carrefour de ces différentes voies. Au sein du laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structures (SiNaPS) et plus largement du Service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M) du CEA Grenoble, les équipes de recherche ont acquis un savoir-faire reconnu dans l'élaboration de nanofils et de nanostructures de matériaux divers. Depuis quelques années, la croissance de couches minces nanostructurées de germanium dopé au manganèse a démontré de fortes potentialités pour des applications dans le domaine de la spintronique [1].

Aussi, la synthèse de nanostructures semiconductrices dopées au manganèse peut permettre de marier propriétés magnétiques et éventuels effets de confinement. Les promesses portées par ce type d'objets ont été récemment confirmées. On peut notamment citer les travaux du groupe de Kazakova [2] au Royaume-Uni, sur l'élaboration de nanofils de germanium dopés au manganèse présentant un caractère ferromagnétique à température ambiante, ou encore ceux du groupe de Wang [3] à l'université de Californie.

Les nombreuses possibilités associées à cette thématique ont donc naturellement inspiré les travaux effectués durant cette thèse.

Ce manuscrit s'organisera en sept chapitres.

Le premier chapitre présentera un bref historique ainsi que l'état de l'art de la recherche sur les nanofils. Leur utilité potentielle sera discutée au travers de quelques exemples d'applications dans des domaines divers. Enfin, les différentes voies d'élaboration de nanofils et les principaux axes de développement autour de la croissance des nanofils seront évoqués.

Le second chapitre sera centré sur le mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide. L'utilisation de ce mécanisme de croissance dans le cadre de l'élaboration de nanofils par Epitaxie par Jets Moléculaires présente certaines spécificités. Elles seront

discutées dans cette partie. Des considérations théoriques concernant la synthèse de nanofils seront développées.

Le troisième chapitre sera consacré à une présentation des techniques expérimentales nécessaires pour mener à bien ce travail de thèse. La partie principale consiste en l'élaboration des échantillons par Epitaxie par Jets Moléculaires. Leur caractérisation structurale a été obtenue à l'aide de techniques de microscopie électroniques et spectroscopiques. Les propriétés magnétiques ont été sondées par l'utilisation d'un magnétomètre SQUID[6]. Enfin, des mesures de transport et de magnétotransport ont pu être réalisées après prise de contacts sur des nano objets en salle blanche grâce à l'utilisation de techniques de lithographie optique et électronique.

Le quatrième chapitre présentera l'élaboration des nanofils de silicium et de germanium étudiés durant cette thèse. Nous verrons dans quelles conditions la croissance de ces nanofils peut être obtenue. Les spécificités de chaque système ainsi que les propriétés structurales des objets synthétisés seront présentées.

L'effet de la présence de manganèse sur la croissance des nanofils fera l'objet du chapitre cinq. Nous verrons notamment que le comportement des nanofils de Ge n'est pas du tout le même que celui des nanofils de Si.

Les deux derniers chapitres seront davantage prospectifs.

Le chapitre six présentera tout d'abord les propriétés structurales et magnétiques de nanofils de germanium dopés au manganèse par implantation ionique.

Enfin, le septième et dernier chapitre traitera des propriétés de transport de nanofils de germanium et de nanofils de germanium fonctionnalisés par le dépôt d'une couche coquille de germanium dopé au manganèse. Pour cela, les problèmes technologiques et les solutions apportées pour la prise de contact sur les nanofils de germanium seront discutés.

[6] Superconducting Quantum Interference Device.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Poydenot, V., Dujardin, R., Bayle-Guillemaud, P., Rothman, J., Bellet-Amalric, E., Marty, A., Cibert, J., Mattana, R., Tatarenko, S., High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns, *Nature Materials,* 2006*, 5*, 653-659

[2] Kazakova, O., Kulkarni, J. S., Holmes, J. D., Demokritov, S. O., Room-temperature ferromagnetism in $Ge_{1-x}Mn_x$ nanowires, *Physical Review B, APS,* 2005*, 72*, 094415

[3] Xiu, F., Wang, Y., Kim, J., Hong, A., Tang, J., Jacob, J., Wang, K. L., Electric-field-controlled ferromagnetism in high-Curie-temperature $Mn_{0.05}Ge_{0.95}$ quantum dots, *Nature Materials,* 2010*, 9*, 337-344

Chapitre I

LES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

La réduction de la taille des dispositifs nécessite la prise en compte de nouveaux effets. La maîtrise des fluctuations de taille, de la diffusion des dopants et des problèmes d'interfaces et de surfaces représente aujourd'hui un véritable défi technologique. Ce défi suscite deux principaux axes de recherche :

- une amélioration de la technologie en maîtrisant davantage les procédés d'élaboration et en incorporant de nouveaux matériaux intrinsèquement plus performants pour continuer à repousser les limites rencontrées ;
- une exploitation des effets de confinement et de surface induits par la réduction de taille dans les matériaux semiconducteurs.

Dans cette optique, les nanofils sont un système de choix et les travaux dédiés à leur étude sont en très forte croissance depuis le début des années 2000. Ces nanostructures quasi unidimensionnelles présentent typiquement des diamètres de l'ordre de quelques nm à quelques dizaines de nm et des longueurs pouvant atteindre plusieurs µm. A l'échelle de leur diamètre, les propriétés électroniques peuvent être très différentes de celles des matériaux massifs.

Dans cette partie, nous verrons dans un premier temps comment les nanofils ont été découverts et comment la vision des chercheurs les concernant a évolué. Ensuite, nous présenterons quelques applications pour lesquelles l'utilisation de nanofils peut présenter un intérêt. Enfin, les différentes techniques utilisées pour l'élaboration des nanofils seront présentées.

I.1. La découverte des nanofils

Dans la littérature, les tous premiers articles stipulant la croissance d'objets du type nanofils datent des années 1955-1956. Franks explique alors la croissance d'objets allongés ou « whiskers »[7] d'étain par l'existence de contraintes induisant une relaxation hors du plan de la surface [1]. D'autres travaux évoquent la cristallisation d'un matériau présent sous forme de vapeur ou de liquide sur des dislocations [2-3]. Un peu plus tard, la méthode d'élaboration décrite par Gershenzon et Mikulyak repose sur la réaction d'un mélange d'oxyde de gallium avec du phosphore sublimé pour former des cylindres de GaP micrométriques et monocristallins [4]. Les voies d'élaboration sont diverses et les mécanismes de croissance sujet à discussion.

Les premiers articles relatant la croissance de structures similaires à base d'éléments IV datent de 1964-1965. A cette époque, Wagner et Ellis obtiennent pour la première fois la croissance de whiskers de silicium micrométriques par une méthode nouvelle [5]. Le mécanisme de croissance met en jeu l'utilisation de la matière sous trois formes à savoir les états vapeur, liquide et solide. Il est donc logiquement qualifié de « Vapour-Liquid-Solid » ou « VLS ». Pour leurs expériences de Dépôt Chimique en phase Vapeur ou « Chemical Vapour Deposition » (CVD), une particule d'or est déposée sur un substrat de Si(111). L'ensemble est porté à 950°C de manière à former un alliage AuSi. Cet alliage est alors soumis à un flux gazeux de $SiCl_4$ ou de SiI_2 qui va se décomposer à son contact pour libérer des atomes de Si. L'incorporation de Si est favorisée par la présence de l'alliage liquide ce

[7] "poil de moustache"

qui permet la croissance de whiskers [6]. Les différentes étapes de croissance sont alors mises en évidence [7].

Tout d'abord, la formation de l'alliage liquide permet d'obtenir une forte capacité d'adsorption. L'incorporation d'atomes provoque une sursaturation en Si dans cette phase liquide. Un gradient de concentration est établi et donne lieu à une précipitation du Si vers l'interface liquide-solide où il cristallise pour engendrer la croissance d'un whisker, préférentiellement selon une direction cristalline <111>. Wagner et Ellis utilisent avec succès le platine, le palladium, le nickel, l'argent et le cuivre en lieu et place de l'or pour élaborer leurs whiskers. Cependant, la cinétique de croissance, la forme des objets synthétisés ainsi que les facettes apparentes s'en retrouvent modifiées.

Il faut ensuite attendre quelques années, pour retrouver des whiskers dans des publications scientifiques. En 1971, Bootsma et Gassen développent une étude sur les conditions de croissance de whiskers de Si et Ge afin d'identifier les étapes limitant leur formation [8]. Une approche quantitative leur permet de montrer que la décomposition du précurseur de Si à l'interface vapeur-liquide limite la vitesse de croissance. A cela s'ajoutent des essais avec différents métaux confirmant les observations de Wagner et Ellis.

En 1973, Givargizov apporte une approche thermodynamique à l'étude de la synthèse de whiskers de Si [9]. Il met en avant une réduction de l'énergie d'activation aux interfaces vapeur-liquide (réaction chimique de décomposition) et liquide-solide (nucléation) grâce à la présence de la phase liquide. En 1975, il s'oppose aux observations de Bootsma et Gassen en estimant que les phénomènes se produisant à l'interface liquide-solide sont prépondérants pour la détermination de la vitesse de croissance [10]. Ses calculs permettront par ailleurs d'expliquer la difficulté de faire croître des whiskers de diamètre inférieur à 100nm. Cette difficulté pour l'obtention d'objets de faibles diamètres est attribuée à l'effet Gibbs-Thomson. Nous reparlerons de cet effet par la suite.

Cette même année, le germanium, matériau utilisé pour la création du transistor en 1947, réapparaît dans une note de Miyamoto et Hirata [11]. Dans ce papier, une surface de Ge sur laquelle une couche d'or (200nm) a été déposée par évaporation est portée à 700°C de manière à former un alliage AuGe. La croissance de whiskers de Ge est alors produite par réaction d'un mélange de germane (GeH_4) et d'argon sur la surface de l'échantillon à une température comprise entre 260 et 400°C. Le résultat remet en cause la théorie VLS en cela que la croissance peut être obtenue en conditions sub-eutectique. La variété des whiskers peut indiquer deux types de croissance distincts : (i) à basse température (260°C et 300°C), l'alliage est considéré comme solide et les whiskers produits ont une section quadrilatérale, des diamètres compris entre 40 et 600nm pour des longueurs pouvant atteindre 200µm et une structure apparemment tétraédrique ; (ii) à une température plus élevée (400°C), l'alliage est considéré comme liquide et les whiskers produits ont des diamètres plus élevés et possèdent une structure cubique diamant. Une croissance du type « Vapeur-Solide-Solide » (VSS) peut donc être mise en parallèle avec la théorie VLS.

Dans une étude beaucoup plus complète effectuée en 1979 et dans un système de croissance différent, Tatsumi et al. conduisent une étude systématique de la croissance de whiskers micrométriques en fonction des paramètres pression et température, avec un mélange enrichi en germane [12]. Dans ce cas, quelques remarques sur les difficultés de croissance peuvent attirer l'attention : (i) la gamme de températures de croissance est très réduite et (ii) la vitesse de croissance est très faible.

Durant cette période, Miyamoto et Hirata publient aussi quelques papiers sur la croissance et la structure de whiskers de Si. Pour cela, quasiment la même procédure est utilisée, en remplaçant toutefois le germane par du silane (SiH_4). Tout d'abord, une contamination non contrôlée du substrat de Si permet la croissance de fibres micrométriques de Si à 500°C [13-14]. Ces fibres sont amorphes mais peuvent être recristallisées par recuit à 900°C. Puis, une approche plus systématique utilisant une couche métallique est présentée. Cette étude porte sur l'utilisation de différents métaux (indium, bismuth, plomb, zinc ou tellure) pour la croissance [15]. Ensuite, en utilisant une couche d'or et en modifiant légèrement les conditions de croissance, des whiskers monocristallins de diamètre inférieur à 100nm sont obtenus [16]. La structure des ces whiskers apparaît hexagonale. A partir

d'une étude en température, un parallèle est fait entre les conditions de croissance et la structure cristalline des nanofils. Les whiskers sont présentés comme polymorphes :

- à basse température (500-520°C), leur structure cristalline est hexagonale et le diamètre des whiskers de l'ordre de 10nm ;
- en augmentant la température (520-600°C), ils sont amorphes avec des diamètres de plusieurs dizaines de µm ;
- à haute température (>800°C), ils reprennent une structure « classique » à savoir cubique diamant avec des diamètres micrométriques et s'orientent selon la direction [111].

Même si la structure invoquée est parfois surprenante, il s'agit là du premier groupe dressant une relation entre la structure cristalline des objets et les conditions de croissance.

Malgré des déviations possibles dans certains cas, le mécanisme de croissance VLS semble donc assez généraliste puisqu'il peut s'appliquer à de nombreux systèmes. Il est assez étonnant de constater qu'il est toujours employé aujourd'hui, quasiment sous la même forme. L'or reste « l'impureté » la plus favorable pour ce type de croissance. La seule différence importante se situe au niveau de la taille des objets fabriqués. Wagner et Ellis rapportent en 1964-1965 la croissance de whiskers de 100nm à 200µm de diamètre. Si l'on fait une exception pour le papier de Miyamoto et Hirata, l'élaboration contrôlée d'objets de diamètre inférieur à 100nm devra attendre les années 1990. Quoi qu'il en soit, de nombreux points développés dans les travaux pionniers de Wagner et Ellis sont toujours d'actualité en 2011, même si des avancées importantes ont été réalisées depuis.

I.2. Etat de l'art

I.2.1. De la formation de whiskers micrométriques à celle de nanofils

Après ces premières découvertes sur la croissance d'objets semiconducteurs à la géométrie particulière, beaucoup d'efforts sont concentrés sur la synthèse d'objets de composition, structure cristalline, taille et forme maîtrisées. Ces travaux mettent en compétition différents groupes, travaillant sur différents matériaux et des techniques d'élaboration diverses. Des approches bottom up comme la méthode VLS et d'autres approches du type top down vont se développer en parallèle au fil des avancées technologiques.

Les naissances conjuguées de la technique de gravure par faisceau d'ions focalisé ou « Focussed Ion Beam » (FIB) (entre 1975 et 1978) et de la lithographie électronique ou « Electron Beam Lithography » (EBL) (plus difficile à situer dans le temps), ont rapidement donné l'avantage à l'approche top down [17-18]. Toutefois, deux problèmes majeurs subsistent avec cette approche : (i) la qualité cristalline est inconnue et il est probable que l'exposition du cristal à un faisceau d'ions puisse endommager sa structure ; (ii) il reste très délicat d'obtenir un véritable confinement 2D car les canaux sont gravés sur le substrat.

Il faudra attendre environ 30 ans et les progrès des techniques de caractérisation pour retrouver enfin des avancées notables sur les technologies bottom up.

Le retour en grâce de l'approche bottom up est issu de travaux sur des éléments III-V. Fujii et al. obtiennent la croissance de whiskers de GaP et de « needles »[8] de GaAs en 1988-1990 [19-20]. Les travaux de Hiruma et al. [21] permettent, en 1991, de pénétrer l'univers des nanofils, i.e. celui de whiskers de diamètres inférieurs à 100nm. Des « microcristaux de taille quantique en forme de pointe » de GaAs sont élaborés sur substrat de GaAs grâce à l'introduction d'organométalliques utilisés comme précurseurs du gallium (triméthyle gallium $Ga(CH_3)_3$) en plus de l'arsine (AsH_3), précurseur de l'arsenic. Des

[8] " aiguille " ou " pointe "

diamètres aussi faibles que 10nm sont revendiqués bien qu'il s'agisse en réalité du diamètre final du nanofil, le diamètre initial étant plutôt de l'ordre de 100nm.

Yazawa et al. [22-23] de la société Hitachi produisent aussi des nanofils d'InAs de très faibles diamètres sur substrat d'InAs ou de GaAs avec une méthode similaire (triméthyle indium $In(CH_3)_3$ au lieu du triméthyle gallium). Les fils s'orientent, là encore, selon des directions [111] quelle que soit l'orientation du substrat utilisé. Même avec un désaccord de paramètre de maille élevé (7.2%), ils ne présentent pas de dislocation mais seulement des fautes d'empilement. Ce résultat est donc très prometteur puisqu'il suppose que la nanostructuration permet de relaxer efficacement les contraintes sans création de défauts majeurs.

Si l'intérêt pour les nanofils semiconducteurs est quelque peu remis en cause par la découverte des nanotubes de carbone par Ijima en 1993 [24], le Si revient sur le devant de la scène de par les travaux de Westwater et al. en 1997. Westwater et al. mettent pour la première fois en évidence la croissance de nanofils de Si de diamètre inférieur à 100nm obtenus par CVD [25]. C'est l'avènement des nanofils à proprement parler avec l'introduction du terme « nanowire ». Leur étude montre l'évolution des nanofils obtenus en fonction des conditions de croissance (pression partielle de silane, température de croissance). Ainsi, ils démontrent les conditions favorables à la croissance de nanofils de faible diamètre (nanofils de 20nm de diamètre obtenus à basse température de l'ordre de 320°C et sous forte pression partielle de silane). La croissance de ces nanofils est très rapide. Malgré cela, ils sont relativement instables et présentent des défauts comme des changements de direction de croissance appelés « kinks ». A l'opposé, les nanofils de diamètres plus élevés, entre 40 et 100nm, croissent environ 10 fois plus lentement mais ne présentent pas de défaut type kink et sont bien orientés selon la direction [111].

I.2.2. Les nanofils « modernes »

Depuis le début des années 2000, les recherches sur les nanofils et leurs propriétés se sont considérablement intensifiées. La quantité annuelle de publications scientifiques sur le sujet a augmenté de manière impressionnante durant la dernière décennie [26]. Par conséquent, la littérature est trop dense pour pouvoir la présenter de manière exhaustive. Pour l'étude bibliographie qui va suivre, nous limiterons donc à quelques exemples.

Certains groupes se sont positionnés comme des acteurs majeurs dans la recherche autour des nanofils. Parmi eux, on peut trouver :

- le groupe de Lieber de l'université de Harvard aux Etats-Unis qui se concentre principalement sur les applications en microélectronique et capteurs ;
- le groupe de Yang de l'université de Berkeley aux Etats-Unis, davantage tourné vers les problématiques liées à l'énergie ;
- le groupe de Wang à Georgia Tech, intéressé par les nanofils semiconducteurs à base d'oxydes pouvant apporter des possibilités en tant que nanogénérateurs ou capteurs basés sur des effets de piézoélectricité ;
- le groupe de Ross de l'IBM Research Division à New York, spécialisé dans la caractérisation in situ par observations en microscopie électronique en transmission durant la croissance ;
- le groupe de Samuelson à l'université de Lund en Suède, focalisé sur l'aspect croissance de nanofils III-V et hétérostructurés pour la nanoélectronique et les propriétés optiques ;
- le groupe de Gösele et Schmidt au Max Planck Institute à Halle en Allemagne, orienté vers la croissance de nanofils d'éléments IV par CVD, MBE et par gravure ;
- le groupe de Korgel de l'université d'Austin au Texas, développant la technique de croissance en fluide supercritique depuis un peu plus d'une décennie et intéressé par les propriétés électroniques (notamment des nanofils de Ge) et magnétiques (notamment InMnAs).

Cette description est succincte et réductrice et de nombreux autres groupes participent activement au développement des techniques associées aux nanofils.

I.3. Potentiel applicatif des nanofils

Nous avons vu que les nanofils suscitent un vif intérêt de la communauté scientifique. Outre une augmentation possible des densités d'objets accessibles, en quoi l'utilisation de nanostructures peut-elle s'avérer avantageuse ? Pour tenter de répondre à cette question, nous allons maintenant présenter quelques exemples d'applications potentielles des nanofils.

I.3.1. Intégration de nanofils semiconducteurs pour la fabrication de transistors verticaux : amélioration du contrôle électrostatique des porteurs dans le canal

Dans un cadre que l'on peut qualifier de « more Moore », on peut envisager l'intégration de nanofils pour fabriquer des transistors verticaux. Un des problèmes majeurs lié à la diminution des dimensions des transistors concerne le contrôle électrostatique des porteurs dans le canal de conduction. Des « effets de canaux courts » d'importance croissante avec la réduction des longueurs de canaux posent désormais d'importants problèmes. On peut citer par exemple :

- l'effet d'abaissement de barrière par le potentiel de drain ou Drain Induced Barrier Lowering (DIBL). Pour des canaux de longueur inférieure à 100nm, l'application du champ électrique source-drain abaisse la barrière de potentiel normalement contrôlée exclusivement par la grille. Cet effet induit l'apparition de courants de fuite ce qui altère les caractéristiques du transistor et augmente sa consommation électrique ;
- les effets de porteurs chauds. En régime de saturation, le fort champ électrique (inversement proportionnel à la distance) entre source et drain procure une énergie cinétique importante aux porteurs. Ceux-ci peuvent alors ioniser des atomes du réseau et de ce fait libérer d'autres porteurs. Si l'énergie est très importante, un phénomène d'avalanche peut se produire et endommager le dispositif. Les porteurs créés par ionisation peuvent engendrer un courant de substrat important, eux aussi participer à un abaissement de la barrière de potentiel et ainsi dégrader le contrôle électrostatique par la grille ;
- l'effet tunnel dans les oxydes minces. La réduction des dimensions est associée à une réduction de l'épaisseur du diélectrique de grille. Dès lors, davantage de porteurs peuvent traverser cet oxyde par effet tunnel et dégrader le comportement du transistor. A l'heure actuelle, on peut considérer qu'une épaisseur de 5nm d'oxyde de grille est la limite basse pour conserver un courant de fuite acceptable par la grille.

A ces soucis technologiques, on peut aussi ajouter la saturation de la vitesse des électrons (régime quasi balistique) et des diffusions accrues pour les porteurs notamment du fait de l'augmentation de leurs interactions avec les interfaces. Ces phénomènes résultent en une limitation du courant dans le canal.

Ces différents problèmes peuvent être en partie résolus par une modification de la géométrie du transistor. Aussi, la réalisation de transistors horizontaux à double grille (FinFET[9]) a déjà permis de démontrer une amélioration significative des performances des dispositifs [27-28]. La géométrie nanofil est propice à l'utilisation de grilles enrobantes qui permettent un meilleur contrôle électrostatique des porteurs de charge. Avec cette géométrie, il a été démontré que la diminution des effets de canaux courts peut atteindre 35% [29-30] par rapport à la géométrie FinFET. L'avantage principal d'un transistor à nanofil est la réduction du courant à l'état OFF ce qui permet d'obtenir des rapports de courant ON/OFF très élevés.

Différents prototypes de transistors verticaux à base de nanofils ont vu le jour. On peut citer par exemple les travaux de Ng et al. sur la fabrication de transistors intégrant des

[9] " fin " signifie ailette ou nageoire. Ce terme désigne un canal de faible largeur (dans le plan de la surface) ce qui permet son enrobage par la grille pour améliorer le contrôle électrostatique des porteurs

nanofils de ZnO quasiment sans étape de lithographie [31] ou de Schmidt et al. avec des nanofils de Si [32].

La figure 2 présente quelques-uns de leurs résultats concernant la fabrication et les propriétés électriques des dispositifs.

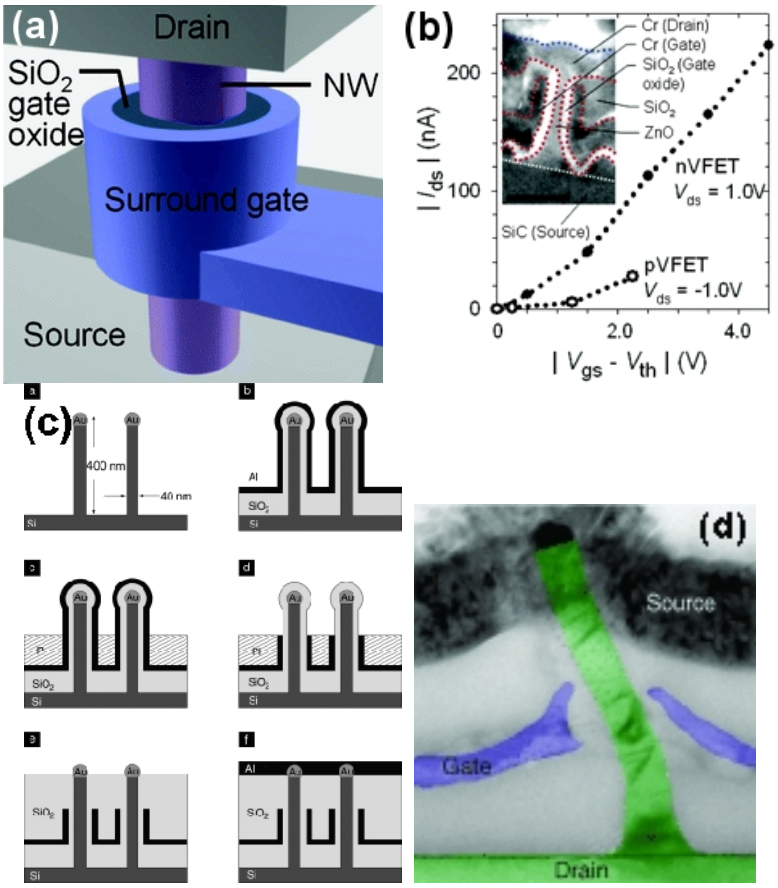

Figure 2 : (a) Représentation schématique d'un transistor FET à grille enrobante utilisant un nanofil (NW sur le schéma) et (b) comparaison des performances de transistors type n et p avec en insert une image TEM de la structure (nanofil de ZnO de 35nm de diamètre) (d'après [31]). (c) Schéma montrant les étapes nécessaires à l'intégration de transistors à base de nanofils de Si et (d) image de la structure finale utilisant un nanofil de Si de 40nm de diamètre en microscopie électronique en transmission (d'après [32])

Les résultats rapportés démontrent un bon contrôle du courant drain-source en fonction de l'application de la tension de grille. De plus, il est possible d'obtenir des transistors type p ou n avec différents modes de fonctionnement et présentant un faible encombrement surfacique. Au-delà des performances, difficilement comparables pour des matériaux et géométries différents, ces résultats semblent prometteurs et peuvent vraisemblablement être améliorés par (i) une meilleure passivation de la surface [33-34] notamment par utilisation d'oxydes high-k [35], (ii) une dispersion plus faible des dimensions et un meilleur contrôle des taux de dopage [36] et (iii) par une meilleure ingénierie des contacts [37-38].

Les comportements présentés sont toutefois assez proches de la réalisation de dispositifs fonctionnels et intégrables.

I.3.2. Des nanofils comme capteurs moléculaires ultrasensibles

Grâce à leur fort rapport surface/volume développé, les nanostructures en général et les nanofils en particulier sont de bons candidats pour la fabrication de capteurs moléculaires haute sensibilité. Dans ce cas, l'idée est d'exploiter les changements de conductivité du nanofil par la modification électrostatique de sa surface (O^-, O_2^-, H^+ et OH^- sont dans la plupart des cas les espèces interagissant avec les molécules à détecter). L'adsorption de molécules à la surface déplète le nanofil ce qui affecte considérablement sa résistivité [39] (figure3(c)). L'effet est aussi visible sur la tension de grille à appliquer pour restaurer la conductivité initiale dans le cas d'un dispositif du type transistor [40].

Comme l'action et l'encombrement stérique (lié à la densité de molécules adsorbables sur une surface donnée) de chaque molécule diffèrent, on peut obtenir une bonne sensibilité à l'élément adsorbé (figure 3(a)). Il est par ailleurs possible de rafraîchir le dispositif en désorbant les molécules présentes à sa surface par chauffage ou par application d'une tension de grille [41]. Les capteurs réalisés avec des nanofils ou des nanotubes apparaissent plus rapides (figure 3(b)) et plus sensibles que des capteurs de technologie planaire [39, 42].

L'utilisation de nanofils de différents matériaux permet d'obtenir par exemple une sensibilité à la présence de gaz inflammables ou toxiques. Les différents essais prouvent, entre autres, une détection efficace du monoxyde [43] et du dioxyde d'azote [39-42], de l'éthanol [39], du monoxyde de carbone [39,44], de l'ammoniac [40-42] et de l'oxygène [44].

Il est aussi possible d'envisager une fonctionnalisation des dispositifs, par exemple en déposant des nanoparticules à la surface des nanofils [45] ou par greffage moléculaire. On peut alors augmenter de manière significative le signal de détection par une sorte de catalyse de surface [45] ou rendre le dispositif sensible à un type de molécule particulier. Il est par exemple possible de fabriquer des capteurs à ADN [46] par ce type de greffe.

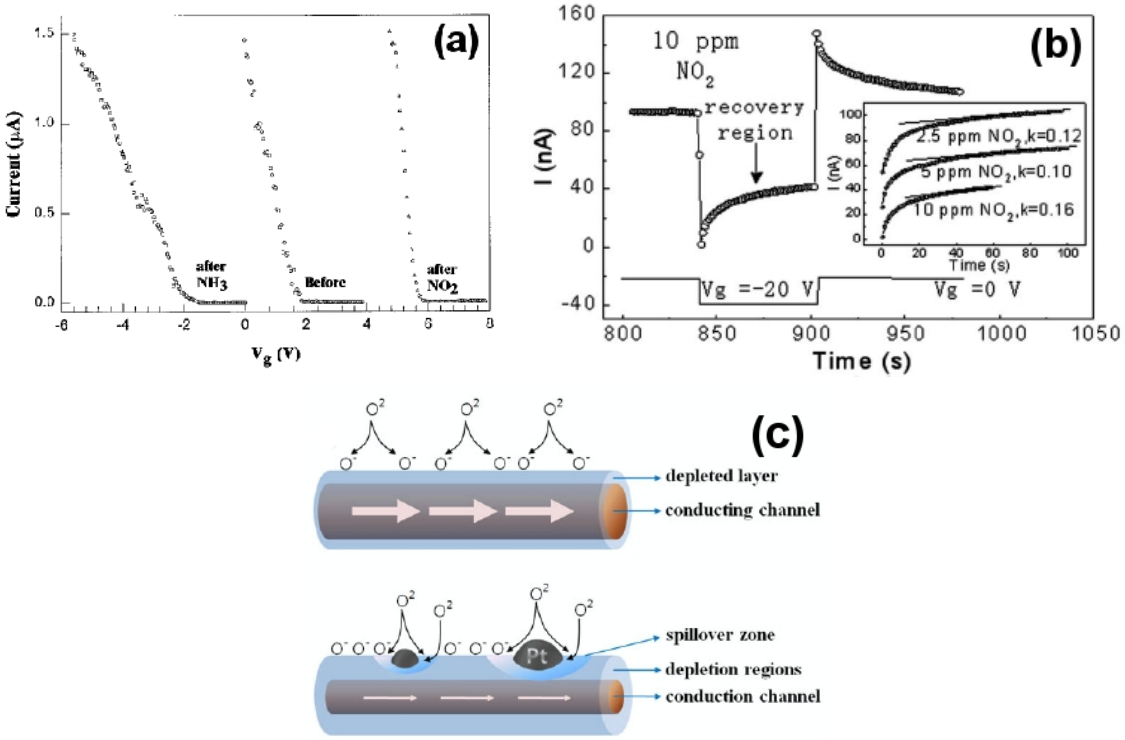

Figure 3 : (a) Détection sélective de différents gaz par modification de la tension de grille à appliquer afin de mettre en conduction le nanofil (d'après [42]). (b) Réponse temporelle du dispositif en fonction d'une introduction pulsée de 10ppm de NO_2. Le temps de réponse du système est inférieur à 10s (d'après [41]). (c) Représentation schématique de la déplétion du nanofil suite à l'adsorption de molécules d'oxygène à sa surface. La fonctionnalisation par des nanoparticules de Pt renforce le phénomène (d'après [45]).

Une très jolie application utilisant des nanofils fonctionnalisés par des particules oxydoréductrices (redox) et intégrés dans des dispositifs de type transistor a été récemment proposée par Duan, Huang et Lieber [47] (figure 4(a)). La combinaison des propriétés de transport, contrôlées efficacement par l'application d'une tension de grille en face arrière de l'échantillon, avec les propriétés de rétention acquises du fait de la fonctionnalisation, permet la fabrication de mémoires non volatiles sur une durée excédant 20 minutes.

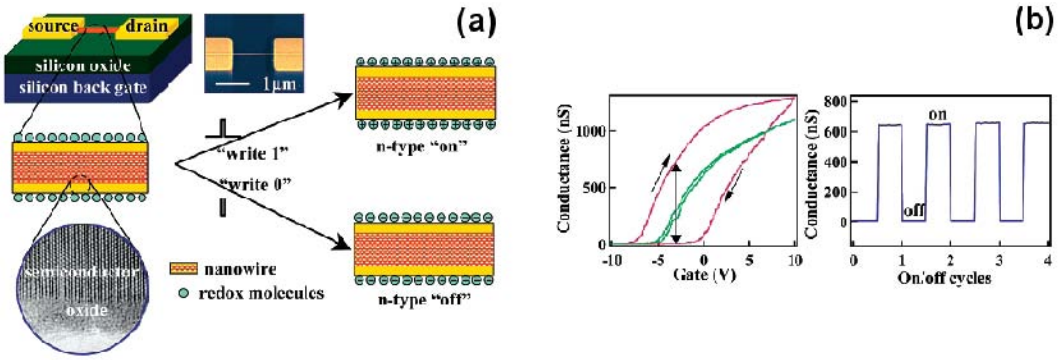

Figure 4 : (a) Explication schématique du fonctionnement d'un point mémoire réalisé à l'aide d'un nanofil fonctionnalisé par des molécules redox. (b) Hystérésis de conductivité avant (en vert, faible hystérésis) et après (en rouge, large hystérésis) fonctionnalisation du nanofil et observation du fonctionnement en cycles ON/OFF pilotés par application de la tension de grille (d'après [47])

La fonctionnalisation d'un nanofil présentant un comportement de type n engendre l'apparition d'un effet d'hystérésis important sur la caractéristique courant drain en fonction de la tension de grille (figure 4(b)). Cet effet d'hystérésis s'explique par une corrélation entre la densité de charges dans le nanofil et l'état d'oxydation des particules redox en surface. Pour une tension de grille négative, le nanofil type n est déplété et les molécules en surface peuvent être oxydées. Les molécules chargées positivement ont alors un effet de compensation de la grille ce qui augmente la tension de seuil pour la mise en conduction du nanofil. Le cas opposé se produit pour des tensions de grille positives et provoque le même effet. Le système est donc bistable et possède deux états bien distincts : un état de faible conductivité qui sera l'état OFF et un état de forte conductivité qui constituera l'état ON. Le rapport de conductivité entre les états ON et OFF atteint 10^4. La rétention de l'information est assurée par l'existence d'une couche d'oxyde à la surface des nanofils.

I.3.3. Des nanofils comme émetteurs-récepteurs de photons

Les nanofils ont aussi un fort potentiel pour des applications optiques. Les principaux avantages par rapport aux technologies planaires sont :

(i) la très bonne cristallinité des nanofils. Elle limite l'influence de défauts agissant comme des centres recombinant non radiatifs et limitent les rendements optiques. Il s'agit d'une des motivations principales pour la croissance de nanofils de GaN [48-49] et de ZnO [50-52] par exemple ;

(ii) la possibilité de contrôler la structure de bandes par l'incorporation d'hétérostructures. Du fait du fort rapport surface/volume, il est a priori possible de fabriquer des hétérostructures avec des matériaux possédant des différences de paramètre de maille importantes. La relaxation des contraintes engendrées se produit à la surface sans créer de défaut dans le nanofil [53-55]. Il devient alors possible de créer des puits quantiques dans le nanofil pour adapter ses propriétés optiques à l'application souhaitée ;

(iii) la bonne extraction du signal. La « rugosité » de surface liée à la présence des nanofils est avantageuse pour en extraire commodément le signal photonique ou pour disposer d'une absorption importante pour la fabrication de cellules photovoltaïques ;

(iv) le couplage optoélectronique. Du fait de la nature semiconductrice de certains nanofils, il est envisageable d'exciter électriquement un nanofil individuel pour le faire électroluminescer ou, à l'inverse, récupérer le signal d'un nanofil soumis à une excitation lumineuse et siège de recombinaisons créant un photocourant ;

(v) les éventuels effets de confinement. La diminution des dimensions peut conduire à une discrétisation des niveaux d'énergie. Il est aussi possible d'obtenir une modification des niveaux d'énergie discrets eux-mêmes et donc de la longueur d'onde d'émission/absorption dans une certaine mesure ;

(vi) la géométrie anisotrope. La géométrie particulière des nanofils laisse supposer des possibles applications en tant que guides d'onde dans le sens de la longueur du nanofil.

Il ne faut cependant pas négliger certains inconvénients :

(i) le premier est inhérent aux nanofils d'éléments IV. De nombreux laboratoires travaillent sur l'intégration de nanofils de Si ou Ge pour en faire les éléments de base d'une technologie « tout optique » compatible avec l'industrie Si. Si des applications en tant que guides d'onde [56] et cavités optiques à grand facteur de qualité ont un fort potentiel [57-58], la réalisation de sources lumineuses nanométriques reste très difficile à mettre en œuvre. Le gap indirect du Si et des matériaux IV limite le rendement des recombinaisons radiatives nécessaires pour atteindre ces objectifs ;

(ii) le second est lié à la croissance VLS pour laquelle l'or est très souvent utilisé. Les niveaux profonds de l'or dans le gap peuvent « tuer » la luminescence du matériau. L'or est donc un métal à éviter ou alors il faut, après croissance, purifier le matériau par des recuits adaptés ;

(iii) enfin, la surface du nanofil elle-même est limitante car les liaisons pendantes qu'elle comporte agissent aussi comme des pièges recombinants. Une méthode efficace de passivation de la surface est donc nécessaire [59].

Les exemples de travaux montrant le potentiel des nanofils pour des applications optiques sont nombreux. En voici quelques-uns.

On peut élaborer des dispositifs émetteurs de photons à longueur d'onde variable. Ainsi, des variations de composition à l'intérieur des nanofils (par exemple $GaAs/GaAs_{1-x}P_x/GaAs$ avec x variable) permettent d'ajuster la longueur d'onde d'émission [60]. D'autres systèmes présentent des comportements similaires lorsque que l'on fait varier le diamètre des nanofils [61-63].

Pettersson et al. ont démontré la réalisation de détecteurs de rayonnement infrarouge à partir de nanofils d'InAs contenant des insertions d'InAsP [64]. Bae et al. [65] et Zhang et al. [66] ont élaboré des photodétecteurs fonctionnels en utilisant des nanofils de Si. Cao et al. ont montré l'importance des dimensions sur les propriétés d'absorption de nanofils de Ge sur une gamme allant du visible à l'infrarouge [67]. Les propriétés du matériau massif ne sont donc pas les seules rentrant en compte pour les propriétés observées.

Les premiers jalons du concept de laser à base de nanofils ont été posés au début des années 2000 par Huang et al. [68] puis par Johnson et al. [69]. Leur travaux portaient sur l'excitation optique de nanofils de ZnO. Par la suite, l'effet laser a été obtenu avec des nanofils de CdS [70-71] et de GaN [72-73].

Ces quelques exemples montrent l'étendue des possibilités offertes par l'intégration de nanofils dans des dispositifs optoélectroniques. Au final, l'objectif ultime est l'intégration de l'ensemble de la chaîne d'émission, guide d'onde et détection pour la conception de circuits dans lesquels l'information serait traitée essentiellement de manière optique. On peut même envisager des circuits complètement nomades et autonomes en implémentant des cellules photovoltaïques. C'est ce que suggèrent Peidong Yang et al. dans leur prospective parue en 2010 [26]. La figure 5 donne un aperçu de ce à quoi pourrait ressembler un tel circuit dans les années à venir.

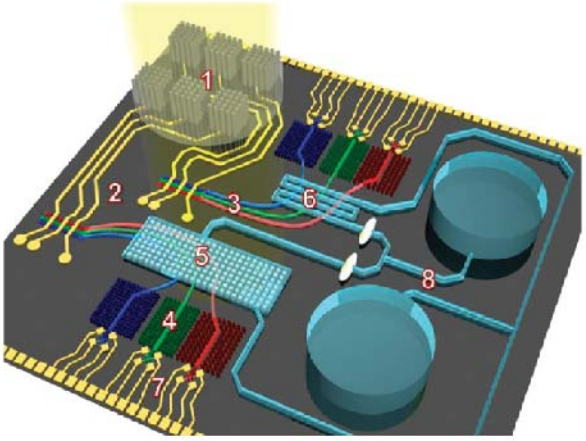

Figure 5 : Schéma d'un circuit tout optique de traitement de l'information. On retrouve tous les éléments nécessaires au traitement autonome de l'information optique à savoir des cellules solaires intégrées pour alimenter le dispositif (1), des diodes laser ou électroluminescentes pour assurer la fonction d'émission (2), des nanorubans filtrant l'information lumineuse (3), des nanofils permettant le guidage des ondes photoniques (4) et des photodétecteurs à base de nanofils (7). Dans la publication, des interactions entre les photons et des échantillons liquides provenant de systèmes microfluidiques (8) sont aussi envisagées pour analyses (5) et (6) (d'après [26])

I.3.4. Des nanofils pour l'énergie

Les énergies renouvelables ont l'avantage d'être inépuisables et leur exploitation engendre peu d'impact environnemental. Parmi celles-ci, les énergies thermoélectriques et photovoltaïques bénéficient d'un attrait grandissant. Aussi, l'utilisation de technologies à base de nanofils pour des applications de production ou de récupération d'énergie concentre beaucoup de travaux de recherche. En effet, les différentes morphologies, dimensions et densités de nanofils qu'il est possible de produire sont autant de paramètres ajustables pour obtenir des rendements de conversion élevés. Nous allons maintenant discuter quelques exemples d'applications potentielles dans le domaine de l'énergie.

I.3.4.1. Cellules photovoltaïques

Les cellules solaires sont des générateurs d'énergie au potentiel intéressant. Leur miniaturisation poussée à l'extrême pourrait permettre leur intégration en tant que microsources d'énergie dans les systèmes nanoélectroniques (figure 5). Aujourd'hui, elles sont largement basées sur des technologies Si.

L'objectif de l'utilisation d'une cellule photovoltaïque est de transformer le rayonnement lumineux auquel elle est soumise en différence de potentiel entre deux électrodes. De manière simpliste, le principe de fonctionnement est le suivant :

(i) une jonction pn est créée dans une plaquette de Si ;

(ii) cette plaquette est métallisée pour obtenir une structure sandwich métal/jonction/métal ;

(iii) le rayonnement incident au niveau de la jonction va générer une paire électron-trou ;

(iv) les porteurs (électron et trou) sont alors séparés sous l'effet du champ électrique permanent au niveau de la jonction ;

(v) la recombinaison est alors évitée et on obtient une accumulation de charges au niveau des deux électrodes soit une tension électrique.

Pour améliorer les rendements de conversion, deux points sont à prendre en compte.

La jonction doit avant tout absorber efficacement le rayonnement incident. L'efficacité d'absorption est principalement liée aux matériaux utilisés. Des empilements de différents matériaux ou la réalisation de cellules tandem ont donc vu le jour afin de maximiser les rendements dans la gamme spectrale d'absorption. Tous les photons incidents ne sont cependant pas dirigés vers la zone d'intérêt de la jonction. Une nanostructuration de la surface peut apporter un gain au niveau du rendement de collection des photons.

Ensuite, la séparation et la collection des porteurs photogénérés doivent être efficaces. Pour cela, les matériaux doivent être de bonne qualité puisque les éventuels défauts peuvent piéger les porteurs. L'élaboration de matériaux parfaitement monocristallins permet d'améliorer les rendements mais les coûts sont alors beaucoup plus élevés.

Dans ce contexte, l'utilisation de nanostructures ou de matériaux nanostructurés représente une approche générale pour réduire les coûts de fabrication et améliorer le rendement photovoltaïque [74]. Les nanofils représentent donc une alternative intéressante. Quelques prototypes ont été mis au point [74] et utilisent deux configurations principales :

- la première consiste à réaliser le dispositif autour d'un nanofil. Cette approche est présentée sur la figure 6 [74]. Pour cela, il faut d'abord obtenir une jonction pn au sein du nanofil pour ensuite connecter les zones dopées n et p de façon indépendante pour collecter les porteurs photogénérés. Cette approche requière donc une grande maîtrise, autant au niveau croissance que technologique. L'addition d'une zone intrinsèque (i) permet d'éviter de court-circuiter les zones p et n. Dans cette structure, les électrons n'auront qu'une très petite distance à parcourir au travers de la couche coquille, limitant de ce fait les possibles recombinaisons [75] Toutefois, la surface de collection est faible et il faut intégrer une multitude de dispositifs de ce type en parallèle pour maximiser la quantité de photons collectés.
- la seconde configuration est plus proche d'une solution industrielle. L'idée est de fabriquer le même genre de dispositif mais cette fois sur une assemblée de nanofils verticaux [76]. La surface de collection est dans ce cas beaucoup plus importante et les contraintes de fabrication réduites.

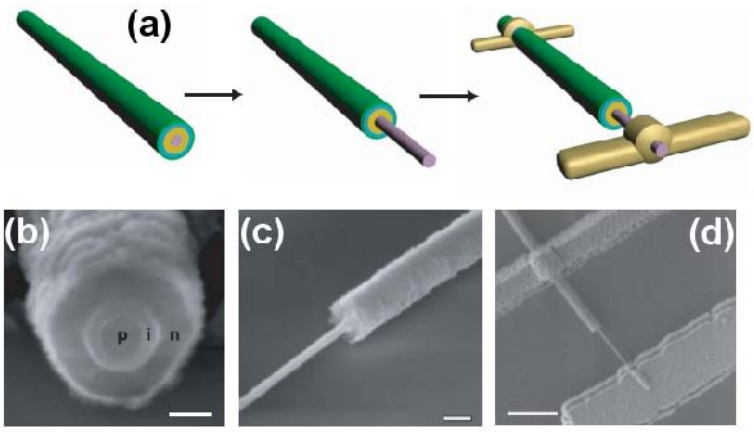

Figure 6 : Réalisation d'une cellule photovoltaïque par connexion d'un nanofil hétéostructuré. (a) Schéma expliquant le principe d'élaboration de la structure. La formation d'une hétérostructure radiale maximise la surface de collection mais une jonction pn dans le sens de la longueur du nanofil peut aussi fonctionner en théorie. (b) Image MEB en coupe du nanofil hétérostructuré. Barre d'échelle : 100nm. (c) et (d) Images MEB du dispositif. Barres d'échelle : 200nm et 1,5µm respectivement. D'après [74]

Ces exemples montrent qu'il est possible de concevoir et réaliser les éléments actifs des cellules photovoltaïques avec des nanofils. Les dispositifs présentés sont fonctionnels mais les rendements restent faibles. La nanostructuration de surface par l'intégration de nanofils semble cependant prometteuse dans le cadre d'une augmentation du rendement de collection des photons incidents [65]. La technologie rapportée ici n'en est qu'à ses débuts et

de nombreux points restent par conséquent à améliorer pour atteindre des rendements concurrentiels.

I.3.4.2. Batteries

Un des problèmes majeurs liés au développement de systèmes électroniques embarqués ou « nomades » concerne leur alimentation. En effet, la multiplication des applications est beaucoup plus rapide que le développement des accumulateurs eux-mêmes. Un gros effort doit donc être mené sur ce point.

La qualité d'un accumulateur est quantifiée par sa densité d'énergie. Elle reflète la quantité d'énergie qu'il est possible de stocker par unité de volume et est donc directement reliée à l'autonomie de la batterie. Les accumulateurs les plus performants en terme de densité d'énergie sont les accumulateurs lithium ce qui explique leur place prépondérante sur le marché de l'électronique portable. La batterie lithium-ion fonctionne grâce à l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode négative en graphite.

Si le graphite est le matériau le plus couramment utilisé en tant qu'anode, il peut être remplacé par le Si qui possède une capacité d'absorption environ 10 fois plus importante. Au cours des cycles de charge/décharge, des ions lithium sont absorbés par l'électrode de Si puis libérés. Du fait de ces réactions, l'électrode de Si voit son volume augmenter puis diminuer. Après plusieurs cycles de charge/décharge, le Si a tendance à se fissurer à cause des contraintes engendrées lors des variations de volume. A terme, le fonctionnement du dispositif se dégrade fortement.

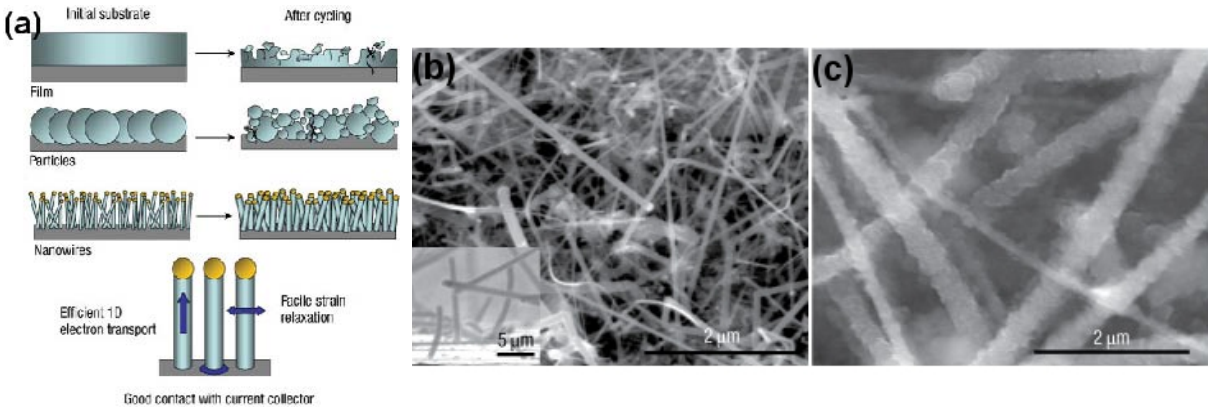

Figure 7 : (a) Schéma exposant les problèmes rencontrés pour les électrodes traditionnelles et l'apport potentiel des nanofils. (b) et (c) Images MEB de nanofils de Si avant et après un cycle de charge. Entre les deux états, la structure des nanofils est fortement modifiée et les nanofils cristallins de Si se transforment en nanofils amorphes de Li_xSi. D'après [77]

Pour contourner ce problème, Chan et al. ont proposé l'utilisation de nanofils de Si en tant qu'anode [77]. La figure 7 explique l'apport des nanofils pour cette application (figure 7(a)) et montre la morphologie des nanofils durant un cycle de fonctionnement (figures 7(b) et 7(c)). Grâce à l'utilisation des nanofils, la durée de vie des accumulateurs est augmentée. Le fort rapport surface/volume des nanofils favorise la relaxation des contraintes ce qui permet d'éviter une dégradation trop rapide des dispositifs. L'utilisation de nanofils permet donc une meilleure tenue mécanique tout en conservant les propriétés avantageuses du Si pour le stockage des ions lithium.

I.3.4.3. Thermoélectricité

Si les accumulateurs ne permettent pas encore de stocker une quantité importante d'énergie à long terme, on peut, par contre, essayer de limiter les pertes. En effet, une partie importante de l'énergie consommée est dissipée sous forme de chaleur. La récupération d'au moins une partie de cette chaleur pourrait augmenter grandement l'autonomie de nos

appareils. Il s'agit d'un des objectifs principaux d'une thématique en pleine expansion : la thermoélectricité. L'effet thermoélectrique lie le flux de chaleur traversant un matériau au courant électrique qui le parcourt. La thermoélectricité se base sur la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique et inversement.

Les objectifs visés sont :

- *la réfrigération thermoélectrique.* Le but est alors de déplacer des calories dans un matériau par l'application d'un courant électrique. Concrètement, cela revient à limiter la diffusion thermique dans un circuit ;

- *la génération électrique*. Il s'agit de la conversion d'un flux de chaleur en courant électrique. Cela permettrait de récupérer l'énergie dissipée pour, par exemple, réalimenter le système.

Pour obtenir de bons rendements de conversion, l'élaboration de matériaux de conductivités électriques et thermiques maîtrisées est nécessaire. Malheureusement, ces deux paramètres sont interdépendants. Aussi, il faut définir un facteur de mérite, appelé ZT, rendant compte du rapport entre les deux types de conductivités mentionnées. Un facteur ZT élevé indiquera donc un matériau présentant une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique. Cela implique un découplage efficace entre la conduction thermique liée aux phonons (échange de chaleur par vibrations du réseau) et la conduction électronique.

A l'heure actuelle, les matériaux thermoélectriques les plus utilisés sont le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) et ses alliages avec l'antimoine Sb et le sélénium Se, entre autres. Ces matériaux présentent un ZT proche de 1. Cependant, ces matériaux sont très toxiques et sont difficilement intégrables pour une production à grande échelle. Il serait donc préférable d'utiliser des matériaux à base de Si. Le Si présente quant à lui une conductivité thermique élevée et un faible ZT (environ 0,01) à 300K [78]. Il faut donc trouver une solution permettant d'améliorer ses performances. Aussi, l'étude des structures de basses dimensionnalités est devenue très importante depuis que des améliorations notables du facteur de mérite ZT ont été prédites puis observées [79] (figure 8). Par exemple, des valeurs expérimentales de ZT allant jusqu'à 2,4 ont été obtenues avec des super réseaux Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 [80]. Les nanostructures doivent pour cela posséder une ou plusieurs dimensions inférieures au libre parcours moyen des phonons. Pour cette raison, l'utilisation de nanofils ou, encore mieux, de nanofils hétérostructurés, peut s'avérer intéressante.

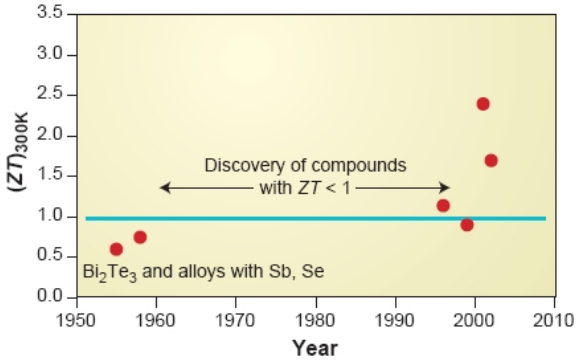

Figure 8 : Evolution des facteurs de mérite observés jusqu'à 2004. D'après [79]

Des mesures de conductivités ont donc été menées sur des nanofils isolés. Li et al. ont mis en évidence un effet très important de la réduction du diamètre des nanofils de Si sur leur conductivité thermique [81] (figure 9(a)). La réduction de ce diamètre permet de diminuer efficacement la conductivité thermique. L'incorporation d'hétérostructures Si/SiGe dans un nanofil a aussi une grande influence (figure 9(b)) [81]. La conductivité thermique d'un nanofil de 58nm de diamètre est, par exemple, divisée par environ 5 après incorporation de tronçons SiGe. De plus, la comparaison entre des nanofils hétérostructurés Si/SiGe et des super réseaux Si/SiGe confirme une diminution de la conductivité thermique dans les structures du type nanofil. Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe semblent donc avoir un fort potentiel en tant que matériaux thermoélectriques performants.

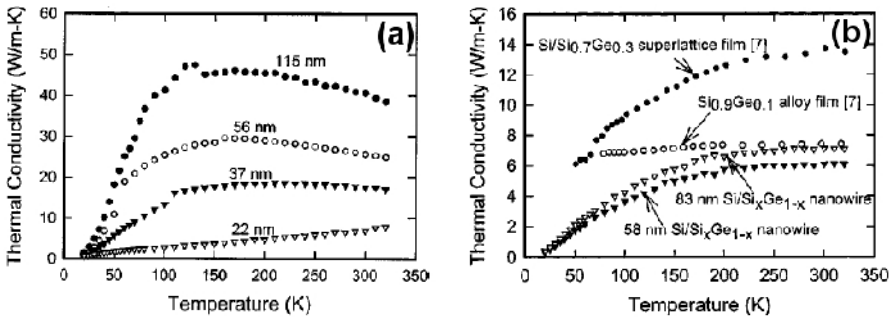

Figure 9 : (a) Diminution de la conductivité thermique mesurée pour des nanofils de Si en réduisant leur diamètre. D'après [81]. (b) Comparaison entre les conductivités thermiques mesurées dans un super réseau $Si/Si_{0,7}Ge_{0,3}$, dans un alliage $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ massif et dans des nanofils hétérostructurés Si/Si_xGe_{1-x}. D'après [82]

Enfin, Hochbaum et al. ont pu démontrer la très grande importance de l'état de surface des nanofils de Si sur leur conductivité thermique [83]. La comparaison de la conductivité thermique de nanofils obtenus par gravure (figure 10(a)) ou par croissance VLS (figure 10(b)) indique que, davantage que leur diamètre, c'est bien leur rugosité de surface qui est déterminante pour le transport des phonons. Dans cet article, Hochbaum et al. montrent que la conductivité thermique peut être abaissée à environ 1,6 W/m.K (figure 10(c)) ce qui leur permet de calculer un ZT de 0,6 à température ambiante.

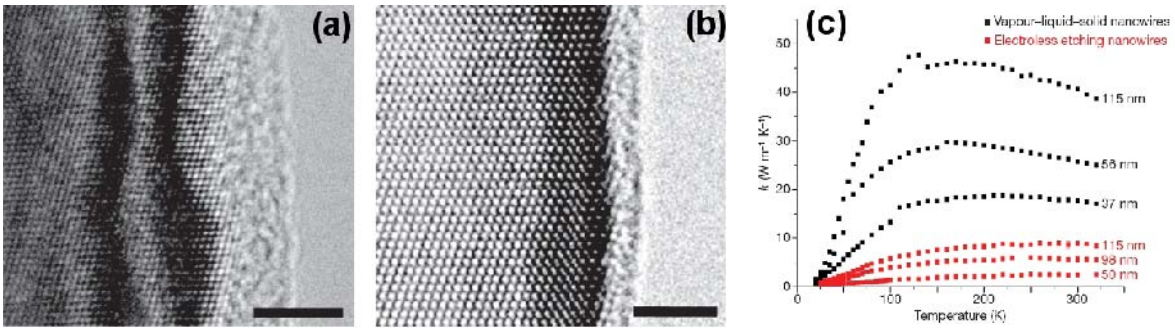

Figure 10 : Effet d'une nanostructuration de la surface des nanofils sur leur conductivité thermique. (a) et (b) Images TEM de la surface de nanofils élaborés (a) par gravure et (b) par croissance VLS. La surface obtenue par gravure présente une rugosité plus importante. Les barres d'échelle représentent 4nm et 3nm pour les figures 10(a) et 10(b) respectivement. (c) Comparaison des conductivités thermiques pour différents échantillons. La rugosification de la surface permet de diminuer fortement la conductivité thermique. D'après [83]

Ces quelques exemples montrent qu'une structuration appropriée peut permettre d'améliorer considérablement les performances de matériaux aux caractéristiques a priori inadaptées. Les premières valeurs de ZT obtenues avec des nanofils de Si sont prometteuses [83-84]. Avec un dopage, des dimensions et un état de surface optimisés, la valeur de ZT augmentera très probablement. La combinaison de ces paramètres en parallèle avec l'incorporation d'hétérostructures montre que les perspectives sur le sujet sont encore nombreuses.

I.3.5. Des nanofils comme matériau pour l'électronique de spin

Comme nous l'avons évoqué succinctement en introduction, l'électronique utilise le déplacement de charges électriques pour véhiculer l'information. Pour augmenter la densité et la complexité des circuits intégrés, on peut imaginer utiliser le spin des porteurs de charge. C'est le domaine de l'électronique de spin ou spintronique. Cette discipline concerne

l'association de dispositifs microélectroniques avec des matériaux magnétiques dans le but d'utiliser conjointement les propriétés de conduction et de polarisation en spin des porteurs.

I.3.5.1. Les possibilités de l'électronique de spin

Les principaux effets utilisés aujourd'hui sont la magnétorésistance géante ou Giant MagnetoResistance (GMR) [85] et la magnétorésistance tunnel ou Tunnel MagnetoResistance (TMR) [86]. Ces deux effets sont basés sur une variation de la résistance électrique en fonction de l'état d'aimantation de deux électrodes ferromagnétiques[10] constituant le dispositif. La figure 11 explicite cet effet. Ces principes sont actuellement employés dans les têtes de lecture des disques durs présents dans nos ordinateurs (GMR) et dans les mémoires magnétiques de types MRAM[11] (TMR) [87].

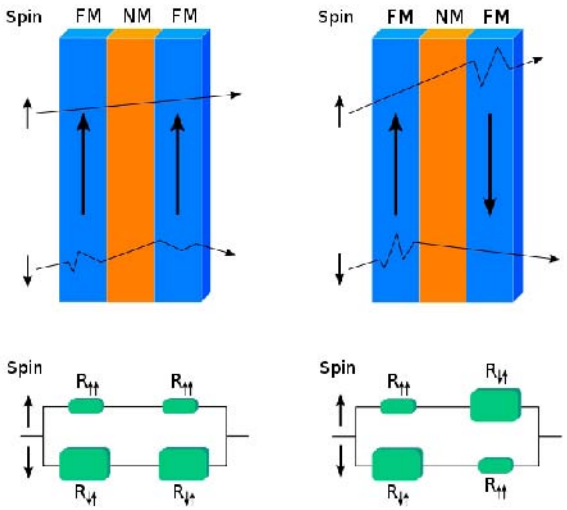

Figure 11 : Principe de fonctionnement d'une vanne de spin (couches ferromagnétiques (FM) séparées par une barrière métallique non magnétique (NM)) utilisant l'effet GMR. Si les couches FM ont des aimantations opposées, la résistance est nettement plus importante que lorsque les aimantations sont parallèles. On obtient donc une sorte d'interrupteur permettant de déterminer le sens d'aimantation (donc l'information binaire 0 ou 1) par mesure de la résistance de l'empilement. Le même type de structure permet d'obtenir l'effet TMR en remplaçant le métal non magnétique par une fine couche d'oxyde non magnétique utilisée comme barrière tunnel

L'utilisation du spin des porteurs semble être une alternative particulièrement intéressante aux composants actuels de la microélectronique. L'expérience qui résume le mieux l'apport potentiel de l'électronique de spin en microélectronique est le transistor de Datta et Das [88]. Ce modèle, qui fait aujourd'hui référence, est présenté sur la figure 12. L'idée de ce type de transistor est d'associer des matériaux magnétiques et des matériaux semiconducteurs, isolants ou supraconducteurs, au sein d'une structure unique. Il s'agit de combiner l'asymétrie des densités d'états des électrons de spins *up* et *down* des métaux ferromagnétiques avec les propriétés spécifiques des matériaux précédemment cités.

[10] Aimantables dans un champ et pouvant conserver cette aimantation hors de la zone d'influence du champ
[11] Magnetic Random Access Memory

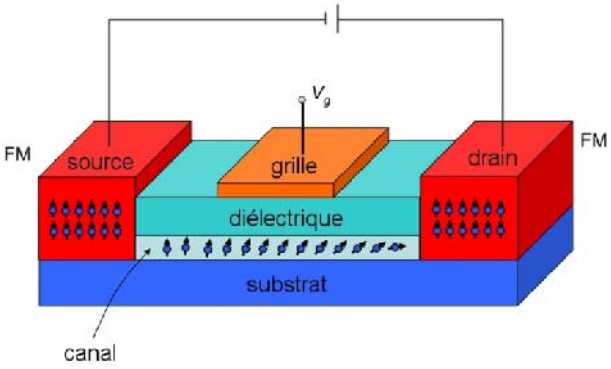

Figure 12 : Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ utilisant le spin des porteurs de charge ou spinFET

Comme indiqué sur la figure 12, le transistor à spin est constitué de quatre éléments :

- deux électrodes ferromagnétiques (FM) correspondant à la source et au drain d'un transistor classique, la source servant à injecter les électrons polarisés en spin, le drain servant à les collecter ;
- un canal semiconducteur dans lequel s'effectue le transport des porteurs de charge ;
- une grille permettant de contrôler à la fois la création du canal de conduction, la densité de porteurs et leur état de spin

Ce type de transistor pourrait présenter des caractéristiques très intéressantes pour des applications hautes fréquences si la polarisation en spin obtenue est suffisante [89-90]. Cela pourrait par ailleurs rendre possible la gestion de signaux à valeurs logiques multiples [89]. Une augmentation considérable de la densité d'intégration serait alors possible.

I.3.5.2. La recherche d'un matériau pour l'injection de spin : l'apport d'une nanostructuration

Trois facteurs sont essentiels au bon fonctionnement de ce type de transistor. Il faut réussir à injecter un courant polarisé en spin dans le semiconducteur, s'assurer que les porteurs ne se dépolarisent pas durant leur transport dans le canal tout en contrôlant la précession de leur spin à l'aide de la grille (couplage spin-orbite ou effet Rashba [91] ; la précession de spin est proportionnelle au champ électrique transverse engendré par la tension de grille) et enfin analyser la polarisation du courant en sortie.

La validité du contrôle du couplage spin-orbite par l'application d'une tension de grille a été vérifiée dans des hétérostructures avec des électrodes de grille du type $In_{0,53}Ga_{0,47}As/In_{0,52}Al_{0,48}As$ [92].

Une détection optique de la polarisation en spin peut être réalisée en utilisant une spin-LED [93].

Il a été démontré théoriquement et expérimentalement que l'injection directe d'un courant polarisé en spin au travers d'un contact ohmique d'un métal ferromagnétique vers un semiconducteur ne pouvait pas fonctionner [94]. En effet, la différence de conductivité entre les deux composés (liée à la différence de densités d'états) entraîne de façon systématique la dépolarisation du courant à l'interface. On ne peut guère espérer par cette technique une polarisation du courant supérieure à 0,1% [94]. Rashba [95], puis Fert et Jaffrès [96], ont proposé d'effectuer l'injection au travers d'une barrière Schottky ou tunnel. Depuis, plusieurs groupes ont réalisé des expériences démontrant la justesse de ces modèles. Il est aussi possible de réaliser un pompage optique avec une onde polarisée circulairement droite ou gauche et dont la longueur d'onde est légèrement inférieure à celle de la bande interdite du semiconducteur [97]. Ce phénomène est généralement désigné par l'expression « orientation optique ». Cette propriété repose sur les règles de sélection optique pour les transitions interbandes. Enfin, une dernière solution, plus élégante et moins contraignante, consisterait

à injecter un courant polarisé en spin à partir d'un élément ferromagnétique non métallique vers un semiconducteur.

Pour obtenir l'injection directe à partir d'un matériau ferromagnétique, la voie la plus prometteuse et la plus simple semble être celle des semiconducteurs ferromagnétiques. Il s'agit d'introduire des éléments magnétiques dans un réseau cristallin semiconducteur. L'interaction d'échange entre les moments magnétiques portés par les ions introduits et les moments magnétiques de spin des porteurs de charge peut être suffisamment forte pour qu'un ferromagnétisme de bande apparaisse. Pour l'utilisation d'un tel composé en microélectronique, il est nécessaire que le comportement ferromagnétique persiste au-delà de la température ambiante. Cette propriété est quantifiée par la température de Curie du matériau, c'est-à-dire la température T_C au-delà de laquelle un corps ferromagnétique perd son magnétisme spontané (voir chapitre III paragraphe III.6). Au-delà de cette température les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique.

De nombreux travaux ont déjà été réalisés à ce sujet. Plusieurs éléments magnétiques ont été incorporés dans des semiconducteurs II-VI, III-V, ou IV-IV avec des résultats plus ou moins probants. Des phases ferromagnétiques ont été mises en évidence mais les T_C restent faibles. Dietl et al. [98] ont montré qu'un dopage au manganèse (Mn) permet de former des phases magnétiques avec des semiconducteurs de type p. De plus, de tous les éléments de transition, le Mn est celui qui présente le spin le plus important (5/2). C'est pourquoi, le Mn est probablement l'élément le plus utilisé dans le cadre de la recherche sur les semiconducteurs ferromagnétiques. La synthèse d'un semiconducteur IV dopé au Mn représente donc un enjeu important. Le Si présente un faible couplage spin-orbite et une structure de bandes défavorable à l'électronique de spin (pour l'orientation optique notamment). En revanche, les propriétés des bandes électroniques du Ge semblent plus favorables. Par ailleurs, des travaux théoriques [99] ont montré que, dans sa phase ferromagnétique diluée, le GeMn est un demi-métal. Cela qui signifie qu'un seul état de spin est présent au niveau de Fermi. Par conséquent, un courant de trous dans le GeMn est prédit 100% polarisé en spin. Le GeMn semble donc être le meilleur candidat pour une injection de spin efficace dans le Si ou le Ge.

Un certain nombre de groupes travaillent déjà dans cette voie. Parmi ceux-ci, voici les résultats les plus intéressants qui ont été publiés jusqu'à maintenant :

- Zeng et al. [100] ont identifié une phase Ge_3Mn_5 ferromagnétique jusqu'à 296K. En revanche, les couches obtenues par MBE dans lesquelles on retrouve cette phase ont un caractère métallique et non semiconducteur ;
- l'équipe italienne de d'Orazio [101] a synthétisé des couches de Ge dopées avec une concentration en Mn entre 2% et 4%. Les couches présentent des températures de Curie de l'ordre de 250 K ;
- au Japon, l'équipe de Takizawa [102] a obtenu une phase métallique de type Mn_3Ge présentant une température de Curie supérieure à 400K au détriment, ici encore, du caractère semiconducteur ;
- Cho et al. ont rapporté la formation de phases $Ge_{1-x}Mn_x$ avec x≈6% ayant un comportement antiferromagnétique en dessous de 150K et ferromagnétique jusqu'à 280K [103] ;
- enfin, les travaux effectués dans notre laboratoire au SP2M du CEA Grenoble ont permis d'observer des propriétés ferromagnétiques à température ambiante dans des couches de $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ élaborées par MBE à basse température [104]. La phase obtenue est donc très prometteuse pour des applications en spintronique. Elle se présente sous forme de colonnes nanométriques riches en Mn entourées par une matrice de Ge (figure 13). Aucun précipité ou « cluster » métallique n'est observé. En plus de la formation de nanocolonnes, le Mn s'incorporerait dans la maille du Ge formant potentiellement une structure de type semiconducteur magnétique dilué ou Dilute Magnetic Semiconductor (DMS).

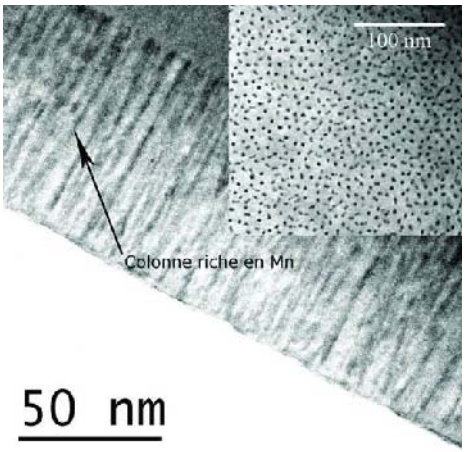

Figure 13 : Image de microscopie électronique en transmission ou Transmission Electron Microscopy (TEM) de nanocolonnes riches en Mn dans une matrice de Ge. La direction de croissance des colonnes est [100] et leur diamètre moyen de 3nm. D'après [104]

Ces résultats confirment le fort potentiel des semiconducteurs magnétiques à base de GeMn. Les fortes T_C mesurées laissent supposer un couplage efficace entre les moments portés par les entités magnétiques dans la structure. Cet effet pourrait être lié à la nanostructuration obtenue. Aussi, le dopage de nanofils ou de boites quantiques de Ge avec des ions Mn pourrait s'avérer une voie intéressante pour la synthèse de matériaux semiconducteurs ferromagnétiques à haute T_C. Par ailleurs, le dopage de nanostructures pourrait permettre d'éviter la formation de précipités métalliques facilement obtenus dans les couches minces dès que la température de croissance excède 200°C [105]

Des travaux sur le dopage de nanostructures au Mn ont été effectués par plusieurs groupes. Certains d'entre eux seront discutés plus en détails au chapitre V. Nous pouvons cependant en évoquer ici quelques-uns :

- le groupe de Kazakova au Royaume-Uni a rapporté la croissance de nanofils de Ge dopés avec 1 à 5% de Mn à une température de 500°C [106]. Dans ces nanofils, aucune trace de clusters du type Ge_3Mn_5 ou Ge_8Mn_{11} n'est observée. Ces nanofils sont ferromagnétiques à 300K mais leur structure cristalline est désordonnée ;
- le groupe de Wang aux Etats-Unis a présenté des résultats très intéressants sur la croissance de boites quantiques de Ge dopées avec 5% de Mn [107]. Là encore, les T_C sont supérieures à l'ambiante et aucun cluster n'est observé malgré les températures de croissance de l'ordre de 450°C. Il est par ailleurs possible de contrôler électriquement la quantité de trous dans ou proche de la couche de boites quantiques ce qui permet de modifier dans une certaine mesure les propriétés magnétiques.

Ces quelques travaux confirment le potentiel des nanostructures de GeMn.

I.4. Les différentes techniques d'élaboration

La revue de Schmidt et al. [108] présente un inventaire exhaustif des méthodes de croissance de nanofils recensées à ce jour : dépôt chimique en phase vapeur (CVD), CVD assistée par plasma, épitaxie par jets moléculaires (MBE), croissance en solution, en fluide supercritique, par ablation laser et croissance assistée par oxyde.

I.4.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La croissance par dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical Vapour Deposition (CVD) fait intervenir la décomposition par réaction chimique d'un gaz précurseur contenant l'élément à déposer (figure 14(a)). Les gaz les plus fréquemment utilisés pour l'obtention de nanofils de Si sont le silane, SiH_4, le disilane, Si_2H_6, le dichlorosilane, SiH_2Cl_2 et le tétrachlorosilane, $SiCl_4$. Pour le Ge, il s'agit principalement du germane, GeH_4 ou du

tétrachlorogermane, $GeCl_4$. Le choix du gaz précurseur est lié à l'énergie nécessaire pour craquer la molécule et donc à la température de croissance. La présence de chlore procure par exemple une meilleure stabilité chimique du précurseur mais induit en contrepartie un dégagement d'acide chlorhydrique qui peut amener un effet de gravure durant la croissance (effet souhaité dans certains cas). Ainsi, avec le $SiCl_4$, les températures de croissance sont de l'ordre de 800°C [109-112] à 1000°C [10,113]. Avec le silane, elles sont plus réduites, entre 400 et 600°C [114-116]. De par cette distinction, on parle de CVD haute température (>700°C) ou basse température (<700°C).

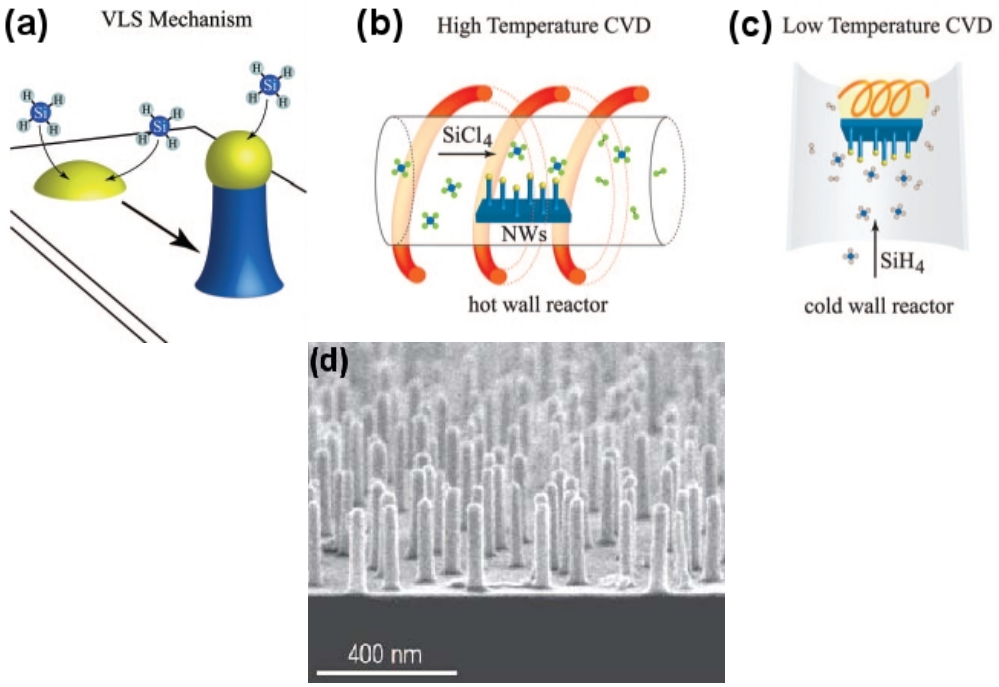

Figure 14 : (a) Mécanisme VLS CVD pour la croissance de nanofils de Si à partir de silane. Le silane se décompose préférentiellement au niveau de la phase liquide pour donner lieu à la croissance du nanofil. (b) Principe de croissance CVD haute température avec des précurseurs chlorés comme $SiCl_4$. Tout le réacteur est porté à température de réaction par chauffage externe. (c) Principe de croissance CVD basse température avec des précurseurs non chlorés comme SiH_4. Seul le porte échantillon est à la température de réaction. (d) Image MEB de nanofils de Si obtenus par croissance CVD basse température avec l'utilisation de catalyseurs Al. D'après [108]

Dans le cas « haute température », la croissance est souvent effectuée dans un réacteur tubulaire en quartz placé dans un four et dans lequel un flux gazeux (hydrogène ou mélange hydrogène+gaz inerte) est établi (figure 14(b)). Ce gaz est appelé gaz « porteur ». Avant son introduction dans le réacteur, une partie de ce gaz est mélangée au précurseur dans des proportions bien définies. L'apport de gaz précurseur pour la croissance est alors assuré. Sa réaction préférentielle avec un alliage liquide (AuSi par exemple) est activée thermiquement et provoque la croissance des nanofils. Les vitesses de croissance obtenues sont très importantes. Elles sont de l'ordre du µm/min [10,109,117] voir même du µm/s [113]. Du coup, le contrôle des faibles longueurs est relativement difficile à obtenir. Un autre problème plus contraignant est lié à la diffusion des catalyseurs sur la surface à haute température. La coalescence des catalyseurs limite dans ce cas l'obtention de nanofils de faible diamètre.

Toutefois, la variété des catalyseurs pouvant être utilisés est importante (Au, Cu [7,110], Pt, Ni [7] …) et la qualité cristalline des nanofils est très bonne. De plus, il est possible d'obtenir des dopages par l'incorporation de $AsCl_3$ [9,10] ou PCl_3 [10], par exemple, dans le mélange réactionnel.

La croissance haute température se déroule la plupart du temps à pression élevée et dans un tube à parois chaudes du fait du chauffage de l'échantillon par l'extérieur.

Pour les croissances CVD « basse température », les précurseurs chlorés sont inutilisables. Pour conserver l'effet de gravure, il faut alors introduire du chlorure d'hydrogène HCl dans le mélange réactionnel. Les gaz utilisés de manière préférentielle sont dans ce cas le silane et le disilane du fait des températures relativement faibles autorisées pour la croissance. Toutefois, ces gaz présentent des risques d'inflammation spontanée ce qui impose de travailler à pression réduite. Le dispositif est donc différent puisque la croissance se déroule sous vide secondaire et que le chauffage de l'échantillon est local (tube à parois froides, figure 14(c)). Dans ces conditions de croissance, la diffusion des catalyseurs sur la surface est réduite et des nanofils de faible diamètre peuvent être obtenus de façon relativement aisée. Des catalyseurs sensibles à l'oxydation (comme l'aluminium par exemple) peuvent être employés du fait des pressions de travail [118] (figure 14(d)).

I.4.2. CVD assistée par plasma (PECVD)

La croissance PECVD est une variante à la croissance CVD. Un plasma est créé dans le réacteur de croissance ce qui permet de pré craquer les molécules de précurseur. Les températures de croissance sont réduites et l'utilisation des catalyseurs très mobiles tels que le Ga ou l'In est possible [119-122].

L'avantage de la croissance basse température est de pouvoir élaborer des nanofils de diamètres variés. Du fait des conditions de croissance utilisées, leur longueur peut aussi être ajustée avec précision et des profils de dopage variables peuvent être produits en modifiant la composition de la phase gaz [123-126].

I.4.3. Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) diffère de la CVD par la méthode d'apport de matière pour la croissance. Le Si ou le Ge sont fournis de manière élémentaire par un flux atomique (figure 15(a)). Aucune réaction chimique de décomposition n'est par conséquent nécessaire. Le rôle de la phase liquide est donc de faciliter sa cristallisation localisée. Pour éviter les possibles contaminations, la croissance est effectuée sous ultravide à une pression généralement de l'ordre de 10^{-10}mbar.

Préalablement au dépôt de Si ou de Ge, une couche métallique (Au) est déposée sur la surface. Cette couche est recuite de manière à former des gouttes d'alliage liquide (AuSi ou AuGe). Ensuite, les nanofils sont formés par croissance entre 500°C et 700°C dans le cas des nanofils de Si [127] (figure 15(b)).

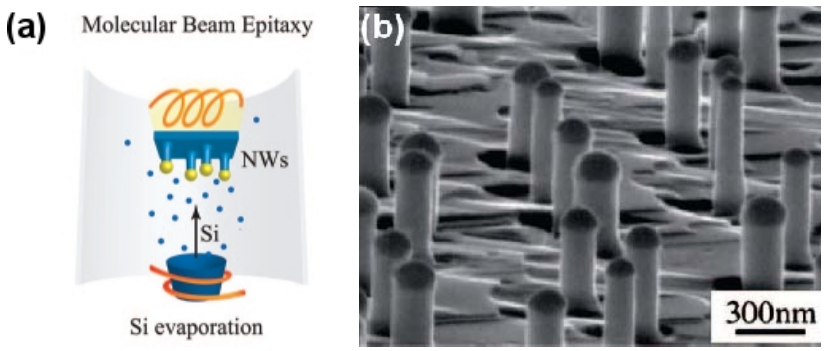

Figure 15 : (a) Mécanisme VLS MBE pour la croissance de nanofils de Si par dépôt de Si atomique. (b) Image MEB de nanofils de Si obtenus par croissance MBE. D'après [108]

Comme le flux atomique atteint l'ensemble de la surface, il est nécessaire que les adatomes puissent diffuser efficacement pour rejoindre la phase liquide et participer à la croissance des nanofils. C'est pourquoi la température de substrat joue un rôle très important dans le processus. Une température élevée peut toutefois engendrer une coalescence des gouttes d'alliage sur la surface ce qui impose un diamètre minimal pour les nanofils. Du fait

de la nécessité d'une diffusion surfacique pour l'apport de matière, les vitesses de croissance sont réduites et sont de l'ordre de 1-10 nm/min [128-129].

En général, les nanofils synthétisés sont monocristallins et s'orientent selon des directions <111>. La croissance localisée sur des positions prédéfinies est possible [130]. Le principal avantage de la croissance MBE est un contrôle très précis des flux de matière ce qui permet en théorie une très bonne maîtrise des profils de dopage [131] et de la réalisation d'hétérostructures [132-133].

Remarque : une technique hybride entre la MBE et la CVD est l'Epitaxie par Jets Chimiques ou Chemical Beam Epitaxy (*CBE)*. Cette technique de croissance sous ultravide met en œuvre des flux moléculaires et des gaz réactifs comme des hydrures ou des organométalliques. Elle est souvent employée pour la croissance de nanofils d'éléments III-V [134]. Le problème de la très faible diffusion de surface des éléments V est alors contourné par l'existence de la réaction chimique. Dans ce cas, il faut à la fois considérer la réactivité chimique des éléments et la diffusion de surface [135-136]. Pour les nanofils d'InAs par exemple, l'As est incorporé essentiellement par réaction chimique sur la goutte d'Au alors que l'In est essentiellement fourni au nanofil par diffusion de surface [135].

I.4.4. Croissance en solution ou en fluide supercritique (SFLS)

La croissance en solution est, d'un certain point de vue, proche de la croissance CVD. Cette technique a notamment été développée par le groupe de Korgel aux Etats-Unis [137]. Dans leurs travaux pionniers sur le sujet, le diphénylsilane, $SiH_2(C_6H_5)_2$, est employé comme précurseur pour le Si. Ce précurseur est mélangé à de l'hexane (solvant) et des nanoparticules d'or. L'introduction du mélange dans un réacteur haute pression (200-270bar) porté à une température de 500°C permet d'obtenir une réaction de croissance de nanofils de Si. Dans ces conditions, l'hexane devient supercritique (état intermédiaire entre les états liquide et gazeux en termes de densité, viscosité, diffusivité), d'où le nom donné à la technique. L'état supercritique procure au solvant un pouvoir de dissolution accru ce qui facilite les réactions chimique dans la solution.

La synthèse est souvent effectuée en utilisant un flux de solution à travers le réacteur plutôt qu'un mélange réactionnel dans un réacteur fermé (figure 16(a)) [138-139]. Dans ces conditions, la fabrication de nanofils peut être effectuée de manière continue tant que l'apport de solution se poursuit. Cela permet d'obtenir de larges quantités de nanofils contrairement aux techniques de croissance sous vide pour lesquelles l'introduction d'échantillons nécessite un pompage pour chaque expérience de croissance. De plus, une large gamme de précurseurs peut être utilisée pour la croissance.

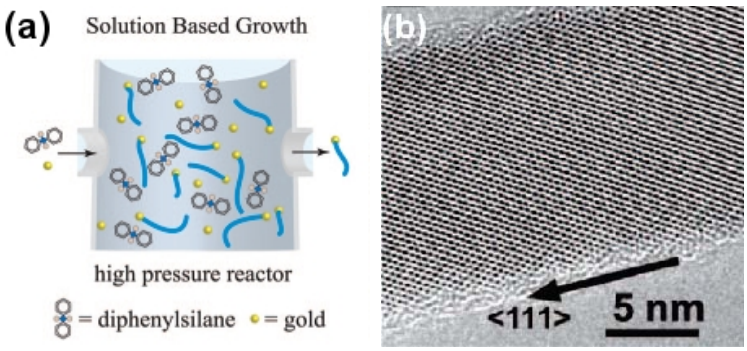

Figure 16 : (a) Mécanisme de croissance de nanofils de Si en solution. (b) Image TEM d'un nanofil de Si faible diamètre obtenu par croissance SFLS. D'après [108]

Le mécanisme de formation des nanofils est appelé mécanisme Supercritical-Fluid-Liquid-Solid (SFLS), de manière équivalente au modèle VLS, en remplaçant la phase vapeur par le fluide supercritique. Comme pour le mécanisme VLS, le diamètre des nanofils peut être ajusté par la taille des nanoparticules métalliques utilisées. Ainsi, la synthèse de nanofils

de Si et de Ge monocristallins de diamètres de l'ordre de 5-10nm (figure 16(b)) pour des longueurs de quelques µm a été démontrée [139-140].

L'avantage principal de cette méthode est la possibilité de synthétiser des nanofils monocristallins de faible diamètre en grande quantité. Des dopants peuvent aussi être introduits. Toutefois, le positionnement de nanofils en épitaxie sur un substrat est difficilement réalisable.

I.4.5. Croissance par ablation laser

La croissance de nanofils par ablation laser se place en marge des techniques précédemment évoquées. La croissance est effectuée sous vide primaire, souvent dans un réacteur tubulaire en quartz. Un flux de gaz porteur inerte, souvent de l'Ar, est établi dans le réacteur. Un alliage contenant à la fois le matériau semiconducteur et le métal employés pour la croissance dans des proportions données est la cible d'un laser. Par ce procédé, le matériau cible est évaporé comme indiqué sur la figure 17(a). Le matériau évaporé subit des collisions avec les molécules du gaz porteur ce qui cause sa condensation en phase gaz pour former des clusters servant d'impuretés pour initier la croissance. La croissance des nanofils débute donc en phase vapeur contrairement à la méthode VLS usuelle. Les nanofils se déposent finalement sur un substrat placé en face de la cible impactée.

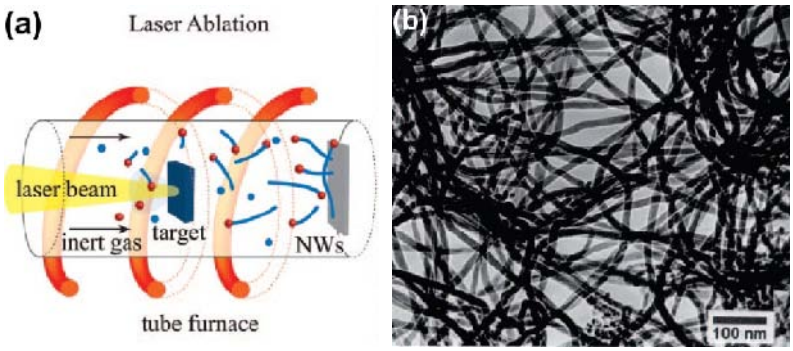

Figure 17 : (a) Mécanisme de croissance des nanofils par ablation laser. (b) Image TEM faible grandissement de nanofils de Si obtenus par cette méthode. D'après [108]

Morales et Lieber furent les premiers à mettre en place cette technique [141]. Pour leurs expériences, une cible de composition $Si_{0,9}Fe_{0,1}$ est évaporée par un laser Nd:YAG (longueur d'onde 532 nm) pulsé. Lorsque le réacteur est porté à une température de 1200°C, la croissance de nanofils de Si se produit. La même méthode peut être adaptée à la synthèse de nanofils de Ge en utilisant une cible de $Ge_{0.9}Fe_{0.1}$. Zhang et al. ont pu mesurer des vitesses de croissance de l'ordre de quelques µm/min pour la synthèse de nanofils de Si par cette technique [142]. Les nanofils obtenus présentent un cœur cristallin de diamètre inférieur à 10nm recouvert d'une coquille amorphe de 5nm d'épaisseur environ (figure 17(b)). Il est donc possible de former des nanofils de faible diamètre par cette technique. L'utilisation d'autres matériaux pour la cible a été envisagée avec succès. De manière surprenante, l'addition de SiO_2 au matériau cible s'est révélée très efficace pour augmenter les rendements de croissance [143-144]. Un mécanisme de croissance assistée par oxyde a donc été proposé [145].

Les avantages de la croissance par ablation laser sont liés à la composition modifiable des nanofils en faisant varier la composition du matériau cible. Ainsi, Tang et al. ont pu obtenir des nanofils de Si dopés au phosphore [146]. En combinant l'utilisation de silane avec la technique d'ablation laser, Cui et al. ont pu doper des nanofils de Si n ou p [36]. Enfin, du fait des fortes températures d'élaboration, des métaux autres que l'or peuvent être utilisés. Toutefois, cette technique souffre du même défaut que les techniques de croissance en solution à savoir l'impossibilité de déterminer la position des nanofils sur le substrat.

I.4.6. Croissance assistée par oxyde (OAG)

La méthode de croissance assistée par oxyde ou Oxide Assisted Growth (OAG) est une technique bas coût. Pour cela, un simple réacteur tubulaire placé dans un four est nécessaire. Un flux de gaz inerte est utilisé comme gaz porteur comme indiqué sur la figure 18(a). Pour obtenir la croissance de nanofils, il est nécessaire d'imposer un gradient de température le long du réacteur. De cette manière, le flux gazeux est dirigé de la zone haute température vers la zone basse température. Le matériau à évaporer (SiO ou GeO par exemple) est positionné dans la zone chaude où il est vaporisé. Le transfert de matière va le diriger vers la zone froide où une réaction a lieu.

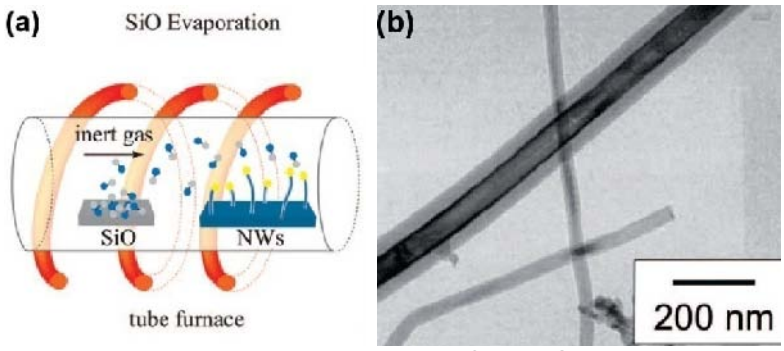

Figure 18 : (a) Mécanisme de croissance des nanofils de Si assistée par oxyde. (b) Image TEM d'un nanofil de Si obtenu par croissance OAG. On remarque une épaisse couche d'oxyde à la surface du nanofil. D'après [108]

Dans cette zone, le SiO par exemple se dissocie en Si d'une part et en SiO_2 d'autre part ce qui libère du Si atomique pour former les nanofils [147]. Du fait de la réaction mise en jeu, une épaisse couche de SiO_x est retrouvée autour du cœur cristallin de Si (figure 18(b)) et le rapport du diamètre de cœur sur le diamètre total du nanofil est approximativement constant [148].

Différents modes de croissance sont possibles, nécessitant ou non la présence d'un catalyseur. La croissance sans catalyseur [147,149-151] fait probablement intervenir du SiO_x sous forme liquide à la pointe du nanofil [145]. La croissance à partir de gouttes d'or a aussi été démontrée [148,152]. Toutefois, le mécanisme de croissance apparaît dans ce cas très complexe.

L'avantage de cette technique tient donc à sa relative simplicité et aux faibles coûts associés. Cependant, le contrôle du diamètre, de la longueur des nanofils ainsi que leur composition (dopage) est très délicat.

Tout au long de cette étude bibliographique, nous avons donc vu que différents procédés sont utilisés pour obtenir la croissance de nanofils de composition, dimensions et formes variées. Le mécanisme le plus fréquemment cité est sans conteste le mécanisme VLS même si d'autres approches ont pu mettre en avant certains avantages et inconvénients. Le consensus autour du mécanisme VLS provient de sa démonstration pour des systèmes variés. Le mécanisme de croissance est primordial car les propriétés des nanofils sont, sans aucun doute, étroitement liées à la technique utilisée pour leur synthèse.

I.5. Les défis à surmonter

Si les travaux sur les nanofils ont connu un essor considérable, il reste de nombreux points à améliorer en vue de leur intégration dans des circuits ou des dispositifs. Nous allons maintenant présenter quelques aspects qui suscitent encore de nombreux efforts de recherche et d'optimisation.

I.5.1. Diminuer le diamètre et la dispersion

Il est communément accepté que le diamètre des nanofils soit déterminé par celui des clusters métalliques servant à initier leur croissance. Afin de réduire les diamètres et surtout leur dispersion, il est donc important de contrôler la formation des catalyseurs.

Plusieurs options sont envisageables :

- considérer d'autres métaux pour la croissance. La formation de gouttelettes par démouillage amène cependant toujours une certaine dispersion en taille ;
- réaliser la croissance à basse température pour éviter la coalescence des gouttes [153]. Cela se fait toutefois aux dépens de la qualité cristalline et d'une bonne maîtrise de la morphologie ;
- définir des zones sur la surface sur lesquelles le métal sera déposé de manière sélective [154]. Il s'agit d'une alternative intéressante et ayant produit de bons résultats. La complexité et coût de fabrication des nanofils s'en retrouvent malgré tout augmentés ;
- utiliser des colloïdes métalliques de diamètre contrôlé. C'est souvent la solution adoptée afin d'étudier les effets de dimensionnalité sur la croissance et sur les propriétés physiques des nanofils [155-165]. Les conditions de croissance doivent en revanche être adaptées pour obtenir une bonne nucléation (l'interaction avec le substrat diffère par rapport au cas du démouillage simple) ainsi que pour éviter une coalescence des colloïdes une fois fondus. Malgré l'avantage du contrôle des diamètres, cette approche n'est pas directement applicable pour des croissances MBE car il est préférable d'effectuer la préparation de surface in situ, surtout dans le cas du Ge qui s'oxyde facilement ;
- développer de nouvelles techniques d'élaboration. L'ablation laser fait partie des approches permettant de réduire les diamètres obtenus. Ainsi, Morales et Lieber obtiennent des nanofils de Si avec des diamètres compris entre 6 et 20nm et même entre 3 et 9nm pour le Ge [141]. Mais, subsiste le problème inhérent à cette méthode pour le positionnement des nanofils.

Il n'existe donc pas, à ce jour, de solution permettant un contrôle total des dimensions des nanofils. La technique s'en rapprochant le plus consiste en l'utilisation de colloïdes.

I.5.2. Maîtriser l'orientation des nanofils

La direction de croissance des nanofils est aussi très importante pour bon nombre d'applications. Pour l'intégration de nanofils dans des structures du type transistors verticaux, les nanofils doivent s'orienter perpendiculairement à la surface. Ce comportement est fréquemment obtenu sur des substrats orientés (111). Pour la fabrication de dispositifs planaires (transistors ou interconnexions), il faut pouvoir guider le nanofil dans le plan de la surface. Pour des applications visant à absorber de manière efficace un rayonnement incident, des nanofils inclinés peuvent s'avérer intéressants.

Il est cependant délicat de gérer l'orientation des nanofils. Une réduction de l'énergie de surface est souvent considérée comme responsable de cette orientation [166]. Les nanofils de diamètre supérieur à 20nm (pour le Si), s'orienteraient selon la direction [111] alors qu'en dessous de ce diamètre les directions de croissance seraient [110] voir [112]. Une des méthodes permettant de contrôler l'orientation serait donc en premier lieu de contrôler le diamètre. Malheureusement, des nanofils de Si et Ge orientés [001] ne sont jamais observés et ce quel que soit leur diamètre. Cela constituerait pourtant la solution la plus favorable puisque les substrats fréquemment utilisés en microélectronique sont des substrats Si(001).

Quelques possibilités existent afin de contrôler l'aspect direction de croissance dans une certaine mesure. Lugstein et al. ont par exemple montré une modification de la direction de croissance des nanofils de Si par modification de la pression de travail pour leurs croissances CVD [167]. Il est aussi envisageable d'utiliser une matrice d'alumine nanoporeuse par exemple, à la fois pour maîtriser les dimensions et pour guider la croissance des nanofils mais là aussi les contraintes technologiques sont à considérer [168-170].

I.5.3. Maîtriser la localisation des nanofils

Après les considérations sur les dimensions et orientations des nanofils, vient naturellement le problème de leur positionnement. Outre l'utilisation d'alumine nanoporeuse aussi valable de ce point de vue, on peut citer d'autres possibilités.

Schmidt et al. ont défini par lithographie électronique des plots d'or préalablement à la croissance de nanofils de Si par CVD et obtiennent une bonne organisation pour leur réseau de nanofils à haute température de croissance (600°C) [123]. La température de croissance élevée cause toutefois la diffusion des clusters d'or de faible diamètre vers ceux de dimensions plus importantes. Une réduction de la température ne permet plus d'avoir des nanofils perpendiculaires au substrat puisque ceux-ci se répartissent désormais selon les quatre directions <111> possibles. Cette technique d'élaboration, pour les nanofils de Si élaborés dans ces conditions, permet donc seulement de former des nanofils orientés [111] de diamètres relativement élevés. Le même principe a été utilisé par Mårtensson et al. pour la croissance de nanofils d'InP [171]. Dans ce cas, la température de croissance plus modérée proche de 400°C limite le problème de diffusion de surface. Il est donc important de pouvoir effectuer la croissance à des températures relativement faibles.

I.5.4. Trouver une alternative à l'utilisation de l'or

Le métal le plus fréquemment utilisé pour la formation des gouttelettes métalliques est l'or. La croissance à partir de ce métal est très favorable de par la répétabilité des résultats de croissance obtenus. Toutefois, il a été montré que des atomes d'or sont incorporés dans le nanofil durant sa croissance [172]. Cette incorporation modifie les propriétés électroniques, comme dans le cas d'un dopage. En effet, dans le Si et le Ge, l'or possède des niveaux d'énergie situé dans le gap et se comportant comme des pièges pour les porteurs [173]. Plus le niveau est situé vers le centre du gap, plus les effets sont importants (niveaux profonds). Il en est de même pour d'autres impuretés mais leur impact n'est pas toujours aussi important. La figure 19 résume les niveaux d'énergie d'impuretés diverses dans le cas du Si.

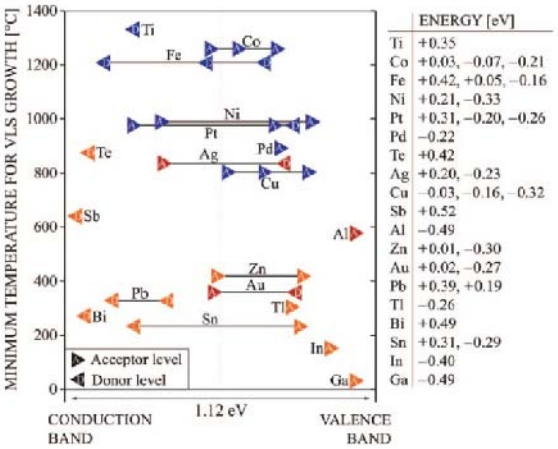

Figure 19 : Niveaux d'énergie associés à diverses impuretés dans le Si. D'après [108]

Il est donc utile d'étudier la croissance de nanofils à partir différents métaux considérés comme compatibles avec les applications en microélectronique. Ga, In, Bi Sb, Al et dans une moindre mesure Te et Ti (haute température de croissance) apparaissent donc intéressants de ce point de vue.

Les niveaux d'énergie associés aux impuretés ne sont toutefois pas le seul argument à prendre en compte. Par exemple, la diffusivité et la solubilité du Ti dans le Si sont très faibles et placent ce dernier en bonne position dans la hiérarchie des métaux à faible impact sur les propriétés électroniques.

L'aluminium (Al) [118], l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le platine (Pt), le fer (Fe), le titane (Ti) [174] et plus récemment l'antimoine (Sb) et l'indium (In) [175] ont été utilisés pour la

croissance de nanofils de Si. Ces travaux ont donnés des résultats plus ou moins probants. L'Au reste néanmoins le matériau le plus favorable pour l'aspect purement croissance. Les critères de choix d'un bon catalyseur ainsi que d'autres exemples de travaux expérimentaux sur le sujet sont présentés dans la revue de Schmidt et al. [108].

I.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre bibliographique, nous avons pu établir un historique concernant l'évolution de la recherche autour des nanofils. Ainsi, il est surprenant de constater que bon nombre d'hypothèses sur la croissance faites il y a 50 ans sont toujours tout à fait pertinentes. De nombreux progrès ont cependant été effectués dans la maîtrise de la composition, de la structure cristalline et des dimensions des nanofils grâce au développement d'outils de caractérisation et d'élaboration. Toutes les étapes de formation des nanofils ne sont pas encore parfaitement comprises mais une utilisation habile et ingénieuse des objets obtenus permet de mettre en évidence le potentiel de ces nanostructures dans des domaines divers. Par ailleurs, le nanofil est bien souvent un système de choix pour observer des phénomènes nouveaux et contribue en cela au développement de nombre de domaines de la physique.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[1] Franks, J., Metal Whiskers, *Nature,* 1956, *177*, 984
[2] Brenner, S. S., The growth of whiskers by the reduction of metal salts, *Acta Metallurgica,* 1956, *4*, 62 - 74
[3] Sears, G., A growth mechanism for mercury whiskers, *Acta Metallurgica,* 1955, *3*, 361 - 366
[4] Gershenzon, M., Mikulyak, R. M., Vapor Phase Preparation of Gallium Phosphide Crystals, *Journal of electrochemical society,* 1961, *108*, 548-551
[5] Wagner, R. S., Ellis, W. C., Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, *Applied Physics Letters*, AIP, 1964, *4*, 89-90
[6] Wagner, R. S., Ellis, W. C., Jackson, K. A., Arnold, S. M., Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor, *Journal of Applied Physics, AIP,* 1964, *35*, 2993-3000
[7] Wagner, R. S., Ellis, W. C., The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1965, *233*, 1053-1064
[8] Bootsma, G. A., Gassen, H. J., A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane, *Journal of Crystal Growth,* 1971, *10*, 223 – 234
[9] Givargizov, E. I., Periodic instability in whisker growth, *Journal of Crystal Growth,* 1973, *20*, 217 - 226
[10] Givargizov, E. I., Fundamental aspects of VLS growth, *Journal of Crystal Growth,* 1975, *31*, 20 - 30
[11] Miyamoto, Y., Hirata, M., Growth of New Form Germanium Whiskers, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1975, *14*, 1419-1420
[12] Tatsumi, Y., Hirata, M., Shigi, M., Some Features of Whisker Growth in Germanium from a Vapor Phase, *Journal of the Physical Society of Japan, The Physical Society of Japan,* 1979, *47*, 1511-1517
[13] Miyamoto, Y., Hirata, M., Growth of Amorphous Silicon Fibers, *Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics,* 1975, *14*, 403-404
[14] Miyamoto, Y., Hirata, M., Amorphous Silicon Fibers Grown by Thermal Decomposition of SiH_4, *Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics,* 1975, *14*, 1647-1652
[15] Miyamoto, Y., Hirata, M., Role of Agents in Filamentary Growth of Amorphous Silicon, *Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics,* 1976, *15*, 1159-1160
[16] Miyamoto, Y., Hirata, M., Polytypism and Amorphousness in Silicon Whiskers, *Journal of the Physical Society of Japan, The Physical Society of Japan,* 1978, *44*, 181-190
[17] Scherer, A., Roukes, M. L., Craighead, H. G., Ruthen, R. M., Beebe, E. D., Harbison, J. P., Ultranarrow conducting channels defined in GaAs-AlGaAs by low-energy ion damage, *Applied Physics Letters, AIP,* 1987, *51*, 2133-2135
[18] Hiramoto, T., Hirakawa, K., Iye, Y., Ikoma, T., One-dimensional GaAs wires fabricated by focused ion beam implantation, *Applied Physics Letters, AIP,* 1987, *51*, 1620-1622
[19] Fujii, M., Iwanaga, H., Shibata, N., Rotation twins in GaP whiskers, *Journal of Crystal Growth,* 1988, *91*, 229-233
[20] Fujii, M., Iwanaga, H., Shibata, N., Morphology and polarity of GaAs needles, *Journal of Crystal Growth,* 1990, *99*, 179-182
[21] Hiruma, K., Katsuyama, T., Ogawa, K., Koguchi, M., Kakibayashi, H., Morgan, G. P., Quantum size microcrystals grown using organometallic vapor phase epitaxy, *Applied Physics Letters*, AIP, 1991, *59*, 431-433
[22] Yazawa, M., Koguchi, M., Hiruma, K., Heteroepitaxial ultrafine wire-like growth of InAs on GaAs substrates, *Applied Physics Letters*, AIP, 1991, *58*, 1080-1082

[23] Yazawa, M., Koguchi, M., Muto, A., Ozawa, M., Hiruma, K., Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers, *Applied Physics Letters*, AIP, 1992, *61*, 2051-2053
[24] Iijima, S., Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, Nature, *363*(6430), 603–605, June 1993
[25] Westwater, J., Gosain, D. P., Tomiya, S., Usui, S., Ruda, H., Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, AVS*, 1997, *15*, 554-557
[26] Yang, P., Yan, R., Fardy, M., Semiconductor Nanowire: What's Next?, *Nano Letters,* 2010, *10*, 1529-1536
[27] Hisamoto, D., Lee, W.-C., Kedzierski, J., Takeuchi, H., Asano, K., Kuo, C., Anderson, E., King, T.-J., Bokor, J., Hu, *C. IEEE Trans. Electron Devices*, 2000, *47*, 2320
[28] Rosner, W., Landgraf, E., Kretz, J., Dreeskornfeld, L., Schafer, H., Stadele, M., Schulz, T., Hofmann, F., Luyken, R. J., Specht, M., Hartwich, J., Pamler, W., Risch, L., *Solid-State Electron.*, 2004, *48*,1819.
[29] Hergenrother, J. M., Oh, S.-H., Nigam, T., Monroe, D., Klemens, F. P., Kornblit, A., *Solid-State Electron.,* 2002, *46*, 939
[30] Sharma, A. K., Zaidi, S. H., Lucero, S., Brueck, S. R. J., Islam, N., E., *IEE Proc. Circ. Dev. Syst.*, 2004, *151*, 422
[31] Ng, H., Han, J., Yamada, T., Nguyen, P., Chen, Y., Meyyappan, M., Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor, *Nano Letters*, 2004, *4*, 1247-1252
[32] Schmidt, V., Riel, H., Senz, S., Karg, S., Riess, W., Gösele, U., Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor, *Small,* 2006*, 2*, 85-88
[33] Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W. U., Lieber, C. M., High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors, *Nano Letters,* 2003, *3*, 149-152
[34] Goldberger, J., Hochbaum, A. I., Fan, R., Yang, P., Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors, *Nano Letters,* 2006*, 6*, 973-977
[35] Wang, D., Wang, Q., Javey, A., Tu, R., Dai, H., Kim, H., McIntyre, P. C., Krishnamohan, T., Saraswat, K. C., Germanium nanowire field-effect transistors with SiO_2 and high-k HfO_2 gate dielectrics, *Applied Physics Letters,* 2003*, 83*, 2432-2434
[36] Cui, Y., Duan, X., Hu, J., Lieber, C., Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B,* 2000, *104*, 5213-5216
[37] Hong, S. H., Kang, M. G., Kim, B., Kim, D. S., Ahn, J. H., Whang, D., Sull, S. H., Hwang, S. W., Electrical characteristics of nickel silicide-silicon heterojunction in suspended silicon nanowires, *Solid-State Electronics,* 2010*, 56,* 130-134
[38] Burchhart, T., Zeiner, C., Hyun, Y. J., Lugstein, A., Hochleitner, G., Bertagnolli, E., High performance omega-gated Ge nanowire MOSFET with quasi-metallic source/drain contacts, *Nanotechnology,* 2010*, 21*, 435704
[39] Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Pan, Z., Wang, Z. L., Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Applied Physics Letters*, AIP, 2002, *81*, 1869-1871
[40] Li, C., Zhang, D., Liu, X., Han, S., Tang, T., Han, J., Zhou, C., In_2O_3 nanowires as chemical sensors, Applied Physics Letters, AIP, 2003, 82, 1613-1615
[41] Fan, Z., Lu, J. G., Gate-refreshable nanowire chemical sensors, *Applied Physics Letters*, 2005, *86*, 123510-1 123510-3
[42] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., Dai, H., Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors, *Science,* 2000, *287*, 622-625
[43] Peng, K., Wang, X., Lee, S., Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires, *Applied Physics Letters, AIP,* 2009, *95*, 243112
[44] Kolmakov, A., Zhang, Y., Cheng, G., Moskovits, M., Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors, *Advanced Materials*, *15*, 997 (2003)
[45] Kim, S. S., Park, J. Y., Choi, S., Kim, H. S., Na, H. G., Yang, J. C., Kim, H. W., Significant enhancement of the sensing characteristics of In_2O_3 nanowires by functionalization with Pt nanoparticles, *Nanotechnology,* 2010, *21*, 415502
[46] Li, Z., Chen, Y., Li, X., Kamins, T. I., Nauka, K., Williams, R. S., Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2004*, 4*, 245-247

[47] Duan, X., Huang, Y., Lieber, C., Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires, *Nano Letters,* 2002, *2*, 487-490
[48] Landre, O., Fellmann, V., Jaffrennou, P., Bougerol, C., Renevier, H., Cros, A., Daudin, B., Molecular beam epitaxy growth and optical properties of AlN nanowires, *Applied Physics Letters,* 2010*, 96*, 061912
[49] Songmuang, R., Ben, T., Daudin, B., Gonzalez, D., Monroy, E., Identification of III-N nanowire growth kinetics via a marker technique, *Nanotechnology,* 2010, *21*, 295605
[50] Jie, J., Wang, G., Chen, Y., Han, X., Wang, Q., Xu, B., Hou, J. G., Synthesis and optical properties of well-aligned ZnO nanorod array on an undoped ZnO film, *Applied Physics Letters, AIP,* 2005*, 86*, 031909
[51] Manekkathodi, A., Lu, M., Wang, C. W., Chen, L., Direct Growth of Aligned Zinc Oxide Nanorods on Paper Substrates for Low-Cost Flexible Electronics, *Advanced Materials,* 2010*, 22*, 4059-4063
[52] Shi, L., Xu, Y., Hark, S., Liu, Y., Wang, S., Peng, L., Wong, K., Li, Q., Optical and Electrical Performance of SnO_2 Capped ZnO Nanowire Arrays, *Nano Letters,* 2007*, 7*, 3559-3563
[53] Landre, O., Camacho, D., Bougerol, C., Niquet, Y. M., Favre-Nicolin, V., Renaud, G., Renevier, H., Daudin, B., Elastic strain relaxation in GaN/AlN nanowire superlattice, *Phys. Rev. B, American Physical Society,* 2010*, 81*, 153306
[54] Jeppsson, M., Dick, K. A., Wagner, J. B., Caroff, P., Deppert, K., Samuelson, L., Wernersson, L., GaAs/GaSb nanowire heterostructures grown by MOVPE, *Journal of Crystal Growth,* 2008*, 310*, 4115 - 4121
[55] Goldthorpe, I. A., Marshall, A. F., McIntyre, P. C., Synthesis and Strain Relaxation of Ge-Core/Si-Shell Nanowire Arrays, *Nano Letters,* 2008*, 8*, 4081-4086
[56] Voss, T., Svacha, G., Mazur, E., Muller, S., Ronning, C., Konjhodzic, D., Marlow, F., High-Order Waveguide Modes in ZnO Nanowires, *Nano Letters,* 2007*, 7*, 3675-3680
[57] Zhang, X., Choi, H. S., Armani, A. M., Ultimate quality factor of silica microtoroid resonant cavities, *Applied Physics Letters, AIP,* 2010*, 96*, 153304
[58] Armani, D. K., Kippenberg, T. J., Spillane, K. J., Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip, *Nature,* 2003*, 421*, 925-928
[59] Demichel, O., Oehler, F., Noé, P., Calvo, V., Pauc, N., Gentile, P., Baron, T., Peyrade, D., Magnea, N., Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires, *Applied Physics Letters,* 2008*, 93*, 213104
[60] Svensson, W., Seifert, M., Larsson, L., Epitaxially grown GaP/GaAs1-xPx/GaP double heterostructure nanowires for optical applications, *Nanotechnology,* 2005, *16*, 936-939
[61] Gudiksen, M. S., Wang, J., Lieber, C. M., Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry B,* 2002*, 106*, 4036-4039
[62] Armitage, R., Tsubak, K., Multicolour luminescence from InGaN quantum wells grown over GaN nanowire arrays by molecular-beam epitaxy, *Nanotechnology,* 2010*, 21*, 195202
[63] Yousefi, R., Kamaluddin, B., Dependence of photoluminescence peaks and ZnO nanowires diameter grown on silicon substrates at different temperatures and orientations, *Journal of Alloys and Compounds,* 2009*, 479*, L11-L14
[64] Pettersson, H., Tragardh, J., Persson, A., Landin, L., Hessman, D., Samuelson, L., Infrared Photodetectors in Heterostructure Nanowires, *Nano Letters,* 2006, *6*, 229
[65] Bae, J., Kim, H., Zhang, X., Dang, C. H., Zhang, Y., Choi, Y. J., Nurmikko, A., Wang, Z. L., Si nanowire metal–insulator–semiconductor photodetectors as efficient light harvesters, *Nanotechnology,* 2010, *21*, 095502
[66] Arthur Zhang, Hongkwon Kim, James Cheng, Yu-Hwa Lo, Ultrahigh Responsivity Visible and Infrared Detection Using Silicon Nanowire Phototransistors, *Nano Letters*, 2010, *10* (6), 2117–2120
[67] Cao, L., White, J. S., Park, J., Schuller, J. A., Clemens, B. M., Brongersma, M. L., Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices, *Nature Materials,* 2009, *8*, 643-647
[68] Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H. Q., Wu, Y. Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P. D., S*cience,* 2001, *292*, 1897

[69] Johnson, J. C., Yan, H. Q., Yang, P. D., Saykally, R. J., *J. Phys. Chem. B,* 2003, *107*, 8816
[70] Duan, X. F., Huang, Y., Agarwal, R., Lieber, C. M. *Nature* 2003, *421*, 241., Oulton, R. F., Sorger, V. J., Zentgraf, T., Ma, R. M., Gladden, C., Dai, L., Bartal, G., Zhang, X., *Nature,* 2009, *461*, 629
[71] Greytak, A. B., Barrelet, C. J., Li, Y., Lieber, C. M. Semiconductor nanowires laser and nanowire waveguide electro-optic modulators, *Appl. Phys. Lett.*, *87*, 151103 (2005)
[72] Johnson, J. C., Choi, H.-J., Knutsen, K. P., Schaller, R. D., Yang, P., Saykally, R. J., Single gallium nitride nanowire lasers, *Nature Materials, 1*, 106-110 (2002)
[73] Pauzauskie, P. J., Sirbuly, D. J., Yang, P., Semiconductor Nanowire Ring Resonator Laser, *Phys. Rev. Lett.*, *96*, 143903 (2006)
[74] Tian, B., Zheng, X., Kempa, T. J., Fang, Y., Yu, N., Yu, G., Huang, J., Lieber, C. M., Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources, *Nature,* 2007*, 449*, 885-889
[75] Kayes, B. M., Atwater, H. A., Lewis, N. S., Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells, *Journal of Applied Physics,* 2005*, 97*, 114302
[76] Tsakalakos, L., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B. A., Sulima, O., Rand, J., Silicon nanowire solar cells, *Applied Physics Letters,* 2007*, 91*, 233117
[77] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui., High performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature*, *3*, 31–35 (2008)
[78] Touloukian, Y. S., Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter, 1970
[79] Majumdar, A., Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures, *Science,* 2004*, 303*, 777-778
[80] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B., Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature*, *413*, 597-602, (2001)
[81] Li, D., Wu, Y., Kim, P., Shi, L., Yang, P., Majumdar, A., Thermal conductivity of individual silicon nanowires, *Applied Physics Letters,* 2003*, 83*, 2934-2936
[82] Li, D., Wu, Y., Fan, R., Yang, P., Majumdar, A., Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires, *Applied Physics Letters,* 2003*, 83*, 3186-3188
[83] Hochbaum, A. I., Chen, R., Diaz Delgado, R., Liang, W., Garnett, E. C., Najarian, M., Majumdar, A., Yang, P., Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature Materials,* 2008*, 451*, 163-167
[84] Boukai, A. I., Bunimovich, Y., Tahir Kheli, J., Yu, J., Goddard, W., Heath, J. R., Silicon Nanowires As Efficient Thermoelectric Materials, *Nature,* 2008*, 451*, 168-171
[85] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Giant magnetoresistance of (100)Fe/(100)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, *61* (1988), 2472
[86] Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M., Meservey, R., Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett.*, *74* (1995), 3273
[87] Boeck, J. D., Van Roy, W., Das, J., Motsnyi, V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessein, K., Borghs, G., Technology and materials issues in semiconductor based magnetoelectronics, *Semicond. Sci. Technol., 17* (2002), p. 342
[88] Datta, S., Das, B., Electronic analog of the electro-optic modulator, *Appl. Phys. Lett., 56*, 665 (1990)
[89] Capasso, F., Kiehl, R. A., Resonant tunneling transistor with quantum well base and high-energy injection: a new negative differential resistance device, *J. Appl. Phys., 58,* 1366 (1985)
[90] Bournel, A., Magnéto-électronique dans les dispositifs à semiconducteurs, *Ann. Phys. Fr.*, *25* (2000)
[91] Bychkov, Y., Rashba, E., Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy, *Sov. Phys. JETP Lett, 39* (1984), 778
[92] Nitta, J., Akazaki, T., Takayanagi, H., Enoki, T., Gate control of spin-orbit interaction in an inverted $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ heterostructure, *Phys. Rev. Lett., 78,* 1335 (1997)

[93] Hanbicki, A. T., Jonker, B. T., Itskos, G., Kioseoglou, G., Petrou, A., *Appl. Phys. Lett., 80,* 1240 (2002)
[94] Schmidt, G., Ferrand, D., Molenkamp, L. W., Filip, A. T., van Wees, B. J., Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor, *Phys. Rev. B, 62* (2000), 4790
[95] Rashba, E. I., Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem, *Phys. Rev. B, 62,* 16267 (2000)
[96] Fert, A., Jaffrès, H., Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor, *Phys. Rev. B, 64,* 184420 (2001)
[97] Lampel, G., Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors, *Phys. Rev. Lett., 20* (1968), 491
[98] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D., Zener model desciption of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science, 287,* (2000), 1019
[99] Stroppa, A, Picozzi, S., Continenza, A., Freeman, A. J., Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors, *Phys. Rev. B, 68*, (2003), p. 155203
[100] Zeng, C., Erwin, S. C., Feldman, L. C., Li, A. P., Jin, R., Song, Y., Thompson, J. R., Weitering, H. H., Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on Ge(111), *Appl. Phys. Lett., 83*, (2003), p. 5002
[101] D'Orazio, F., Lucari, F., Pinto, N., Morresi, L., Murri, R., Toward room temperature ferromagnetism of GeMn systems, *J. Magn. Mater., 272*, (2004), p. 2006
[102] Takizawa, H., Yamashita, T., Uheda, K., Endo, T., High-pressure synthesis of ferromagnetic Mn_3Ge with the Cu_3Au-type structure, *J. Phys.: Condens. Matter, 14* (2002), 11147
[103] Cho, S., Choi, S., Hong, S. C., Kim, Y., Ketterson, J. B., Kim, B.-J., Kim, Y. C., Jung, J.-H., Ferromagnetism in Mn-doped Ge, *Phys. Rev. B, 66,* (2002), 033303
[104] Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Poydenot, V., Dujardin, R., Bayle-Guillemaud, P., Rothman, J., Bellet-Amalric, E., Marty, A., Cibert, J., Mattana, R., Tatarenko, S., High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns, *Nature Materials,* 2006*, 5*, 653-659
[105] Devillers, T., Jamet, M., Barski, A., Poydenot, V., Bayle-Guillemaud, P., Bellet-Amalric, E., Cherifi, S., Cibert, J., Structure and magnetism of self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns on Ge(001), *Phys. Rev. B,* 2007*, 76*, 205306
[106] Kazakova, O., Kulkarni, J. S., Holmes, J. D., Demokritov, S. O., Room-temperature ferromagnetism in $Ge_{1-x}Mn_x$ nanowires, *Physical Review B,* 2005*, 72*, 094415
[107] Xiu, F., Wang, Y., Kim, J., Hong, A., Tang, J., Jacob, J., Wang, K. L., Electric-field-controlled ferromagnetism in high-Curie-temperature $Mn_{0.05}Ge_{0.95}$ quantum dots, *Nature Materials,* 2010*, 9*, 337-344
[108] Schmidt, V., Wittemann, J. V., Gösele, U., Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires, *Chemical Reviews,* 2010*, 110*, 361-388
[109] Garnett, E. C., Liang, W., Yang, P., *Adv. Mater.,* 2007, *19*, 2946
[110] Kayes, B. M., Filler, M. A., Putnam, M. C., Kelzenberg, M. D., Lewis, N. S., Atwater, H. A., *Appl. Phys. Lett.,* 2007, *91*, 103110
[111] Hochbaum, A. I., Fan, R., He, R., Yang, P., *Nano Lett.,* 2005, *5*, 457
[112] Lombardi, I., Hochbaum, A. I., Yang, P., Carraro, C., Maboudian, R., *Chem. Mater.,* 2006, *18*, 988
[113] Nebol'sin, V. A., Shchetinin, A. A., Dolgachev, A. A., Korneeva, V. V., *Inorg. Mater.,* 2005, *41*, 1256
[114] Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., *Z. Metallkd.,* 2005, *96*, 427
[115] Lew, K.-K., Redwing, J. M., *J. Cryst. Growth,* 2003, *254*, 14
[116] Chung, S. W., Yu, J. Y., Heath, J. R., *Appl. Phys. Lett.,* 2000, *76*, 2068
[117] Weyher, J. *Mater. Sci. Eng.,* 1975, *20*, 171
[118] Wang, Y., Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst, *Nature Nanotechnology*, *1* (2006), p. 186-189
[119] Sunkara, M. K., Sharma, S., Miranda, R., Lian, G., Dickey, E. C., *Appl. Phys. Lett.,* 2001, *79*, 1546
[120] Hofmann, S., Ducati, C., Neill, R. J., Piscanec, S., Ferrari, A. C., Geng, J., Dunin-Borkowski, R. E., Robertson, J., *J. Appl. Phys.,* 2003, *94*, 6005

[121] Sharma, S., Sunkara, M. K., *Nanotechnology,* 2004, *15*, 130
[122] Iacopi, F., Vereecken, P. M., Schaekers, M., Caymax, M., Moelans, N., Blanpain, B., Richard, O., Detavernier, C., Griffiths, H., *Nanotechnology,* 2007, *18*, 505307
[123] Schmid, H., Björk, M. T., Knoch, J., Riel, H., Riess, W., Rice, P., Topuria, T., Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si(111) using silane, *Journal of Applied Physics,* 2008, *103*, 024304
[124] Wang, Y. F., Lew, K. K., Ho, T. T., Pan, S. W., Novak, L., Dickey, E. C., Redwing, T. S., Mayer, J. M., *Nano Lett.,* 2005, *5*, 2139
[125] Pan, L., Lew, K. K., Redwing, J. M., Dickey, C., *J. Cryst. Growth,* 2005, *277*, 428
[126] Kempa, T. J., Tian, B., Kim, D. R., Hu, J., Zheng, X., Lieber, C. M., *Nano Lett.,* 2008, *8*, 3456
[127] Schubert, L., Werner, P., Zakharov, N. D., Gerth, G., Kolb, F. M., Long, L., Gösele, U., Tan, T. Y., *Appl. Phys. Lett.,* 2004, *84*, 4968
[128] Zakharov, N., Werner, P., Sokolov, L., Gösele, U., *Physica E*, 2007, *37*, 148
[129] Sivakov, S., Andrä, G., Gösele, U., Christiansen, S., *Phys. Status Solidi A*, 2006, *203*, 3692
[130] Zhang, H. Z., Yu, D. P., Ding, Y., Bai, Z. G., Hang, Q. L., Feng, S. Q., *Appl. Phys. Lett.*, 1998, *73*, 3396
[131] Das Kanungo, P., Zakharov, N., Bauer, J., Breitenstein, O., Werner, P., Gösele, U., *Appl. Phys. Lett.,* 2008, *92*, 263107
[132] Zakharov, N. D., Werner, P., Gerth, G., Schubert, L., Sokolov, L., Gösele, U., *J. Cryst. Growth,* 2006, *290*, 6
[133] Dujardin, R., Poydenot, V., Devillers, T., Favre-Nicolin, V., Gentile, P., Barski, A., Growth mechanism of Si nanowhiskers and SiGe heterostructures in Si nanowhiskers: X-ray scattering and electron microscopy investigations, *Applied Physics Letters,* 2006*, 89*, 153129
[134] Persson, A., Ohlsson, B., Jeppesen, S., Samuelson, L., Growth mechanisms for GaAs nanowires grown in CBE, *Journal of Crystal Growth,* 2004*, 272*, 167 - 174
[135] Jensen, L. E., Björk, M. T., Jeppesen, S., Persson, A. I., Ohlsson, B. J., Samuelson, L., Role of Surface Diffusion in Chemical Beam Epitaxy of InAs Nanowires, *Nano Letters,* 2004*, 4*, 1961-1964
[136] Persson, A. I., Fröberg, L. E., Jeppesen, S., Björk, M. T., Samuelson, L., Surface diffusion effects on growth of nanowires by chemical beam epitaxy, *Journal of Applied Physics,* 2007*, 101*, 034313
[137] Holmes, J. D., Johnston, K. P., Doty, R. C., Korgel, B. A., *Science*, 2000, 287, 1471
[138] Lu, X. M., Hanrath, T., Johnston, K. P., Korgel, B. A. , *Nano Lett.*, 2003, *3*, 93
[139] Hanrath, T., Korgel, B. A., *Adv. Mater.*, 2003, *15*, 437
[140] Hanrath, T., Korgel, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 1424-1429
[141] Morales, A. M., Lieber, C. M., *Science,* 1998, *279*, 208
[142] Zhang, Y. F., Tang, Y. F., Wang, N., Lee, C. S., Bello, I., Lee, S. T., *Appl. Phys. Lett.,* 1998, *72*, 1835
[143] Wang, N., Tang, Y. H., Zhang, Y. F., Lee, C. S., Lee, S. T., *Phys. Rev. B,* 1998, *58*, 16024
[144] Wang, N., Zhang, Y. F., Tang, Y. H., Lee, C. S., Lee, S. T., *Appl.* Phys. Lett., 1998, 73, 3902
[145] Zhang, R.-Q., Lifshitz, Y., Lee, S.-T., *Adv. Mater.,* 2003, *15*, 635
[146] Tang, Y. H., Sham, T. K., Jürgensen, A., Hu, Y. F., Lee, C. S., Lee, S. T., *Appl. Phys. Lett.,* 2002, *80*, 3709
[147] Pan, Z. W., Dai, Z. R., *J. Phys. Chem. B.,* 2001, *105*, 2507
[148] Kolb, F. M., Hofmeister, H., Scholz, R., Zacharias, M., Gösele, U., Ma, D. D., Lee, S. T., *J. Electrochem. Soc.,* 2004, *151*, G472
[149] Shi, W. S., Peng, H. Y., Zheng, Y. F., Wang, N., Shang, N. G., Pan, Z. W., Lee, C. S., Lee, S. T., *Adv. Mater.,* 2000, *12*, 1343
[150] Gole, J. L., Stout, J. D., Rauch, W. L., Wang, Z. L., *Appl. Phys. Lett.,* 2000, *76*, 2346
[151] Zhang, Z., Fan, X. H., Xu, L., Lee, C. S., Lee, S. T., *Chem. Phys. Lett.,* 2001, *337*, 18
[152] Kolb, F. M., Hofmeister, H., Zacharias, M., Gösele, U., *Appl. Phys A: Mater. Sci. Process.,* 2005, *80*, 1405

[153] Akhtar, S., Usami, K., Tsuchiya, Y., Mizuta, H., Oda, S., Vapor-Liquid-Solid Growth of Small- and Uniform-Diameter Silicon Nanowires at Low Temperature from Si_2H_6, *Applied Physics Express, The Japan Society of Applied Physics,* 2008*, 1*, 014003
[154] Wang, X., Shakouri, A., Yu, B., Sun, X., Meyyappan, M., Study of phonon modes in germanium nanowires, *Journal of Applied Physics,* 2007*, 102*, 014304
[155] Cui, Y., Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Wang, J., Lieber, C. M., Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires, *Applied Physics Letters,* 2001*, 78*, 2214-2216
[156] Oehler, F., Gentile, P., Baron, T., Ferret, P., The effects of HCl on silicon nanowire growth: surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter', *Nanotechnology,* 2009*, 20*, 475307
[157] Park, W. I., Zheng, G., Jiang, X., Tian, B., Lieber, C. M., Controlled Synthesis of Millimeter-Long Silicon Nanowires with Uniform Electronic Properties, *Nano Letters,* 2008*, 8*, 3004-3009
[158] Adhikari, H., Marshall, A., Chidsey, C., McIntyre, P., Germanium Nanowire Epitaxy: Shape and Orientation Control, *Nano Letters,* 2006*, 6*, 318-323
[159] Adhikari, H., McIntyre, P. C., Marshall, A. F., Chidsey, C. E. D., Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid, mechanism, *Journal of Applied Physics,* 2007*, 102*, 094311
[160] Jung, J. H., Yoon, H. S., Kim, Y. L., Song, M. S., Kim, Y., Chen, Z. G., Zou, J., Choi, D. Y., Kang, J. H., Joyce, H. J., Gao, Q., Tan, H. H., Jagadish, C., Vertically oriented epitaxial germanium nanowires on silicon substrates using thin germanium buffer layers, *Nanotechnology,* 2010*, 21*, 295602
[161] Kamins, T., Li, X., Williams, R., Liu, X., Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates, *Nano Letters,* 2004*, 4*, 503-506
[162] Kim, Y., Song, M. S., Kim, Y. D., Jung, J. H., Epitaxial Germanium Nanowires on GaAs Grown by Chemical Vapor Deposition, *Journal of the Koreran Physical Society,* 2007*, 51*, 120-124
[163] Wang, H., Dai, D., Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices, *Applied Physics A: Materials Science & Processing,* 2006*, 85*, 217-225
[164] Wang, D., Chang, Y., Wang, Q., Cao, J., Farmer, D., Gordon, R., Dai, H., Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires, *Journal of the American Chemical Society,* 2004*, 126*, 11602-11611
[165] Wu, Y., Yang, P., Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth, *Journal of the American Chemical Society,* 2001*, 123*, 3165-3166
[166] Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2005*, 5*, 931-935
[167] Lugstein, A., Steinmair, M., Hyun, Y. J., Hauer, G., Pongratz, P., Bertagnolli, E., Pressure-Induced Orientation Control of the Growth of Epitaxial Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2008, *8*, 2310-2314
[168] Shimizu, T. , T. Xie , J. Nishikawa , S. Shingubara , S. Senz , U. Gösele, Synthesis of vertical high-density épitaxiale Si(100) nanowire arrays on a Si(100) substrate using an anodic aluminium oxide template, *Advanced Materials*, *19* (7) , 917-920 (2007)
[169] Shimizu, T. , Senz, S., Shingubara, S., Gösele, U., Synthesis of epitaxial Si (100) nanowires on a Si (100) substrate using vapour-liquid-solid growth in anodic aluminium oxide nanopore arrays, *Applied Physics A*, *87* (4), 607-610 (2007)
[170] Buttard, D., David, T., Gentile, P., Hertog, M. D., Baron, T., Ferret, P., Rouvière, J. L., A new architecture for self-organized silicon nanowire growth integrated on a 〈100〉 silicon substrate, *Physica status solidi (a)*, 2008, *205*, 1606-1614
[171] Mårtensson, T., Borgström, M., Seifert, W., Ohlsson, B. J., Samuelson, L., Fabrication of individually seeded nanowire arrays by vapour–liquid–solid growth, *Nanotechnology,* 2003, *14*, 1255
[172] Allen, J. E., Hemesath, E. R., Perea, D. E., Lensch-Falk, J. L., Liz. Y., Yin, F., Gass, M. H., Wang, P., Bleloch, A. L., Palmer, R. E., Lauhon, L. J., High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires, *Nature Nanotechnology,* 2008, *3*, 168-173
[173] Dunlap, W. C. Jr., Gold as an Acceptor in Germanium, *Phys. Rev., 97* (1955), p. 614-629

[174] Fan, H. J., Werner, P., Zacharias, M., Semiconductor Nanowires: from Self-organization to Patterned Growth, *Small*, 2 (2006), 700-717
[175] Sun, X., Calebotta, G., Yu, B., Selvaduray, G., Meyyappan, M., Synthesis of germanium nanowire on insulator catalyzed by indium or antimony, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25 (2007), 415-420

Chapitre II

MECANISME DE CROISSANCE VAPEUR-LIQUIDE-SOLIDE APPLIQUE A LA CROISSANCE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

Si les travaux concernant la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) et l'étude des propriétés physiques des nanofils élaborés par voie bottom up sont en forte expansion, les mécanismes qui rentrent en jeu durant leur élaboration sont encore sujets à de nombreux débats. Wagner et Ellis en avaient pourtant posé les fondements il y a plus de 40 ans [1]. Cela démontre la complexité des différentes étapes intervenant lors de la croissance VLS. Nous allons ici en faire une brève description. Elle sera majoritairement focalisée sur la croissance de nanofils de silicium et de germanium par Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE).

II.1. Transport de matière

Le mécanisme VLS, référence pour la croissance de nanofils, a été décrit par Wagner et Ellis dès 1964-1965 [2]. S'il n'a pas subi de modification conceptuelle importante depuis cette date, il peut toutefois différer sous certains aspects selon la technique de croissance utilisée. Depuis Wagner et Ellis, les chercheurs ont tenté d'en comprendre et modéliser les différentes étapes. Dans les années 70, Givargizov a proposé les premiers modèles théoriques [3]. Depuis, des efforts importants de compréhension des différentes étapes de la croissance des nanofils ont été réalisés. La plupart du temps, une mise en équations est établie en régime permanent de croissance, les premiers stades de formation des nanofils étant plus complexes.

La figure 20 présente les processus intervenant dans le transport de matière pour la croissance des nanofils par MBE. Tout d'abord, le « catalyseur » (par exemple l'or, Au) est déposé sur le substrat cristallin (par exemple un substrat de Si ou Ge après la désorption de l'oxyde natif et le dépôt d'une couche buffer). L'échantillon est ensuite recuit. Cette étape induit la formation de gouttelettes d'alliage liquide (par exemple AuSi ou AuGe) sur la surface solide (nous en reparlerons en détails dans le chapitre IV). Le dépôt de l'élément E à faire croître à partir d'un flux moléculaire conduit à une croissance épitaxiale sur la surface.

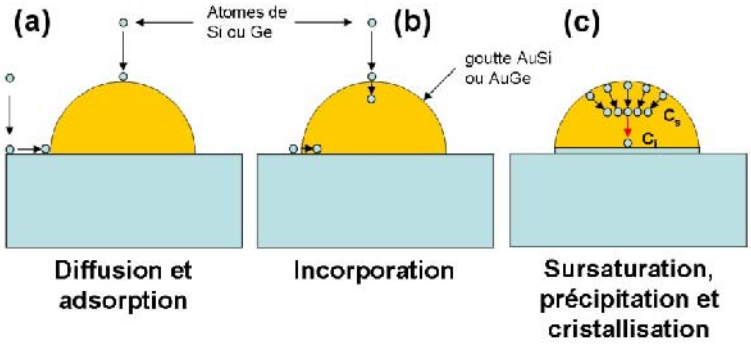

Figure 20 : Schéma explicatif des différentes étapes intervenant dans le transfert de matière pour la croissance des nanofils

Pour observer la formation de nanofils, l'interface AuSi/Si ou AuGe/Ge sous les gouttelettes d'alliage doit croître plus rapidement que la surface libre de Si ou de Ge. L'explication habituelle du phénomène suppose l'adsorption de l'élément E à la surface de la gouttelette. Cette adsorption peut être directe ou peut se produire après diffusion des adatomes sur la surface libre (figure 20(a)). Ensuite, l'élément E est incorporé dans la phase liquide (figure 20(b)). A un certain stade d'incorporation, une saturation en élément E est atteinte dans la phase liquide (figure 20(c)). Cette sursaturation crée un gradient de concentration qui conduit à la précipitation de E vers l'interface liquide-solide et par suite à la nucléation de E sur cette interface pour provoquer la croissance du nanofil.

Le transfert de E de la phase liquide vers la phase solide correspond donc à une solidification épitaxiale. Sa cause n'est toutefois pas très claire. A température de croissance constante, un bilan thermodynamique ne permet pas d'expliquer la solidification de l'élément E impliquant le passage d'un état désordonné à un état ordonné. En régime statique, ce phénomène n'aurait donc pas de raison d'être entretenu. Par contre, l'apport continu de matière à la surface de la goutte crée une dynamique motrice pour la croissance. Une vitesse de croissance plus importante sous la gouttelette implique donc une réaction chimique et/ou une adsorption favorisée(s) à sa surface.

II.2. Vitesse de croissance des nanofils élaborés par MBE

En MBE, la croissance se produit sur toute la surface. Elle est effective aussi bien au niveau des gouttelettes que sur la surface libre entre les gouttelettes. Ce phénomène est schématisé sur la figure 21(a). Pour observer la formation de nanofils, l'interface AuSi/Si ou AuGe/Ge sous les gouttelettes d'alliage doit croître plus rapidement que la surface libre de Si ou de Ge. Cette absence de sélectivité spatiale limite la vitesse de croissance des nanofils puisque leur base est en partie enterrée. Cependant, cet aspect peut être mis à profit pour évaluer l'importance des mécanismes mis en jeu. On peut par exemple comparer la vitesse de croissance dans les nanofils avec celle du matériau massif comme présenté sur la figure 21(b).

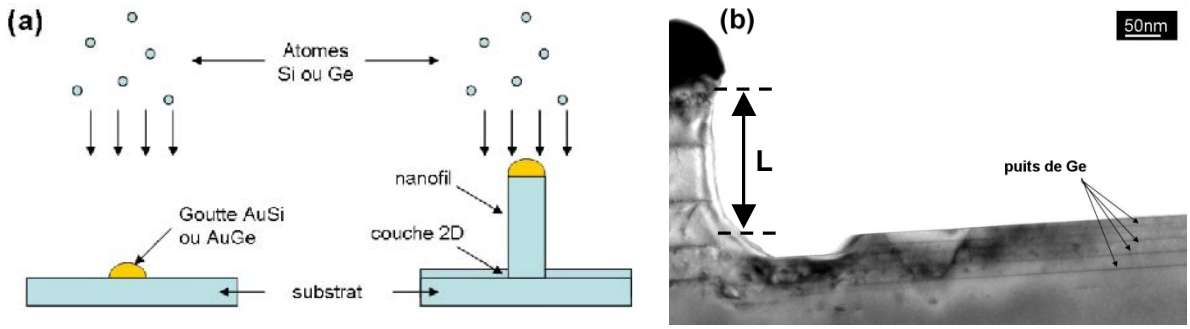

Figure 21 : (a) Schéma descriptif de la croissance de nanofils par Epitaxie par Jets Moléculaires. (b) Image en microscopie en transmission d'un nanofil de Si contenant 4 puits de Ge d'épaisseur nominale 3 MC [4]. On peut remarquer que les distances entre les puits ne sont pas les mêmes dans le nanofil et dans le matériau massif ce qui permet de déterminer la vitesse de croissance des nanofils par rapport à celle du matériau massif

Afin de décrire correctement l'évolution de la longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, Dubrovskii et al. ont proposé une équation prenant en compte la diffusion de surface des adatomes [5]. L'expression de la vitesse de croissance dL/dt est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\pi R^2}{\Omega}\frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_S}{\Omega} - \frac{2Cr_l}{\tau_l}\right)\pi R^2 + j_L \qquad (1)$$

où R est le rayon et L la longueur émergente du nanofil, V est la vitesse de dépôt lors de la croissance (en nm/s ou nm/min), V_S la vitesse de croissance de la couche

bidimensionnelle entre les nanofils, Ω le volume atomique dans le cristal, C la concentration volumique d'adatomes dans l'alliage liquide, r_l la distance interatomique dans la phase liquide, τ_l le temps de résidence moyen des adatomes dans la phase liquide et j_L le flux diffusif d'atomes en direction de l'interface liquide-solide (voir figure 22).

Ecrite sous cette forme, cette expression ne donne pas directement la vitesse de croissance des nanofils mais donne un sens physique aux différents termes :

- le premier terme $\frac{V-V_S}{\Omega}\pi R^2$ décrit la contribution liée à l'adsorption sur la surface de la phase liquide. Le taux d'adsorption est plus important au niveau de la phase liquide que sur la surface libre ce qui engendre la formation du nanofil ;
- le second terme $-\frac{2Cr_l}{\tau_l}\pi R^2$ explicite quant à lui la partie liée à la désorption. Le taux de désorption est proportionnel à la surface de la phase liquide. Il est d'autant plus important que la concentration en adatomes dans la phase liquide est élevée et est inversement proportionnel au temps de résidence moyen des adatomes dans cette phase ;
- le troisième, j_L, correspond à l'apport de matière par diffusion (en atomes.s^{-1}).

Cette équation établit donc un bilan de matière sous une forme simple. Les variations de volume du nanofil sont égales à la somme de l'apport de matière par adsorption directe et par diffusion de surface à laquelle il faut retirer la quantité de matière désorbée durant la croissance.

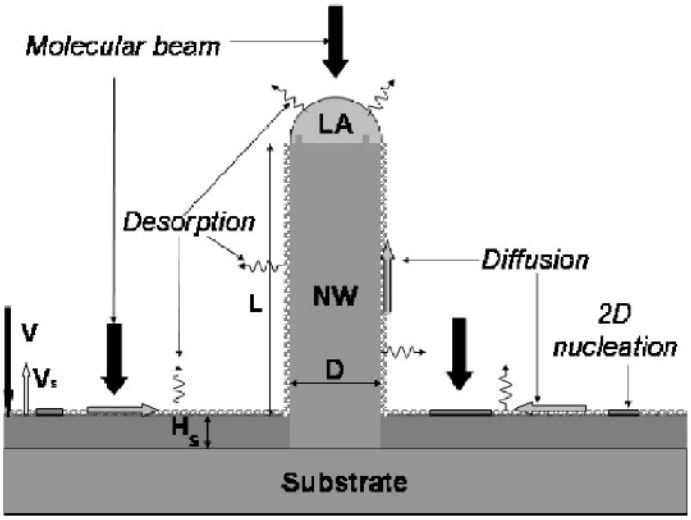

Figure 22 : Modèle de croissance considéré par Dubrovskii et al.. D'après [5]

La dépendance de la longueur avec le diamètre des nanofils n'apparaît pas clairement. Par contre, moyennant certaines approximations, il est possible de simplifier considérablement le modèle. En faisant l'approximation forte que la longueur du nanofil soit très inférieure à la longueur de diffusion sur les flancs du nanofil (ce qui est vrai pour des nanofils relativement courts), on peut écrire :

$$L = \frac{R_C}{R}Vt \text{ avec } R_C = \frac{\Omega l_S N_{eq}}{2Vt_s}\sigma = \frac{\theta_{eq} l_S}{Wt_s}\sigma \qquad (2)$$

où R_C est le rayon en dessous duquel l'apport de matière par diffusion devient prédominant (de l'ordre de 100nm pour les nanofils de GaAs), l_S et t_S sont respectivement la longueur et le temps caractéristiques de la diffusion par sauts sur la surface libre, σ est la sursaturation en adatomes dans la phase liquide, N_{eq} la concentration d'adatomes à l'équilibre sur la surface libre, θ_{eq} le taux de couverture correspondant et W le flux déposé en MC/s.

Cette expression montre que la longueur des nanofils est inversement proportionnelle à leur diamètre pour des longueurs suffisamment faibles.

Dubrovskii et al. montrent qu'en prenant en compte la diffusion de surface pour des nanofils de faible diamètre, il est possible d'obtenir de bonnes corrélations entre les données expérimentales et théoriques. La diffusion de surface est donc très importante pour expliquer la croissance de nanofils par MBE. Il apparaît que la contribution liée à la diffusion est d'autant plus importante que le diamètre est faible.

II.3. Points spécifiques du mécanisme VLS

Durant la croissance des nanofils, le rôle premier de la phase liquide est d'être un site d'incorporation préférentielle de la matière. Cette incorporation peut avoir deux natures :

- elle peut se produire par réaction chimique. C'est notamment le cas lors de croissances CVD. Le gaz contenant l'élément à déposer réagit préférentiellement sur la goutte liquide pour se décomposer. La phase liquide constitue dans ce cas un catalyseur chimique au sens classique ;
- elle peut aussi être assistée par diffusion. Dans ce cas, une partie importante de la matière incorporée est fournie par diffusion sur la surface. C'est le cas lors de croissances MBE. La présence de la goutte liquide favorise la diffusion dans sa direction. Il est donc important de fournir l'énergie suffisante aux adatomes pour que leur diffusion de surface soit efficace.

Une fois l'incorporation de matière effectuée, la croissance du nanofil implique une évolution entre deux états distincts sur le diagramme de phase du système. La composition à l'équilibre entre les phases liquide et solide en contact est donnée par le liquidus à la température de croissance. Dans le cas du système AuSi par exemple, l'incorporation de Si dans la goutte d'AuSi modifie la composition de l'alliage vers une concentration en Si plus importante. Cette concentration augmente jusqu'à une certaine sursaturation en Si. Le système est hors équilibre et doit précipiter l'excès de Si vers la phase solide. La composition de la goutte retrouve alors sa concentration en Si à l'équilibre. Un nouvel apport de Si va de nouveau modifier la composition et ainsi de suite… Pour que la croissance du nanofil soit effective, il faut nécessairement osciller entre ces deux états.

La géométrie de la goutte peut avoir un rôle important pour les étapes de sursaturation et de précipitation. On peut considérer que l'aspect approximativement hémisphérique de la goutte va concentrer les adatomes incorporés. La concentration locale (C_s sur le schéma de la figure 20(c)) devient alors élevée et résulte en une sursaturation, elle aussi locale. Du fait de la dynamique instaurée (incorporation de nouveaux adatomes en surface), un gradient de concentration négatif existe entre cette zone de condensation des adatomes et la zone de la goutte proche de l'interface liquide-solide (concentration C_i sur le schéma figure 20(c)). Le gradient crée une force motrice pour la direction des adatomes vers cette interface.

II.4. Géométrie des gouttes d'alliage

La forme de la goutte AuSi ou AuGe sur la surface est un paramètre important pour la croissance. Elle est déterminée par l'équilibre entre les forces liées aux tensions de surface et d'interface. Un paramètre utile à la description de la goutte est son angle de mouillage θ défini sur la figure 23.

Le rayon R de la goutte est relié à l'angle θ et au rayon apparent r par :

$$R = \frac{r}{\sin(\theta)} \tag{3}$$

L'angle θ est lui-même défini par la loi de Young-Dupré :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv}\cos(\theta) \text{ soit } \cos(\theta) = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \tag{4}$$

où γ_{sv}, γ_{ls} et γ_{lv} sont les énergies d'interface solide-vapeur, liquide-solide et liquide vapeur.

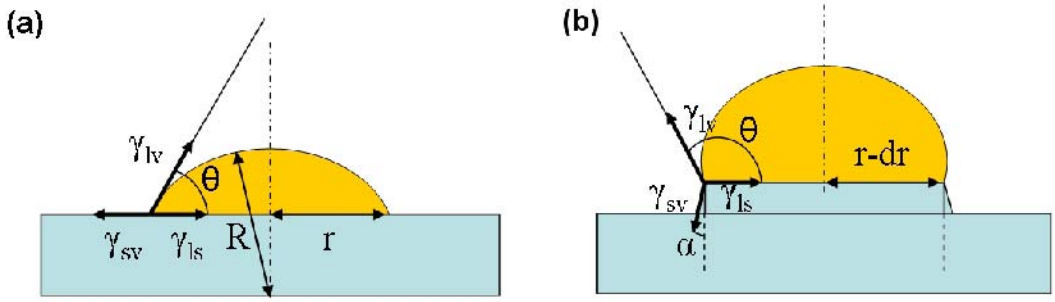

Figure 23 : Schéma de la gouttelette (a) à l'équilibre avant croissance et (b) après le départ de la croissance

Remarque : pour des faibles dimensions, il faut aussi prendre en compte la tension de ligne agissant sur la ligne triple lieu du contact entre les trois phases [6-7]. La relation (4) devient :

$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv}\cos(\theta) + \frac{\tau}{r}$ où τ est la tension de ligne.

Nous voyons donc que la forme des gouttelettes est gouvernée par l'équilibre des tensions interfaciales et de ligne. Durant la croissance du nanofil, ces relations d'équilibre vont être modifiées. En général, il est considéré que l'augmentation de hauteur dL du nanofil va entraîner une diminution dr du rayon apparent.

II.5. Aspect énergétique

La croissance des nanofils implique un transfert de matière de la phase liquide vers la phase solide. Différents modèles ont été proposés pour décrire la croissance hors équilibre des nanofils. Afin de déterminer l'évolution la plus favorable pour un système donné, il convient d'étudier les réactions possibles faisant tendre le système vers un état à l'équilibre thermodynamique.

II.5.1. Introduction du concept de potentiel chimique

Tout système thermodynamique est défini par ses variables d'état. Les variables d'état sont des grandeurs macroscopiques mesurables du système (pression p, température T, volume V, quantité de matière n). A partir des variables d'état, on peut construire des potentiels thermodynamiques (grandeurs homogènes à une énergie) qui sont des fonctions particulières des variables d'état atteignant un minimum à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique considère les équilibres mécanique, thermique et chimique.

Les potentiels thermodynamiques usuels sont :

- l'énergie interne U exprimée en J ;
- l'énergie libre $F=U-TS$ exprimée en J (avec S l'entropie du système exprimée en $J.K^{-1}$) ;
- l'enthalpie $H=U+pV$ exprimée en J ;
- l'enthalpie libre de Gibbs $G=H-TS$ exprimée en J.

Une des conséquences des premier et second principes de la thermodynamique est le principe de l'énergie minimale. Un système tendant vers un état d'équilibre doit réduire son énergie. Dès lors, tout système tend à minimiser son énergie interne U lorsque ses paramètres extensifs (V, n) et son entropie sont constants. Toutefois, l'énergie interne ne tient pas compte des interactions entre le système et son environnement (échange de chaleur, d'énergie mécanique). Le choix du potentiel à minimiser dépend alors des hypothèses pouvant être faites. Par exemple, quand la température T et la pression p ainsi

que les paramètres extensifs d'un système fermé sont maintenus constants, l'enthalpie libre de Gibbs diminue et atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique.

La considération de l'équilibre chimique implique de prendre le nombre de particules d'un système comme une variable à part entière comme les autres grandeurs extensives telles que le volume ou l'entropie. Le nombre de particules est la variable de déplacement d'une paire de variables conjuguées. La force généralisée de cette paire est le potentiel chimique. Le potentiel chimique, souvent noté μ, peut être vu comme une force qui, hors équilibre, induit des échanges de particules, soit avec l'extérieur, soit entre les phases d'un système. Ce n'est que quand ces " forces " s'équilibrent et que les potentiels chimiques de chaque phase sont égaux que l'équilibre chimique est atteint. En considérant la variable n, la différentielle de l'enthalpie libre devient :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \text{ où } \mu_i = (\frac{\partial U}{\partial n_i})_{S,V} = (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,p} \quad (5)$$

Le potentiel chimique s'exprime en unités d'énergie par particule ou par mole. Il exprime la variation de l'enthalpie libre par rapport aux variations de composition à température et pression données. Au cours de l'évolution du système, le potentiel chimique doit donc diminuer pour tendre vers l'équilibre thermodynamique.

Remarque : à température et pression constantes et dans le cadre de l'équilibre entre deux phases (1) et (2), l'expression devient

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} \quad (6)$$

Le transfert de matière entre (1) et (2) étant tel que $dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)} = dn_i$, on obtient $dG = \sum_i dn_i(\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})$.

Pour tendre vers un équilibre, il faut avoir $dG < 0$ soit un déplacement de matière dans le sens des potentiels chimiques décroissants. L'équilibre est obtenu pour $dn_i = 0$ (pas de transfert de matière) ou $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ (équilibre chimique).

II.5.2. Application au cas de la croissance de nanofils par VLS

Comme nous l'avons vu, la croissance des nanofils nécessite une minimisation du potentiel chimique durant le transfert de matière d'une phase à une autre. A l'équilibre thermodynamique les potentiels chimiques dans chaque phase en contact sont égaux et les transferts de matière sont globalement nuls. Durant la croissance (hors équilibre), les potentiels chimiques ne sont donc pas égaux.

Pour que la croissance des nanofils soit favorisée, Harmand et al. ont expliqué que l'inégalité suivante doit être vérifiée [8] :

$$\mu_i^{vap} > \mu_i^{ad} > \mu_i^{liq} > \mu_i^{NW} \quad (7)$$

où μ_i^{vap} est le potentiel chimique des adatomes en phase vapeur, μ_i^{ad} celui des adatomes dans un état physisorbé sur la surface, μ_i^{liq} après incorporation dans la phase liquide et μ_i^{NW} après cristallisation dans le nanofil.

Décrivons maintenant cette relation plus en détails.

- Incorporation dans phase liquide

Pour autoriser l'incorporation des adatomes de l'espèce i dans la phase liquide, il faut nécessairement que le potentiel chimique des adatomes de l'élément i dans la phase liquide

μ_i^{liq} soit inférieur à celui des adatomes en phase vapeur μ_i^{vap}. Lors de ce transfert de matière, les adatomes passent par un état physisorbé sur la surface μ_i^{ad} dont le potentiel chimique doit être intermédiaire. Ces considérations conduisent à l'inégalité $\mu_i^{vap} > \mu_i^{ad} > \mu_i^{liq}$. Le potentiel chimique n'est pas homogène dans la phase liquide. Aussi, μ_i^{liq} est ici le potentiel chimique proche de la surface de la goutte liquide.

Il est important de préciser que les adatomes peuvent éventuellement s'incorporer sur un site favorable lors de leur diffusion sur la surface. On peut donc écrire $\mu_i^{sub} > \mu_i^{liq}$ où μ_i^{sub} est le potentiel chimique associé à la cristallisation sur la surface libre.

- Précipitation

Le potentiel chimique dans la phase liquide dépend de la concentration locale en élément i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{8}$$

où a_i est l'activité de l'élément i. Pour des concentrations suffisamment faibles, a_i est égale à la concentration C_i en élément i.

A l'équilibre thermodynamique, la relation $\mu_i^{liq} = \mu_i^{NW}$ est vérifiée. μ_i^{liq} est alors défini par une concentration à l'équilibre C_{eq}. La relation mentionnée ci-dessus montre qu'une modification locale de composition entraîne une modification locale de potentiel chimique. La géométrie de la gouttelette permet de condenser localement les adatomes (concentration C_s sur le schéma de la figure 20(c)). Cela a pour effet d'augmenter leur potentiel chimique effectif. Une sursaturation locale en adatomes i est entretenue par l'arrivée de nouveaux adatomes en surface. Cette sursaturation est définie par $s = C_i - C_{eq} = n_i - n_{eq}$ avec n_i et n_{eq} les densités locales d'adatomes à un instant t de la croissance et à l'équilibre respectivement ($C_i=n_i/V$, V étant l'élément de volume choisi). La sursaturation s est maximale pour $C_i=C_s$.

En conséquence de cette sursaturation, un gradient de concentration est établi ce qui engendre la précipitation des adatomes vers l'interface liquide-solide. Si on note $\vec{J}$ le flux diffusif de matière, on peut écrire :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}n \text{ ou } J = -D\frac{\partial n}{\partial x} \text{ à 1D (première loi de Fick)} \tag{9}$$

avec D le coefficient de diffusion des adatomes dans la phase liquide.

Le gradient de concentration est le phénomène moteur entretenant la croissance. Il est lui-même dépendant de la capacité d'incorporation de matière dans la goutte d'alliage.

- Cristallisation

La précipitation des adatomes est entretenue par le gradient de concentration instauré dans la phase liquide. La cristallisation subséquente impose la relation $\mu_i^{liq} > \mu_i^{NW}$ pour laquelle μ_i^{liq} n'est plus le potentiel chimique proche de la surface de la goutte mais le potentiel chimique proche de l'interface liquide-solide.

La phase liquide joue donc un double rôle lors de la croissance VLS :

- le rôle de « puits de potentiel » pour favoriser la diffusion des adatomes vers la gouttelette ;
- le rôle complexe d'adaptation du potentiel chimique permettant la croissance des nanofils.

II.5.3. Effet Gibbs-Thomson

Le potentiel chimique dépend des conditions de température et de pression : $\mu = \mu(T,P)$. A l'équilibre thermodynamique $dG = 0$, on peut écrire $d\mu = -sdT + vdP$ avec s et v l'entropie et le volume par atome.

Lors du passage d'un rayon infini (goutte très fort diamètre) à une particule de rayon fini R (gouttelette nanométrique), la tension de surface modifie la pression dans la goutte :

$$\Delta P = 2\frac{\gamma}{R} \tag{10}$$

avec $\gamma=\gamma_{lv}$ dans le cas d'une goutte liquide en contact avec une phase vapeur.

Cette augmentation de pression interne induit une modification du potentiel chimique :

$$\Delta\mu = 2\frac{v\gamma}{R} \tag{11}$$

Cette modification conduit à :

$$\mu(T,R) = \mu^{\infty}(T,P) + \frac{2v\gamma}{R} \tag{12}$$

ce qui montre que le potentiel chimique dépend du rayon de la goutte. Cet effet peut par exemple causer un abaissement de la température de fusion pour des gouttelettes nanométriques et explique en partie la possibilité d'obtenir une croissance VLS en dessous de la température eutectique.

Buffat et Borel [9] puis Yanfeng et Yamin [10] ont étudié respectivement la modification de la température de fusion de nanoparticules d'or et de nanofils de Si obtenus par croissance VLS. Dans les deux cas, il a été démontré que des objets de diamètre inférieur à 20nm voient leur température de fusion sensiblement abaissée. Cet effet s'accélère en réduisant davantage les dimensions et devient très important en dessous de 10nm. Un comportement similaire a été observé pour des nanocristaux de Ge encapsulés dans du SiO_2 [11]. Tous les diagrammes de phase considérés doivent donc subir des modifications pour des dimensions nanométriques. Pour cette raison, Schwalbach et Voorhees ont revisité par le calcul les diagrammes de phase des systèmes AuSi et AuGe en tenant compte des effets de capillarité et de tension de surface [12]. Ces diagrammes sont représentés sur la figure 24.

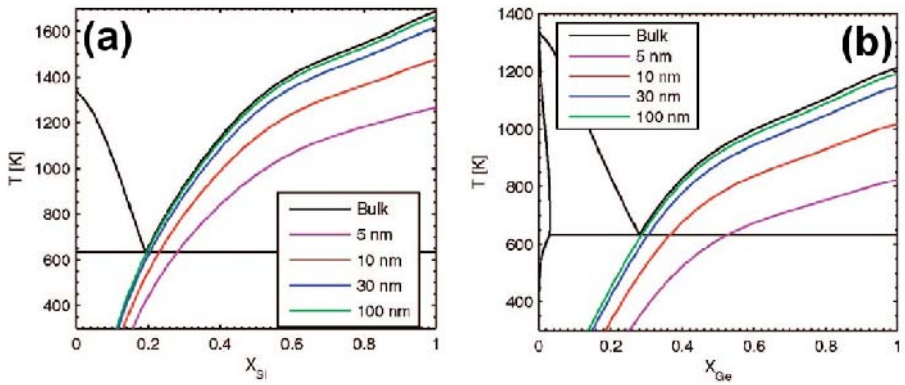

Figure 24 : Diagrammes de phase modifiés en tenant compte des effets de dimensions réduites pour les systèmes (a) AuSi et (b) AuGe. D'après [12]

En toute rigueur, il faudrait donc systématiquement considérer ces diagrammes de phase modifiés. Toutefois, nous voyons que leur modification n'est pas importante pour des dimensions supérieures à 20nm et l'utilisation des diagrammes de phase des matériaux massifs reste une approche correcte tant que les diamètres considérés ne sont pas inférieurs à 20nm. Il faut tout de même mentionner que des études de recuit de nanofils de Ge in situ dans un microscope électronique en transmission semblent montrer une

modification importante de la température de fusion pour des gouttes AuGe de diamètre compris entre 20 et 60nm [13]. Ces résultats sont par ailleurs en accord avec les observations de Wu et Yang [14].

II.6. Une variante du mécanisme VLS : croissance VSS

Selon les conditions de croissance utilisées et en fonction du métal employé pour former les gouttelettes, il est possible que le « catalyseur » soit solide durant la croissance. Des croissances à température inférieure à l'eutectique ont été rapportées à plusieurs reprises dans le cadre du système AuGe [15-19] mais aussi pour AlSi [20] ou CuSi [21] par exemple. Pour une croissance obtenue à partir d'un « catalyseur » solide, le terme VLS n'est plus adapté et est remplacé par celui de « Vapour-Solid-Solid » ou VSS.

Si l'existence du procédé de croissance VSS a été prouvée dans des cas suffisamment nombreux, il n'est toutefois pas certain que dans tous les cas mentionnés le catalyseur soit effectivement solide. Nous avons vu au paragraphe précédent que la température de fusion peut être sensiblement abaissée pour des objets de dimensions nanométriques à cause de l'effet Gibbs-Thomson. Nous allons voir que cet effet ne permet pas d'expliquer à lui seul tous les comportements rencontrés.

Grâce à des observations TEM in situ durant la croissance, Kodambaka et al. ont observé une solidification de l'alliage AuGe environ 100K en dessous de la température eutectique [15] selon les conditions de pression en germane employées. L'effet Gibbs-Thomson lié à la taille nanométrique des gouttes AuGe peut en partie expliquer l'existence du liquide en dessous de l'eutectique [19]. Cependant, le fait que des gouttes de faible diamètre solidifient avant celles de plus fort diamètre va dans le sens contraire. L'effet Gibbs-Thomson n'est donc pas le seul responsable.

Du fait de la dépendance en pression, Kodambaka et al. proposent une modification de la température de solidification par la sursaturation en Ge dans la phase liquide. La croissance est tout de même observée quel que soit l'état liquide ou solide de la goutte. Cela étant, elle est beaucoup plus lente avec l'utilisation d'un catalyseur solide.

Cette modification de la vitesse de croissance en fonction de l'état du catalyseur peut être mise à profit. Wen et al. ont proposé l'utilisation de catalyseurs d'alliage AuAl pour former des nanofils contenant des hétérostructures Si/Ge ou Si/SiGe [22]. Un des problèmes associé à ce type de croissance réside dans l'impossibilité d'obtenir un changement de composition abrupte. Des phénomènes d'interdiffusion entre le Si et le Ge durant la croissance ou des effets « réservoir » de la goutte d'or (du Si continue d'être rejeté par la goutte durant le dépôt de Ge par exemple) [23] en sont responsables. Grâce au système proposé, Wen et al. démontrent qu'un changement d'état du catalyseur de liquide à solide permet de « vider » la goutte et éviter l'effet « réservoir ». Cela leur permet de former des hétérostructures avec des changements de composition sur une épaisseur inférieure à 1nm. Cet exemple illustre l'importance de la compréhension du mécanisme de croissance et les bénéfices que l'on peut potentiellement en tirer.

Le changement de vitesse de croissance observé dans le cadre de la croissance VSS est encore inexpliqué. Une des explications pourrait être une modification du chemin de diffusion. Ainsi, Wang et Fischman ont évalué les différents chemins de diffusion de la matière et ont démontré que la diffusion à la surface des gouttelettes ne doit pas être négligée [24]. Lors d'une croissance VSS, il pourrait s'agir du mode de diffusion principal ce qui expliquerait l'absence d'effet « réservoir ». Cette possibilité est renforcée par l'observation par Shpyrko et al. d'une monocouche cristalline riche en Si à la surface de composés eutectiques $Au_{82}Si_{18}$ au-delà de la température eutectique [25].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[1] Wagner, R. S., Ellis, W. C., The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1965, *233*, 1053-1064

[2] Wagner, R. S., Ellis, W. C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.*, *4* (1964), p 89

[3] Givargizov, E. I., Fundamental aspects of VLS growth, *J. Crystal Growth*, *31* (1975), p 20-30

[4] Dujardin, R., Poydenot, V., Devillers, T., Favre-Nicolin, V., Gentile, P., Barski, A., Growth mechanism of Si nanowhiskers and SiGe heterostructures in Si nanowhiskers: X-ray scattering and electron microscopy investigations, *Applied Physics Letters,* 2006*, 89*, 153129

[5] Dubrovskii, V. G., Cirlin, G. E., Soshnikov, I. P., Tonkikh, A. A., Sibirev, N. V., Samsonenko, Y. B., Ustinov, V. M., Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy : Theory and experiment, *Physical Review B*, *71* (2005), 205325

[6] Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of line tension, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *80*(3), 445–450, 2005

[7] Li, N., Tan, T. Y., Gösele, U., Chemical tension and global equilibrium in VLS nanostructure growth process: from nanohillocks to nanowires, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *86*(4), 433–440, 2007

[8] Harmand, J., Tchernycheva, M., Patriarche, G., Travers, L., Glas, F., Cirlin, G., GaAs nanowires formed by Au-assisted molecular beam epitaxy: Effect of growth temperature, *Journal of Crystal Growth,* 2007*, 301-302*, 853-856

[9] Buffat, P., Borel, T. P., Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, 1976, 13, 2287

[10] Yanfeng, J., Yamin, Z., Influence of gold particle size on melting temperature of VLS grown silicon nanowire, *Journal of Semiconductors,* 2010*, 31*, 012002

[11] Xu, Q., Sharp, I. D., Yuan, C. W., Yi, D. O., Liao, C. Y., Glaeser, A. M., Minor, A. M., Beeman, J. W., Ridgway, M. C., Kluth, P., Ager, J. W., Chrzan, D. C., Haller, E. E., Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO_2, *Phys. Rev. Lett., American Physical Society,* 2006*, 97*, 155701

[12] Schwalbach, E. J., Voorhees, P. W., Phase Equilibrium and Nucleation in VLS-Grown Nanowires, *Nano Letters,* 2008*, 8*, 3739-3745

[13] Sutter, E., Sutter, P., Phase Diagram of Nanoscale Alloy Particles Used for Vapor Liquid Solid Growth of Semiconductor Nanowires, *Nano Letters,* 2008*, 8*, 411-414

[14] Wu, Y., Yang, P., Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes, *Advanced Materials,* 2001*, 13*, 520-523

[15] Kodambaka, S., Tersoff, J., Reuter, M. C., Ross, F. M., Ge Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature, *Science,* 2007*, 316*, 729-732

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

[17] Kamins, T., Li, X., Williams, R., Liu, X., Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates, *Nano Letters,* 2004, *4*, 503-506

[18] Greytak, A. B., Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Lieber, C. M., Growth and transport properties of complementary Ge nanowire field-effect, transistors, *Applied Physics Letters,* 2004, *84*, 4176-4178

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

[20] Wang, Y., Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst, *Nature Nanotechnology,* 2006*, 1*, 186-189

[21] Wen, C., Reuter, M. C., Tersoff, J., Stach, E. A., Ross, F. M., Structure, Growth Kinetics, and Ledge Flow during Vapor Solid Growth of Copper-Catalyzed Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2010*, 10*, 514-519
[22] Wen, C., Reuter, M. C., Bruley, J., Tersoff, J., Kodambaka, S., Stach, E. A., Ross, F. M., Formation of Compositionally Abrupt Axial Heterojunctions in Silicon-Ge Nanowires, *Science,* 2009*, 326*, 1247-1250
[23] Dujardin, R., Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures isolées de Ge sur Si, *thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France,* 2006
[24] Wang, H., Fischman, G. S., Role of liquid droplet surface diffusion in the vapor-liquid-solid whisker growth mechanism, *Journal of Applied Physics,* 1994*, 76*, 1557-1562
[25] Shpyrko, O. G., Streitel, R., Balagurusamy, V. S. K., Grigoriev, A. Y., Deutsch, M., Ocko, B. M., Meron, M., Lin, B., Pershan, P. S., Surface Crystallization in a Liquid AuSi Alloy, *Science,* 2006*, 313*, 77-80

Chapitre III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Celles-ci se divisent en trois catégories :

- les *techniques d'élaboration* nécessaires à la fabrication des échantillons. Il s'agira principalement de l'épitaxie par jets moléculaires et des technologies associées. La technique d'implantation ionique sera aussi décrite de façon succincte ;
- les *techniques de caractérisations morphologiques et structurales*. Elles comprennent les différents types de microscopie électronique ;
- les *techniques de caractérisations physiques*. Il s'agira principalement la mesure de moment magnétique par magnétométrie SQUID ou de magnétotransport dans un cryostat appelé « puits de champ ».

III.1. L'épitaxie par jets moléculaires : un outil adapté à la formation de nanostructures

III.1.1. Introduction

Le mot « *épitaxie* » trouve ses origines étymologiques dans les termes grecs « *épi* » (« sur ») et « *taxis* » (« ordre, arrangement »). Il a été introduit à la fin des années 1920 par le minéralogiste français L. Royer pour désigner la relation ordonnée entre deux cristaux en contact [1]. L'épitaxie consiste à déposer sur un substrat cristallin des atomes dont l'arrangement cristallographique est imposé par la position des atomes à la surface du substrat. On distingue le terme d' « homoépitaxie », lorsque les deux cristaux sont de même nature, du terme d' « hétéroépitaxie » dans le cas de cristaux de natures chimiques différentes.

L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) ou Molecular Beam Epitaxy (MBE) est une technique permettant d'obtenir la croissance épitaxiale de couches minces de matériaux semiconducteurs, métalliques ou isolants. La technique consiste généralement à évaporer sous ultravide (pression de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11}mbar) des sources solides portées à la température T_A ou T_B pour diriger un jet de vapeur atomique ou moléculaire vers un substrat dont la température T_S est contrôlée (figure 25). Le flux d'atomes incidents sur la surface est alors de l'ordre de 10^{12} à 10^{16}atomes.cm^{-2}.s^{-1} ce qui correspond à des vitesses de croissance de l'ordre de la monocouche d'atomes par seconde (MC/s) à la monocouche par minute. Ces vitesses de dépôt sont très faibles et les phénomènes de croissance sont largement gouvernés par la cinétique des processus de surface.

Il est possible d'effectuer le codépôt de plusieurs matériaux de façon simultanée. La composition de la couche élaborée dépend alors du rapport entre les flux des différents éléments évaporés. Il est aussi possible d'interrompre instantanément le flux d'un élément à l'aide d'obturateurs et de contrôler des changements de composition ou de dopage avec une très grande précision.

Alors que les premières expériences d'épitaxie par jets moléculaires sur des substrats amorphes ont été rapportées par Günther en 1958 [2], il a fallu attendre 1968 pour que Davey et Pankey [3] ainsi qu'Arthur Jr. [4] parviennent à la réalisation de couches monocristallines de GaAs par la méthode dite des trois températures précédemment décrite par Günther. Depuis, la technique a été étendue à la plupart des semiconducteurs, y compris le silicium et le germanium.

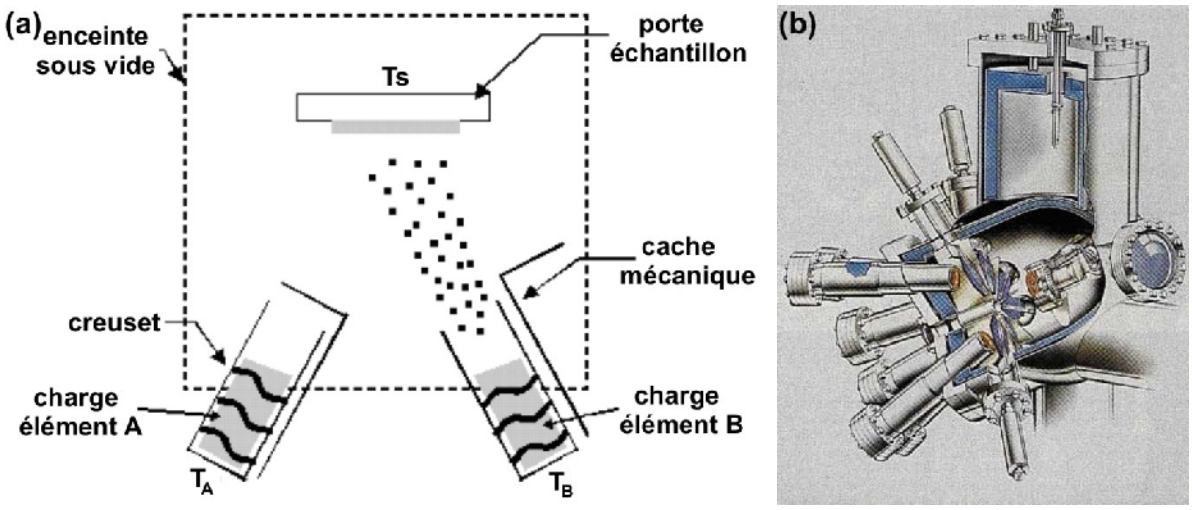

Figure 25 : (a) Principe du dépôt par EJM et (b) schéma d'une chambre d'épitaxie vue en coupe

L'épitaxie par jets moléculaires a grandement contribué au développement de nouveaux dispositifs comme les lasers à puits quantiques, les transistors à haute mobilité, les photodiodes à avalanche…

III.1.2. Les principes de la croissance par épitaxie par jets moléculaires

III.1.2.1. Croissance en conditions ultravide

La croissance de cristaux en épitaxie par jets moléculaires nécessite des conditions d'élaboration particulières. La plus contraignante consiste à travailler sous très basse pression. On parle alors d'ultravide ou Ultra High Vacuum (UHV). Nous allons maintenant en expliquer les raisons.

▪ *Notion de flux atomique ou moléculaire*

La première raison concerne la notion de flux atomique ou moléculaire. On peut parler de jets moléculaires dans la mesure où les éléments évaporés ne subissent pas d'interactions avant leur impact sur la surface de l'échantillon. Cela revient à dire que le libre parcours moyen λ des atomes (ou des molécules) est grand devant la distance source-substrat. L'expression de λ est la suivante [5] :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \tag{13}$$

où :

- d est le diamètre moléculaire (distance à partir de laquelle on considère que les molécules sont en collision, typiquement quelques Å) et

- $n = \frac{p}{k_B T}$ est la concentration en molécules dans la phase gaz (qui dépend de la pression p et de la température T, k_B est la constante de Boltzmann).

Le seul moyen pour remplir cette condition est d'abaisser la pression de travail. En supposant que d=10Å, on obtient λ=1m pour une pression de 7.10^{-6}Torr. Le libre parcours moyen est alors supérieur à la distance source échantillon qui est de l'ordre de 20cm. En réalité, les pressions résiduelles sont comprises entre 10^{-9} et 10^{-11}Torr ce qui donne un libre parcours moyen supérieur à 7km.

Les atomes évaporés se déplacent donc en ligne droite sur de très grandes distances.

▪ *Cinétique d'incorporation*

La seconde raison de l'utilisation de conditions ultravide concerne les cinétiques de dépôt. Comme nous l'avons évoqué, les vitesses de dépôt sont très faibles. Ceci permet aux atomes déposés de disposer d'un temps suffisant pour explorer la surface par diffusion afin de trouver un site d'incorporation épitaxiale. Par contre, cela implique une atmosphère très pure sans quoi des impuretés viendraient contaminer la couche déposée de façon non négligeable. A pression atmosphérique par exemple, une monocouche d'impuretés se dépose en 10^{-9}s ce qui est bien plus rapide que les vitesses dont nous avons parlé précédemment. L'abaissement de la pression va considérablement diminuer le taux d'incorporation d'impuretés.

En effet, le nombre w_i de molécules d'espèce i impactant la surface du substrat s'écrit [5] :

$$w_i = p_i \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B T M_i}} \text{ en molécules.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (14)$$

où

- p_i et M_i sont la pression partielle en élément i et sa masse atomique molaire;
- T est la température dans la phase gaz et
- N_A est le nombre d'Avogadro.

Cela donne par exemple $w_{N_2} = 5{,}74.10^{22}\, p_{N_2}$ dans le cas de l'azote N_2, principal constituant de l'air ambiant. Dans le cas de la face (001) du Si, la densité d'atomes en surface est de $3{,}4.10^{14}$at.cm^{-2}. Si l'on choisi comme critère de pureté d'autoriser l'incorporation de 1MC d'impuretés pour 10^5MCs du matériau que l'on souhaite déposer à une vitesse de 1MC/s, cela conduit à :

$$t_{N_2} = \frac{3{,}4.10^{20}}{w_{N_2}} \geq 10^5 \text{ soit } p_{N_2} \leq 4{,}4.10^{-10}\, Torr$$

Il faudrait donc une pression résiduelle inférieure à $4{,}4.10^{-10}$Torr ! Si l'on considère des vitesses de dépôt 10 à 20 fois plus faibles, cela impose de travailler à des pressions inférieures à 10^{-11}Torr ce qui est irréalisable ! Heureusement, cette condition n'est pas stricte car il faut aussi tenir compte des coefficients de collage des atomes en présence. Le flux total de contaminants incorporés s'écrit $n_{imp} = \sum_{i=1}^{n} \frac{s_i w_i}{r_g}$ où s_i est le coefficient de collage de l'impureté i et r_g la vitesse de croissance du film épitaxié. Les coefficients de collage sont en général inférieurs à l'unité pour les impuretés ce qui limite leur influence [6]. On pourra retenir comme ordre de grandeur qu'à 10^{-5}Torr, on adsorbe une monocouche d'impuretés par seconde sur la surface tandis qu'à 10^{-9}Torr, on adsorbe une monocouche par heure.

III.1.2.2. Mécanismes de croissance épitaxiale

La croissance d'un cristal est un procédé dynamique nécessitant la réaction d'un jet moléculaire avec la surface d'un substrat. Plusieurs phénomènes rentrent en jeu durant l'interaction des atomes issus du jet moléculaire avec la surface de l'échantillon. Ils sont représentés sur la figure 26.

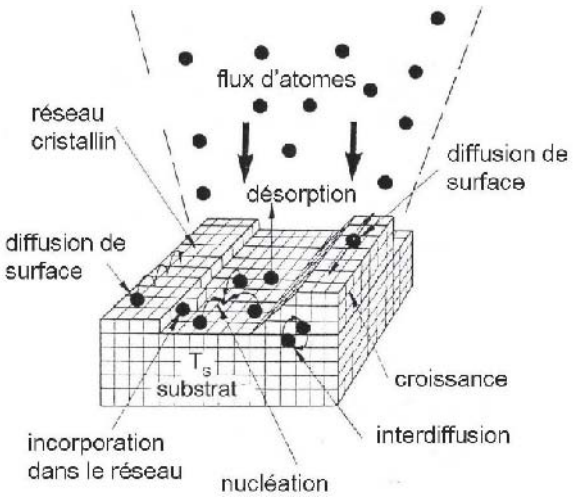

Figure 26 : Illustration des différents processus de surface durant la croissance EJM

Parmi les différents processus de surface pouvant intervenir durant la croissance, on peut mentionner :

- l'*adsorption* d'atomes sur la surface. L'adsorption d'un atome incident (alors qualifié d'adatome) implique la création d'une liaison avec des atomes du substrat. Deux types d'adsorption sont possibles en fonction du type de liaison créée. Lorsque cette liaison met en jeu un transfert d'électron(s), l'énergie de la liaison créée est forte et on parle de chimisorption. Lorsqu'il n'y a pas de transfert d'électron, les forces attractives sont de type van der Waals. L'énergie de liaison est faible et on parle de physisorption. Les énergies mises en jeu pour la physisorption permettent généralement à un adatome de diffuser sur la surface avant d'être chimisorbé ;

- la *diffusion* sur la surface. Il s'agit d'un processus indispensable pour l'obtention de couches de bonne qualité cristalline. L'apport d'énergie thermique permet à un adatome de briser les liaisons (faibles en général) qui le relient au substrat pour se déplacer sur la surface. La longueur de diffusion des adatomes (L_{diff}) sur une surface plane peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion de surface (D_s) et du flux d'adatomes F [7] :

$$L_{diff} \propto \left(\frac{D_s}{F}\right)^{\theta} \tag{15}$$

où L_{diff} est exprimé en unités de distance interréticulaire et F en MC/s. θ est un coefficient variable entre 1/2 et 1/6 selon les conditions de croissance utilisées.

Comme le coefficient de diffusion D_s voit sa valeur augmenter avec la température, il est possible de contrôler la longueur de diffusion en modifiant la température de croissance et le flux incident ;

- la *nucléation*. Elle met en jeu l'agglomération de plusieurs adatomes mobiles sur la surface afin de former un agrégat de taille suffisante pour assurer sa stabilité[12]. Cet amas sert généralement de germe pour l'*incorporation* de nouveaux adatomes permettant la croissance de terrasses atomiques bidimensionnelles ou d'îlots tridimensionnels ;

- l'*interdiffusion*. Il s'agit d'un phénomène d'échange de matière correspondant à la diffusion en volume des adatomes ;

- la *désorption*. Elle est causée par la rupture de la liaison entre la surface et l'atome et conduit à l'évaporation de celui-ci. La probabilité de désorption augmente avec la température de substrat. Pour avoir croissance d'une couche cristalline, il est évidemment indispensable d'avoir un flux incident supérieur au flux désorbé.

[12] La stabilité de l'agrégat est liée au rapport entre sa surface et son volume. En dessous d'une taille critique, la création de la surface est plus coûteuse en énergie que le gain associé à la saturation des liaisons des atomes dans le volume. L'agrégat n'est pas stable et il se dissocie

III.1.2.3. Les différents modes de croissance cristalline

En fonction des conditions de dépôt (pression, température …) et du type de croissance (homo ou hétéroépitaxie), trois modes de croissance principaux peuvent être rencontrés. Ces différents modes de croissance cristalline sur une surface monocristalline sont représentés schématiquement sur la figure 27. Pour les décrire, notons γ_S l'énergie de surface du substrat, γ_C l'énergie de surface de la couche et γ_{CS} l'énergie d'interface couche-substrat.

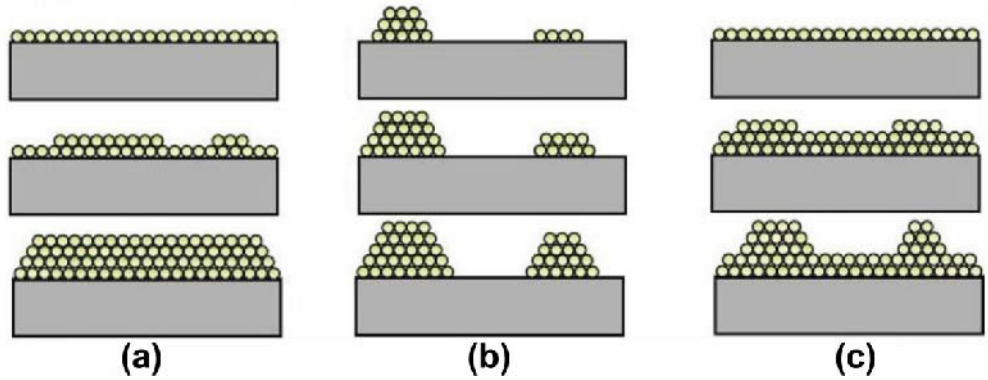

Figure 27 : Classification des différents modes de croissance. (a) Croissance 2D ou couche par couche (Frank - van der Merwe), (b) croissance tridimensionnelle (3D) par la formation d'îlots (Volmer-Weber) et (c) croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov).

- Le mode de croissance Frank - van der Merwe [8-9] (figure 27(a)) correspond à une croissance bidimensionnelle couche par couche. Lors d'une croissance de ce type, l'énergie de la surface libre est minimisée lorsque le substrat est entièrement couvert. Cela correspond à l'inégalité $\gamma_S>\gamma_C+\gamma_{CS}$. Ce mode de croissance nécessite des températures de substrat suffisantes pour assurer une mobilité suffisante aux adatomes pour leur permettre de joindre les bords de marches. Il est généralement observé pour des systèmes du type métal sur métal, pour des gaz rares sur certains métaux et dans le cas de l'homoépitaxie de semiconducteurs (Si sur Si par exemple).
- Le mode de croissance Volmer-Weber [10] (figure 27(b)) correspond à une croissance tridimensionnelle dès la première monocouche déposée. Cela correspond à l'inégalité $\gamma_S<\gamma_C+\gamma_{CS}$. Dans ce cas, la couche épitaxiée aura tendance à démouiller la surface et former des gouttes ou îlots. Ce comportement traduit le fait que les atomes déposés sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes de surface. Ce mode de croissance est observé dans de nombreux systèmes de type métal sur isolant.
- Le dernier mode de croissance (figure 27(c)) dit Stranski Krastanov [11] (SK) est un mode intermédiaire qui apparaît le plus souvent dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale (Ge sur Si par exemple). Un faible désaccord de paramètre de maille entre le matériau épitaxié et le substrat induit une contrainte dans la couche déposée. La croissance est d'abord bidimensionnelle et s'effectue monocouche par monocouche. L'énergie élastique emmagasinée dans la couche épitaxiée contrainte est proportionnelle à l'épaisseur de cette couche. Pour une épaisseur déposée supérieure à une épaisseur critique notée h_C, une relaxation élastique se produit et entraîne la formation d'îlots. On ne peut cependant pas parler de croissance Volmer-Weber dans la mesure où une couche de mouillage subsiste à la surface malgré l'apparition d'îlots.

Le mode de croissance observé est principalement déterminé par la minimisation des énergies élastiques, de surface et de liaison chimique entre les atomes. Les modes de croissance de Frank Van der Merwe et Volmer-Weber peuvent être décrits par la théorie classique du mouillage développée par Young. Le mode de croissance de Stranski-Krastanov nécessite la prise en compte de l'énergie élastique.

III.1.3. Description du bâti d'épitaxie et de son environnement

Durant cette thèse, l'environnement de travail a subi quelques modifications car le bâti d'épitaxie a été déménagé de l'ESRF vers la plateforme NANOS du CEA Grenoble. Aussi, nous nous contenterons ici de décrire le système tel qu'il existe aujourd'hui.

Tous les échantillons présentés dans ce manuscrit ont été élaborés dans un bâti ultravide ISA-RIBER 2300 MBE connecté via des modules ultravides à un sas d'introduction, une chambre de métallisation et une chambre d'analyse équipée d'un spectromètre Auger.

Une boîte à gants sous circulation d'azote permanente permet de protéger l'environnement des échantillons de l'air ambiant. Les échantillons sont tout d'abord rentrés dans la boîte à gants puis sont introduits dans le sas d'introduction. Ce sas est pompé par une pompe turbomoléculaire jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire (pression de l'ordre de 1.10^{-7}Torr). Les échantillons sont ensuite transférés dans un module de transfert maintenu sous ultravide grâce à une pompe ionique à une pression proche de 1.10^{-9}Torr. L'échantillon peut alors être transféré dans la chambre d'épitaxie. Le vide dans cette chambre est assuré par une pompe turbomoléculaire (débit de 1600l/s) ainsi que par une pompe ionique (400l/s). De plus, de l'azote liquide circule à l'intérieur de la double paroi de l'enceinte assurant un pompage cryogénique. Le vide résiduel dans la chambre, mesuré à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert, est de l'ordre de 10^{-11}Torr. Un spectromètre de masse permet d'identifier les gaz résiduels.

Grâce aux différents étages de pompage successifs, il est possible d'introduire des échantillons relativement rapidement tout en conservant dans la chambre de dépôt un excellent vide.

III.1.3.1. Les cellules d'évaporation par effet joule

Le bâti d'épitaxie est équipé de différents modèles de cellules d'évaporation pour pouvoir déposer des matériaux semiconducteurs et leurs dopants, des diélectriques et des métaux. Dans le cadre de ce manuscrit, les cellules qui nous intéressent sont les cellules d'évaporation de germanium et manganèse ainsi que le canon d'évaporation de silicium. Les sources d'évaporation de germanium et manganèse sont des cellules à effusion dites cellules de Knudsen (figure 28). L'or a aussi été évaporé à partir d'une cellule de Knudsen installée dans la chambre de métallisation.

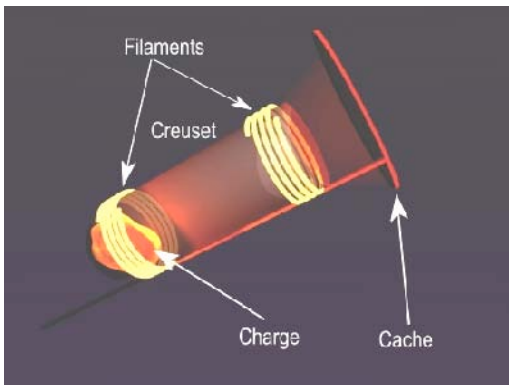

Figure 28 : Représentation schématique d'une cellule d'évaporation de Knudsen à double filament. D'après [12]

Ces cellules sont constituées d'un creuset cylindrique en nitrure de bore pyrolytique (PBN)[13] [13] contenant la charge de matériau à évaporer. Pour chacune d'entre elles, un filament permet le chauffage du creuset par effet joule. Un thermocouple, en contact avec le creuset, permet de mesurer la température de la charge. L'évaporation des matériaux est contrôlée par la température des cellules et l'ouverture des caches situés devant les cellules. En pratique, les deux cellules utilisées pour le Ge et le Mn sont équipées de deux filaments. Ainsi, on peut surchauffer la partie haute du creuset pour éviter la recondensation de la vapeur de Ge ou de Mn.

Dans une gamme de températures adaptée à l'évaporation de l'élément considéré, le flux d'atomes F émis par la source est donné par :

$$F = N_A \frac{p_S - p_0}{\sqrt{2\pi MRT}} = 8{,}33.10^{22} \frac{p_S - p_0}{\sqrt{MT}} \qquad (16)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, p_S la pression de vapeur saturante de l'élément à évaporer à la température de cellule T en K, p_0 la pression dans l'enceinte (environ 5.10^{-11}Torr soit 6.10^{-9}Pa, négligeable face à p_S), R la constante des gaz parfaits et M la masse atomique molaire de l'élément.

Nous voyons donc que le flux de matière est proportionnel à la pression de vapeur saturante de l'élément à évaporer.

A l'équilibre thermodynamique, la relation de Clapeyron permet de relier de façon simple la pression partielle du matériau à évaporer (égale à la pression de vapeur saturante au niveau du creuset) à la température de la charge :

$$\ln(p_S) = -\frac{\Delta H_e}{RT} + C \qquad (17)$$

avec ΔHe l'enthalpie de vaporisation du matériau (que l'on supposera constante dans la gamme de température considérée) et C une constante. Pour exemple, on peut donner quelques valeurs de p_S pour le Ge :

- $p_S=10^{-6}$Pa à T=1033K
- p_S=1Pa à T=1603K[14]

Au final, l'expression du flux de matière évaporée est donc :

$$F = \alpha e^{-\frac{\Delta H_e}{RT}} \text{ avec } \alpha = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad (18)$$

Il est important de noter que le flux de matière impactant la surface de l'échantillon dépend de beaucoup de paramètres puisqu'il faut prendre en considérations la géométrie de la cellule de Knudsen, son taux de remplissage, la géométrie du flux et la distance cellule-substrat [5].

III.1.3.2. Le canon à électrons pour l'évaporation du silicium

Dans notre bâti d'épitaxie, l'évaporation du Si fait office de cas particulier. Elle nécessite des températures élevées car la pression de vapeur saturante du Si est relativement faible.

Pour exemple, on peut donner quelques valeurs de p_S pour le Si :

- $p_S=2.10^{-9}$Pa à T=1123K
- $p_S=2.10^{-5}$ à T=1373K[15]

---

[13] Le PBN est un matériau céramique inerte chimiquement même en présence de métaux à haute température. Il se décompose très lentement ce qui permet d'éviter une contamination par évaporation du creuset

[14] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/thermal.html ; pendant un dépôt, les pressions de vapeur saturante sont typiquement de l'ordre de 10^{-4} à quelques 10^{-3}Pa

[15] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/thermal.html

L'évaporation du Si est donc relativement difficile. Pour évaporer le Si, nous avons utilisé un canon à électrons à déflexion électromagnétique. Un schéma expliquant le principe de fonctionnement de ce dispositif est présenté sur la figure 29.

Le faisceau d'électrons à haute énergie émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet du lingot de Si. L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact ce qui permet de fondre le centre de la surface de la charge. Le faisceau est concentré à la surface du Si si bien que le matériau en fusion peut être contenu au milieu de la charge de Si. Le matériau en contact avec les parois du creuset est solide ce qui élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté. De plus, le creuset est refroidi par une circulation d'eau et n'est pas porté à des températures trop élevées.

En jouant sur le champ magnétique de déflexion, il est possible de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On peut alors balayer le centre de la charge pour obtenir un chauffage homogène et économiser celle-ci.

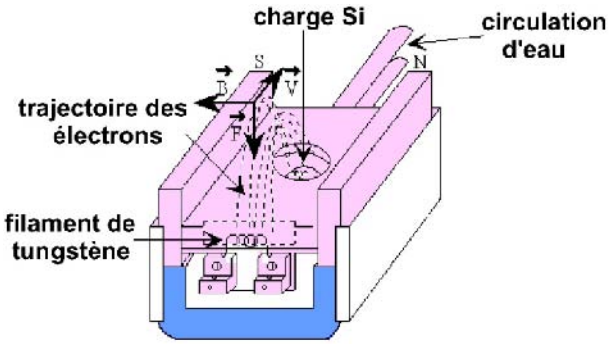

Figure 29 : Principe d'évaporation par canon à électrons

La vitesse de dépôt est mesurée et contrôlée par une balance à quartz située dans le flux de Si.

III.1.3.3. Calibration des flux de matière

La calibration des flux de matière en fonction des températures de cellule peut être effectuée de deux manières :

- la première méthode consiste à utiliser une jauge Bayard-Alpert située sur le bras manipulateur. En plaçant cette jauge devant une cellule, on peut mesurer la pression totale et, par différence avec la pression résiduelle, la pression partielle de l'élément évaporé dans le flux de la cellule. Le courant d'ionisation (I) d'une jauge de ce type est proportionnel au flux d'atomes (F) :

$$I \propto F\sigma(Z)\sqrt{\frac{M}{T}} \tag{19}$$

où $\sigma(Z)$ est le coefficient de sensibilité de la jauge pour l'élément considéré, M la masse atomique molaire et T la température de la cellule d'évaporation.

- pour obtenir une valeur absolue et précise du flux d'atomes arrivant sur la surface de l'échantillon, on peut utiliser les oscillations RHEED. Cette méthode, employée pour la croissance de Ge sur Ge(111), sera décrite au paragraphe III.2.5.

- pour le manganèse en revanche, on quantifie la concentration de manganèse dans une couche de GeMn déposée avec un flux de germanium connu. Cette quantification a été réalisée par deux méthodes : la fluorescence de rayons X (EDX) dans un microscope électronique à balayage et la rétrodiffusion Rutherford (RBS).

III.1.3.4. Fixation des échantillons

Dans le bâti d'épitaxie, les échantillons sont fixés sur un porte échantillon en molybdène appelé molybloc. Ce molybloc est ensuite fixé mécaniquement sur un bras manipulateur équipé d'un four (filament de tungstène) permettant un chauffage par effet joule (jusqu'à 600°C environ) et par bombardement électronique (jusqu'à 1100°C environ). Un thermocouple placé en face arrière du molybloc permet de mesurer la température. Pour les températures élevées (>600°C), cette mesure peut aussi être effectuée à l'aide d'un pyromètre visant la surface du substrat.

Sur le molybloc, l'échantillon est fixé mécaniquement par des pattes en molybdène. Il existe alors un gradient thermique sur la surface de l'échantillon du fait du contact avec les pattes de fixation. Toutefois, la température est homogène sur une zone au centre de l'échantillon.

Dans certains cas spécifiques, on peut fixer les échantillons par collage. Pour cette seconde méthode, une fine couche d'indium liquide assure la fixation de l'échantillon par capillarité. Cette solution assure un bon contact thermique entre l'échantillon et le molybloc mais pose toutefois d'importants problèmes. Ce type de collage proscrit l'utilisation de hautes températures (>600°C) car l'indium s'évapore rapidement. De plus, la présence d'indium peut amener de nombreux problèmes de contamination (au niveau des échantillons et des sources).

III.1.4. Les avantages de l'épitaxie par jets moléculaires

Bien que peu utilisée dans le milieu industriel, l'épitaxie par jets moléculaires reste une technique incontournable pour la synthèse couches minces et de nanostructures. Voici quelques uns des aspects qui rendent cette technique intéressante dans le cadre du développement de nouveaux matériaux ou interfaces :

- la pression résiduelle, extrêmement faible, permet de limiter au maximum la contamination des échantillons ;
- l'environnement ultravide autorise l'utilisation d'outils de caractérisation in situ pendant la croissance, tels que le RHEED ou la diffraction de rayons X ;
- les faibles vitesses de croissance (de l'ordre du nm/min) permettent un excellent contrôle des épaisseurs déposées, avec une précision inférieure à la monocouche atomique. Il est ainsi possible de réaliser des hétérostructures de très bonne qualité avec des profils de composition et de dopage très abrupts.

III.2. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) : caractérisation structurale in situ

III.2.1. Introduction

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou Reflexion High Energy Electron Diffraction (RHEED) est un puissant outil de caractérisation de surface. Cette technique donne accès à une connaissance de la structure cristalline et de sa qualité durant la croissance. Nous allons voir qu'elle peut même être utilisée pour mesurer des vitesses de dépôt.

Pour ce faire, un faisceau d'électrons de haute énergie (20keV dans notre cas) est dirigé sur la surface de l'échantillon avec une incidence rasante. Le cliché de diffraction produit par l'interaction entre les électrons du faisceau et la surface de l'échantillon peut être visualisé sur un écran phosphorescent et enregistré numériquement via une caméra. La géométrie du dispositif est présentée sur la figure 30.

L'énergie des électrons détermine leur longueur d'onde λ. Celle-ci est bien approximée par :

$$\lambda = \frac{12{,}247}{\sqrt{V(1+10^{-6}V)}} \tag{20}$$

avec V la tension d'accélération des électrons [5].

Pour une tension V de 20kV, on obtient λ de l'ordre de 0,1Å. La longueur d'onde utilisée est bien inférieure à la distance entre deux plans atomiques ($a \approx 3\text{Å}$) ce qui permet leur résolution.

III.2.2. Intérêt de la géométrie en incidence rasante

L'angle d'incidence α du faisceau d'électrons par rapport à la surface est compris entre 0,5 et 3°. Dans cette configuration, la pénétration des électrons dans la matière est limitée aux premiers plans atomiques de la surface. L'angle d'incidence ($\alpha \approx 1°$) est proche de l'angle critique ($\alpha_C \approx 0{,}3°$ pour le Ge [14] par exemple) : il y a donc réflexion quasi totale de l'onde électronique.

Seuls les électrons interagissant avec la surface (sur une profondeur de l'ordre de 1nm) subissent des chocs élastiques et participent à la formation de la figure de diffraction.

III.2.3. Principes physiques pour la formation des clichés de diffraction

La loi de Bragg $2d\sin\beta = n\lambda$ (avec n entier) donne la condition de diffraction de particules au comportement ondulatoire et formant un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde λ) arrivant avec un angle d'incidence β sur une famille de plans cristallins dont la distance interréticulaire est d. Seuls les rayonnements issus de l'interaction avec les plans cristallins remplissant la condition de Bragg interféreront de façon constructive pour former le cliché de diffraction.

Une manière géométrique de représenter cette relation est la construction d'Ewald (figure 30). Dans cette représentation, une famille de plans atomiques est en condition de diffraction si le nœud du réseau réciproque associé se situe sur la sphère d'Ewald. Le cliché de diffraction correspond donc à la projection de l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald sur l'écran. Le rayon de cette sphère est donné par le module du vecteur d'onde $\vec{k}$ du faisceau incident ($k = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 60\text{Å}^{-1}$). Ce rayon est très grand devant le module des vecteurs de base du réseau réciproque de la surface dont la taille caractéristique est 2π/a où a est le paramètre de maille de la surface (a=5,65Å pour le Ge dans l'azimut [100] soit $\frac{2\pi}{a} \approx 1\text{Å}^{-1}$).

Le réseau réciproque d'un cristal est un réseau tridimensionnel de points. Dans le cas d'une surface bidimensionnelle, le réseau réciproque correspond à un réseau de tiges semi infinies perpendiculaires à la surface (figure 30).

Dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane et d'une sphère d'Ewald d'épaisseur nulle (cas d'un faisceau monocinétique non divergent), les tiges de diffraction sont infiniment fines et la figure de diffraction est constituée de taches ponctuelles réparties sur un anneau.

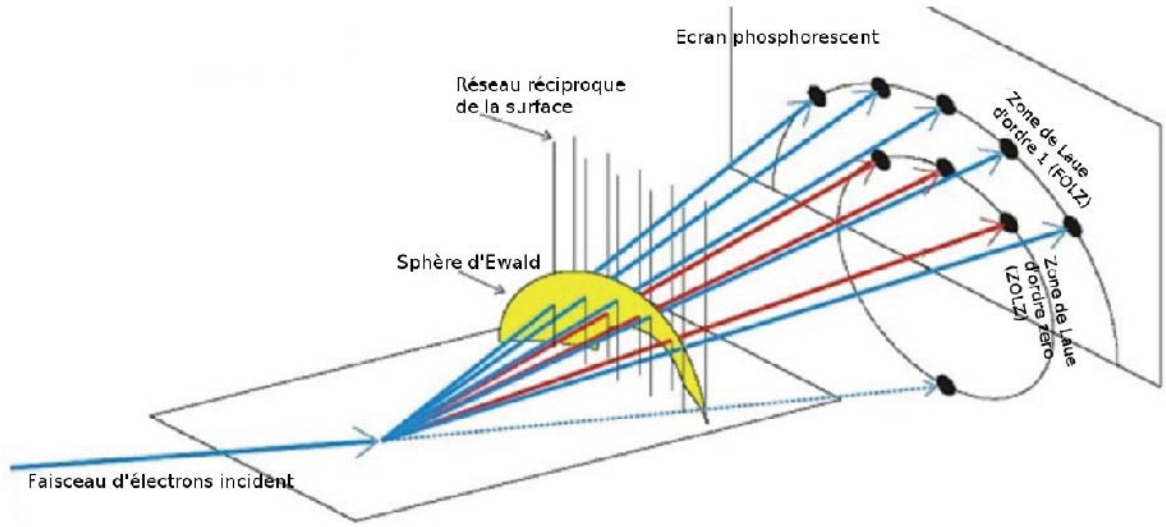

Figure 30 : Schéma du dispositif et représentation géométrique des conditions de diffraction à l'aide de la sphère d'Ewald

Dans la pratique, nous observons des taches allongées plutôt que des points. Cela s'explique par deux phénomènes :

(i) l'épaisseur de la sphère d'Ewald n'est pas nulle car il existe une dispersion en énergie du faisceau ;

(ii) les imperfections de la surface ainsi que sa rugosité modifient la forme des taches de diffraction (effet de taille finie des zones diffractant de manière cohérente).

Tout ceci induit un allongement des taches de diffraction si bien que l'on observe généralement des tiges ou des taches allongées sur l'écran du RHEED.

Il est à noter que la rotation de l'échantillon dans son plan permet l'étude des clichés de diffraction selon différents azimuts.

III.2.4. Interprétation des clichés RHEED

Avec un peu d'expérience, l'observation des clichés de diffraction RHEED permet de déterminer :

- la cristallinité de la surface et les reconstructions s'y produisant ;
- la rugosité de surface. Elle est visible au travers des modulations d'intensité le long d'une tige de diffraction ;
- la présence de facettes, de désordre, de mosaïcité ou de macles ;
- la relaxation éventuelle du paramètre de maille dans le plan. Cette relaxation se traduit par un changement de la distance entre les raies de diffraction ;
- la vitesse de dépôt par suivi temporel de l'intensité diffractée durant une croissance bidimensionnelle. Ce point sera développé au paragraphe suivant.

Quelques exemples de clichés RHEED sont donnés sur la figure 31.

L'interprétation des clichés RHEED peut être très complexe, surtout lorsque des nanostructures comme des nanofils sont présentes à la surface des échantillons. Dans ce cas, il faut considérer (i) la diffraction des premiers plans atomiques de la surface libre ainsi que (ii) la diffraction en transmission à travers les nanostructures.

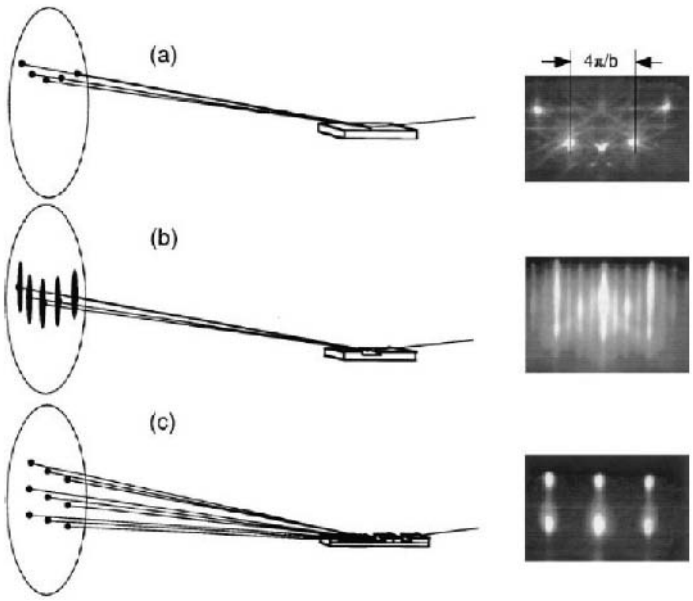

Figure 31 : Schémas représentant les clichés RHEED dans différentes configurations : (a) surface bidimensionnelle dont les terrasses sont plus larges que la longueur de cohérence du RHEED (~10−100 nm)[16] ; (b) surface bidimensionnelle dont la taille des terrasses est faible devant la longueur de cohérence du RHEED : le cliché est constitué de tiges allongées ; (c) surface tridimensionnelle. La diffraction se fait toujours par réflexion sur la surface mais aussi par transmission à travers les aspérités présentes. Cela engendre une modulation de l'intensité le long des tiges de diffraction (d'après [15])

III.2.5. Mesure de flux par oscillations RHEED

Dans le cas de l'homoépitaxie du Si sur Si(111) (sans balayage du faisceau d'électrons sur la charge de Si) ou du Ge sur Ge(111) par exemple, on peut étudier dans certains cas[17] la vitesse de dépôt par l'observation des oscillations RHEED.

L'intensité diffractée dépend du taux de couverture de la surface. Quand la surface est parfaitement plane (taux de couverture θ de 0 ou 100%), le coefficient de réflexion et l'intensité diffractée sont maximaux. Le dépôt d'une fraction de monocouche engendre la création d'une rugosité et la diffusion d'une partie des électrons [16]. L'intensité diffractée diminue et atteint un minimum pour un taux de couverture de 50%. Lorsque la monocouche est entièrement déposée, l'intensité du RHEED retrouve un maximum. Une période correspond donc à la croissance d'une monocouche atomique (voir figure 32).

[16] b est la distance entre deux plans perpendiculaires au faisceau

[17] Pour observer les oscillations RHEED, il faut se placer dans le mode de croissance dit « 2D ». Ce mode de croissance est observé à une température légèrement inférieure à celle produisant une croissance par avancée de marche dans le cas du Si et du Ge

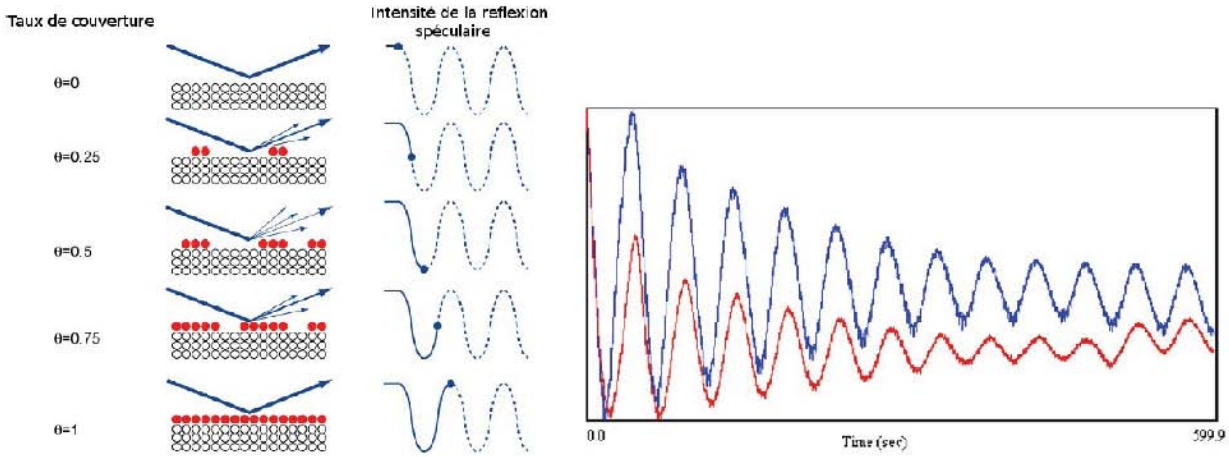

Figure 32 : Oscillations de l'intensité du signal RHEED en fonction du taux de couverture

Cette méthode permet de connaître très précisément la vitesse de dépôt de façon simple, fiable et relativement rapide.

III.3. L'implantation ionique : une alternative pour le dopage des semiconducteurs

Deux voies existent pour le dopage des semiconducteurs :
- le dopage in situ du matériau durant sa croissance ;
- le dopage ultérieur par implantation d'ions.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons réalisé des expériences d'implantation de Mn dans des nanofils de Ge en collaboration avec Olivier Plantevin sur l'implanteur IRMA du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay. C'est la raison pour laquelle, nous allons maintenant décrire rapidement la technique d'implantation ionique. L'étude des propriétés structurales et magnétiques de nanofils de Ge implantés au Mn fera l'objet du chapitre VI de ce manuscrit.

III.3.1. Introduction

L'implantation ionique est utilisée depuis environ 40 ans dans l'industrie électronique. Son développement a fait suite à l'idée de Shockley qui proposa l'implantation ionique pour le dopage des semiconducteurs dès 1951. A partir de 1971, le procédé fut industrialisé pour la fabrication des circuits intégrés. Par la suite, des applications ont vu le jour dans les industries mécanique, aéronautique, biomédicale…

L'implantation ionique est une technique visant à modifier la composition superficielle des matériaux (sur des profondeurs de quelques dizaines de nm à quelques µm) en y introduisant des atomes ionisés. Elle peut aussi être utilisée pour l'analyse structurale et chimique de systèmes complexes.

III.3.2. Principe de fonctionnement de l'implanteur IRMA

L'Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique (IRMA), est un implanteur d'ions fonctionnant dans une gamme d'énergie allant de 5 à 190keV pour les espèces ioniques monochargées comme l'ion Mn^+. Un schéma présentant son fonctionnement est proposé sur la figure 33.

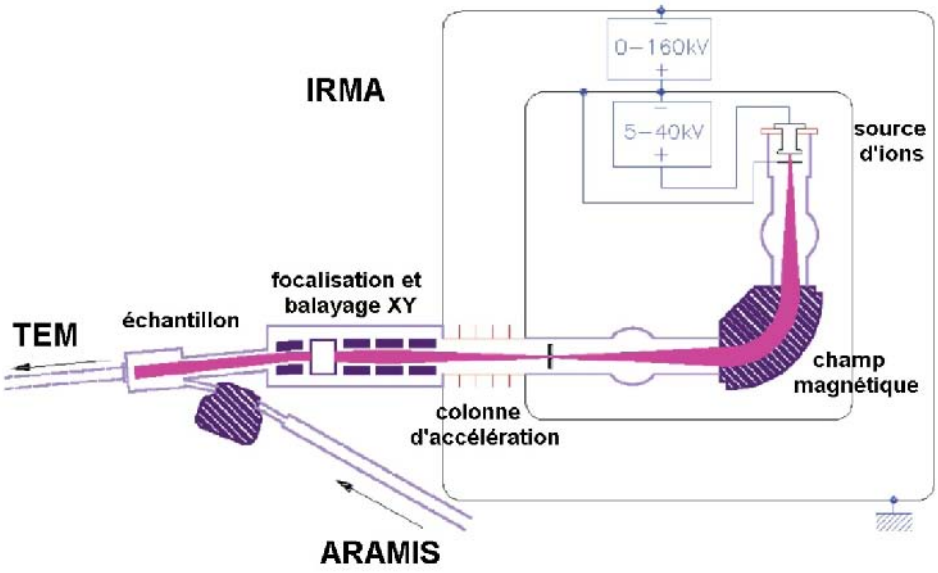

Figure 33 : Représentation schématique de l'implanteur d'ions IRMA

Les ions sont produits par une source du type Bernas-Nier. Les éléments à ioniser sont introduits sous forme de gaz ou sont vaporisés à partir de sources solides. Par exemple, le Mn est obtenu par évaporation de chlorure de Mn ($MnCl_2$). Ensuite, l'ionisation est provoquée par impact électronique dans un plasma entretenu par des électrons émis par une cathode chaude[18]. Cette technique permet d'ioniser quasiment tous les éléments et de produire des courants d'ions de quelques µA à quelques centaines de µA.

Les ions positifs produits par cette source sont accélérés puis sont triés en fonction de leur rapport masse/charge à l'aide d'un champ magnétique (principe du spectromètre de masse). Cela permet de ne conserver que les ions choisis pour l'implantation et ainsi d'éviter d'éventuelles contaminations.

A ce stade, le véritable faisceau d'ions à implanter est formé. Les ions sont alors accélérés à l'énergie choisie et le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon[19]. L'échantillon est placé sur un porte objet chauffant afin de le porter à la température choisie pour l'implantation.

Remarques :

- le caisson d'implantation d'IRMA peut être couplé à une ligne de faisceau de l'accélérateur ARAMIS. Cela permet de caractériser in situ les échantillons en cours d'implantation par RBS ou par canalisation.
- l'implanteur IRMA peut également être couplé à un microscope électronique en transmission (TEM). Il est alors possible d'étudier in situ les défauts produits par l'irradiation ainsi que les modifications structurales des échantillons.

III.3.3. Principes physiques de l'implantation

III.3.3.1. Dose et énergie d'implantation

La quantité d'ions implantés, appelée dose ou fluence (Φ), est l'intégrale du courant ionique sur la durée d'implantation. Elle correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface et s'écrit :

[18] La cathode est constituée d'un filament de tungstène de quelques mm de diamètre. L'émission des électrons est obtenue par chauffage de ce filament (courant de quelques centaines de mA)

[19] Le faisceau subit une ultime déviation afin d'éliminer les ions neutralisés sur le parcours

$$\phi = \frac{I.t}{q.A} \tag{21}$$

avec I le courant implanteur, t le temps d'implantation, q la charge de l'électron et A la surface d'implantation.

Les courants utilisés sont de l'ordre du µA. La quantité d'ions implantée est donc relativement faible (typiquement de 10^{15} à quelques 10^{16} ions/cm²).

Avec une énergie cinétique de quelques dizaines de keV, un calcul approximatif montre que les ions incidents perdent environ une centaine d'eV par couche atomique (environ 3Å) traversée dans le matériau cible. Avec une énergie cinétique de 10keV, les ions seront implantés à une profondeur de l'ordre de 100 couches atomiques soit environ 30nm.

III.3.3.2. Interaction faisceau d'ions - matière

L'interaction entre un faisceau d'ions et la surface d'un échantillon est très complexe. La figure 34(a) résume l'ensemble des phénomènes pouvant s'y produire. Il est possible que les ions incidents soient rétrodiffusés ou que leur impact sur la surface produise l'échappement de particules (électrons secondaires (e^-), photons produits par ionoluminescence (hν), espèces neutres (n), agrégats moléculaires (a), ions secondaires (s)).

En pénétrant dans le solide, les ions perdent leur énergie selon deux processus (voir figure 34(b)) : (i) le freinage électronique, au cours duquel une partie de leur énergie est transmise aux électrons[20] et (ii) le freinage nucléaire, pour lequel l'énergie est transférée aux atomes du réseau cible.

▪ *Erosion de la surface par pulvérisation*

Si le faisceau ionique est suffisamment intense et en fonction de la densité d'énergie déposée[21], des atomes superficiels sont expulsés de l'échantillon. C'est le phénomène de pulvérisation. Dans certaines conditions, le taux de pulvérisation Y_p peut être voisin de 1. Cela signifie que, pour chaque ion incident, un atome de l'échantillon sera éjecté. On peut exprimer Y_p par :

$$Y_p = \frac{k}{E_L} F_p(M_i, M_M, \theta) S(E_0) \tag{22}$$

avec k une constante, E_L l'énergie de liaison des atomes de la cible, F_p la fonction de pulvérisation (dépendant de la masse atomique molaire M_i des ions incidents, de la masse atomique molaire M_m des atomes du matériau cible et de l'angle entre les particules incidentes et la normale à la surface) et $S(E_0)$ le pouvoir d'arrêt du matériau pour les ions incidents d'énergie E_0.

[20] le freinage électronique est négligeable pour des énergies inférieures à quelques centaines de keV
[21] énergie transférée aux atomes de la structure cible par unité de volume

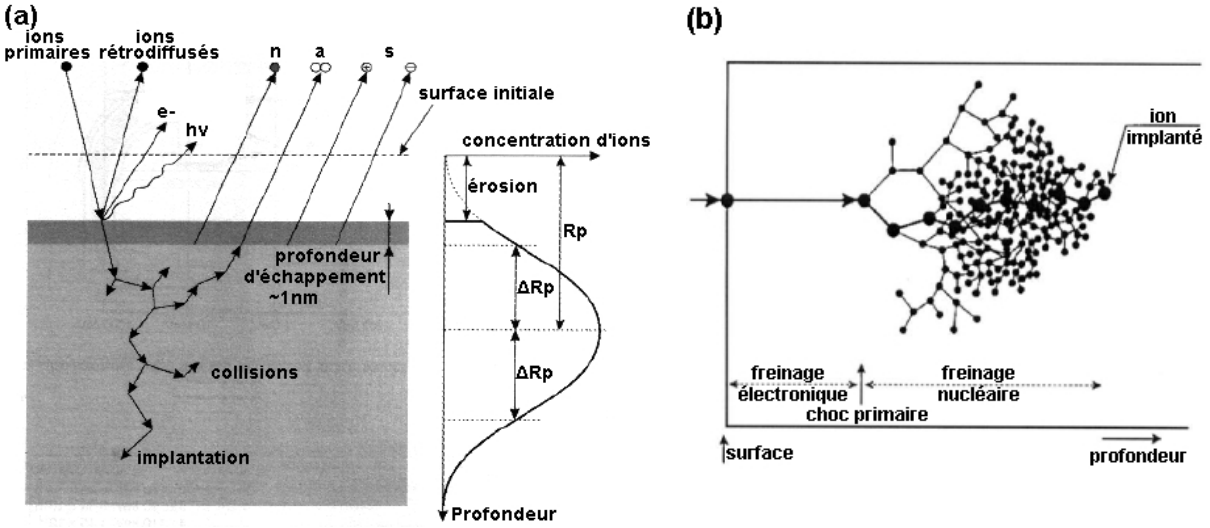

Figure 34 : (a) Phénomènes de surface en implantation ionique et (b) illustration des processus de perte d'énergie des ions dans le volume

▪ *Implantation*

Les ions possédant une énergie supérieure à quelques centaines d'eV peuvent traverser la surface en provoquant une succession de collisions avec les atomes de l'échantillon. Les ions perdent leur énergie selon deux processus décrits par la théorie LSS, due à Lindhard, Scharff et Schiott [17] :

- des collisions élastiques directes avec les atomes du matériau. Ces collisions donnent lieu à des changements rapides de quantité de mouvement ainsi qu'à des transferts importants d'énergie cinétique ;
- des interactions avec le cortège électronique. Ces interactions peuvent être traitées comme une force de frottements sur la particule en mouvement. Elles peuvent donner lieu à des ionisations et/ou à l'excitation d'électrons dans le matériau cible.

La séquence des collisions nucléaires est un processus stochastique, c'est-à-dire que les chocs générés le long du parcours d'un ion sont statistiquement indépendants. Par conséquent, le parcours des différents ions est donné par une distribution de probabilité d'interaction. Cette distribution permet de déterminer le profil de concentration des ions implantés. Pour des fluences Φ relativement faibles, ce profil peut être représenté par une gaussienne caractérisée par un parcours projeté R_p (profondeur à laquelle la quantité d'ions implantés sera maximale) et par l'écart type ΔR_p (voir figure 34(a)). Dans la pratique, les valeurs de R_p et ΔR_p ainsi que les profils de concentration se calculent à l'aide de programmes de simulations comme nous le verrons au chapitre VI.

III.3.4. Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

L'implantation ionique permet l'incorporation de nombreux éléments chimiques et un contrôle précis de la dose et du profil de concentration en éléments dopants.

Malheureusement, l'implantation ne se fait pas sans contrepartie. Le bombardement d'un monocristal par des espèces ionisées crée des dommages dans la structure cristalline (défauts ponctuels tels que lacunes ou interstitiels pouvant conduire à la formation de dislocations). Il faut donc souvent restaurer la cristallinité du matériau en procédant à un recuit thermique. En général, ce recuit induit une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par diffusion. Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation des dopants (passage en site substitutionnel).

III.4. La microscopie électronique à balayage

III.4.1. Introduction

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est un instrument permettant d'observer rapidement et simplement la surface d'un échantillon. Il s'agit donc d'une technique parfaitement adaptée aux caractérisations de « routine » pour observer les résultats de croissance de nanofils. Le principe d'observation est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électron et la matière constituant l'échantillon.

On peut montrer que la limite de résolution d'un microscope est proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement incident. Son expression est la suivante :

$$R = \frac{0{,}61\lambda}{n\sin\alpha} = \frac{0{,}61\lambda}{NA} \tag{23}$$

avec n l'indice du milieu (n=1 dans le vide ou dans l'air), λ la longueur d'onde du rayonnement, α l'ouverture du faisceau d'électrons. 0,61 est un coefficient lié à la diffraction de Fraunhofer et $NA=n\sin\alpha$ désigne l'ouverture numérique de l'objectif.

Avec une longueur d'onde dans le visible, aucun détail de dimension inférieure à 200nm ne peut être observé. La résolution sera donc meilleure en utilisant un rayonnement plus énergétique pour lequel la longueur d'onde associée sera plus courte. C'est la raison pour laquelle les techniques de microscopie électronique ont été mises au point à partir des années 1930.

Les électrons possèdent l'avantage de pouvoir être accélérés et focalisés au moyen d'un champ électrique ou magnétique et leur interaction avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

III.4.2. Interaction électrons - matière

Sous l'impact d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau très fin (ouverture de 1°) d'électrons monocinétiques accélérés (d'énergie généralement comprise entre 10 et 40keV), diverses particules sont émises. Parmi celles-ci, on peut trouver des électrons possédant des énergies différentes, des photons produits par cathodoluminescence et des rayons X. Le principe de formation des images MEB repose sur la collection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires. Cette collection est effectuée de façon sélective par différents détecteurs (voir figure 35(a)).

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse et engendre la formation d'un volume d'interaction (appelé poire d'interaction) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique du matériau sondé (voir figure 35(b)). La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie du rayonnement.

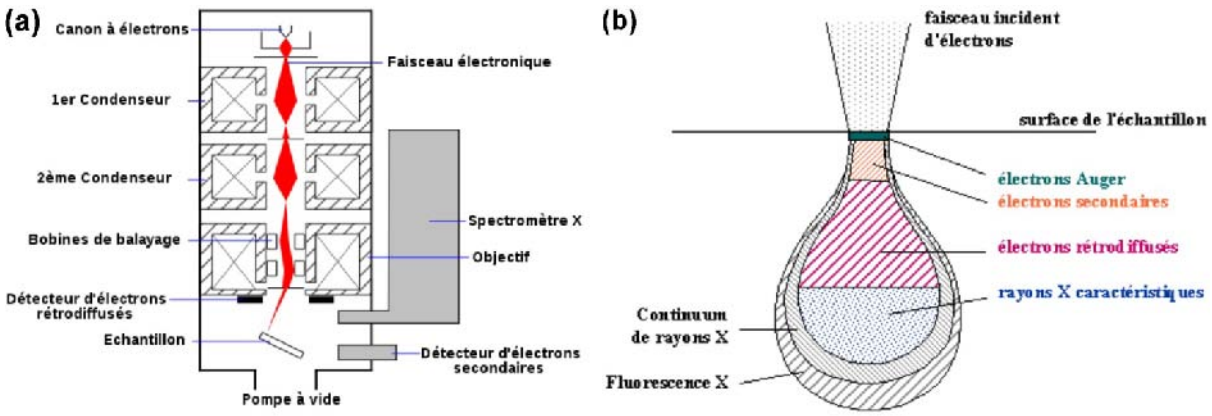

Figure 35 : (a) Schéma de la constitution d'un microscope électronique à balayage et (b) poire d'interaction décrivant le type d'électrons émis en fonction de la position dans l'échantillon

Chaque type d'électrons possède une énergie propre qui va donner accès à un type d'information particulier. En pratique, on peut facilement changer de détecteur pour obtenir des informations complémentaires. Comme évoqué au paragraphe précédent, parmi les électrons utilisés en MEB, on compte :

- des électrons secondaires. Ces électrons sont produits par éjection par ionisation. Cette expulsion est causée par le transfert d'énergie des électrons primaires du faisceau vers des électrons de la bande de conduction faiblement liés. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie (environ 50eV) et seuls ceux produits dans une zone suffisamment proche de la surface (~10nm) sont détectés avant d'être réabsorbés. Une faible modification de la rugosité change leur nombre de façon importante au point de focalisation du faisceau. Ce sont donc eux qui rendent l'information la plus fidèle de la topographie de la surface. La résolution latérale est de l'ordre de quelques nm (2-5nm selon l'énergie du faisceau). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques ;

- des électrons rétrodiffusés (RBS pour Rutherford BackScattering). Un parcours plus ou moins long des électrons incidents dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent rentrer en collision avec un noyau de manière quasi élastique et revenir vers la surface. Le nombre d'électrons rétrodiffusés dépend de la structure électronique du matériau constituant l'échantillon. Ainsi, les zones formées d'atomes avec un numéro atomique élevé apparaîtront plus brillantes. On peut donc obtenir un contraste lié à la composition chimique de la surface. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (fonction du relief) mais surtout une image de composition (fonction du numéro atomique) ;

Il est aussi possible de mesurer le signal de rayons X provenant de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour éjecter des électrons des couches profondes des atomes (voir figure 36(a)). La désexcitation des ions formés peut produire l'émission de rayons X. L'analyse de la fluorescence obtenue donne accès à une information sur la composition chimique de l'échantillon sous le faisceau. Nous reviendrons sur ce dernier cas par la suite.

III.4.3. Constitution du microscope électronique à balayage

Un MEB comprend différents étages (voir figure 35(a)) :

- une source d'électrons. On utilise pour cela l'émission thermoïonique d'un filament de tungstène (W) ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Ce filament est parcouru par un courant électrique qui permet de le chauffer par effet joule à une température de l'ordre de 1500°C (LaB_6) à 2700°C (W) permettant une émission spontanée d'électrons. Il est aussi

possible d'utiliser des canons à émission de champ ou Field Electron Gun (FEG). Dans ce cas, la géométrie du système[22] est utilisée pour produire un champ électrique local important. Le travail de sortie pour arracher un électron vers le vide est dans ce cas abaissé. Les canons FEG permettent d'obtenir une brillance et une cohérence du faisceau électronique plus importantes que les filaments thermoélectroniques;

- une électrode de Wehnelt portée à un potentiel négatif afin de focaliser le faisceau ;
- une anode portée à un potentiel positif pour accélérer les électrons ;
- un système optique constitué de diaphragmes et de lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et des aberrations chromatiques (réduction du diamètre du faisceau et focalisation sur l'objet) ;
- un système de balayage comprenant des bobines déflectrices qui définissent le point d'impact des électrons sur l'échantillon ;
- une platine porte-objet autorisant le déplacement, la rotation et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence) de l'échantillon ;
- des détecteurs d'électrons reliés à un écran de visualisation ;
- un système permettant d'obtenir un vide secondaire de pompage de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7}Torr. Le niveau de vide requis dépend de la source d'électron utilisée.

Les paramètres influant sur la résolution des images sont :

- la tension d'accélération des électrons qui modifie leur longueur d'onde ;
- le courant de sonde (flux d'électrons) : plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand ;
- la distance de travail (Working Distance) : c'est la distance entre l'échantillon et la lentille objectif. Plus cette distance est courte, meilleure est la résolution. Par contre, une plus grande profondeur de champ est obtenue à grande distance de travail ;
- l'échantillon lui-même : il reçoit un flux important d'électrons. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. La surface doit être conductrice pour que les charges électriques puissent être écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. Quand la surface est oxydée, cela pose parfois des problèmes d'effets de charge.

Pour le MEB ZEISS ultra 55 majoritairement utilisé pour ce travail de thèse, le constructeur donne des résolutions théoriques de 1nm à une tension d'accélération de 15kV, de 1,7nm à 1kV et de 4nm à 0,1kV.

III.4.4. Utilisation du microscope électronique à balayage en mode STEM

Il est aussi possible d'utiliser le MEB ZEISS en transmission. Il s'agit du mode Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). Il est dans ce cas possible d'obtenir des informations précieuses sur la composition de couches minces en volume ou la formation d'hétérostructures dans des nanofils par exemple. Cependant, l'information collectée est complexe puisque des effets de composition, d'épaisseur (absorption du faisceau) voir de contrainte peuvent se superposer.

Il est aussi important de noter que l'épaisseur de l'échantillon doit être très réduite (<100nm environ) pour que le faisceau d'électrons accélérés à 20keV puisse la traverser de manière efficace. En pratique, il faut préparer des lames minces pour observer des couches en vue transverse (cross section). Dans le cas des nanofils, la préparation est plus simple. On peut (i) disperser des nanofils sur une membrane de carbone ultramince (~3nm)

[22] On utilise une pointe métallique de très faible rayon de courbure afin de produire un champ électrique intense au voisinage de l'apex de la pointe. Cela permet l'extraction d'électrons par émission de champ

suspendue sur une grille de cuivre ou alors (ii) préparer ce que l'on appelle un coin clivé. Nous préciserons ces notions au paragraphe III.5.6.

III.4.5. Analyse dispersive en énergie

Dans un MEB équipé, il est possible d'effectuer des analyses dispersives en énergie ou Energy Dispersive X-ray analysis (EDX). Il s'agit ici d'utiliser le signal de rayons X produit par l'échantillon pour identifier sa composition chimique.

III.4.5.1. Principe

En pratique, le signal est mesuré par une diode de Si dopé au lithium (détecteur Si(Li)). Les photons X émis provoquent des ionisations dans le détecteur. Les porteurs de charge libres migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut donc compter les photons en fonction de leur énergie.

L'énergie des rayons X émis par la désexcitation des électrons est typique de l'élément chimique et des couches électroniques entre lesquelles s'effectue la désexcitation. En effet, chaque élément est caractérisé par l'énergie de ses orbitales atomiques. Ces orbitales forment des couches électroniques schématisées sur la figure 36. Seules quelques transitions sont possibles et il existe une nomenclature pour leur appellation (figure 36(b)). La transition de la couche L vers la couche K est traditionnellement appelée $K\alpha$, la transition de la couche M vers la couche K est appelée $K\beta$, la transition de la couche M vers la couche L est appelée $L\alpha$ et ainsi de suite selon la notation de Siegbahn[23]. Les énergies des différentes transitions sont répertoriées dans des bases de données. Par exemple, pour le Mn (Z=25), on a les valeurs indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

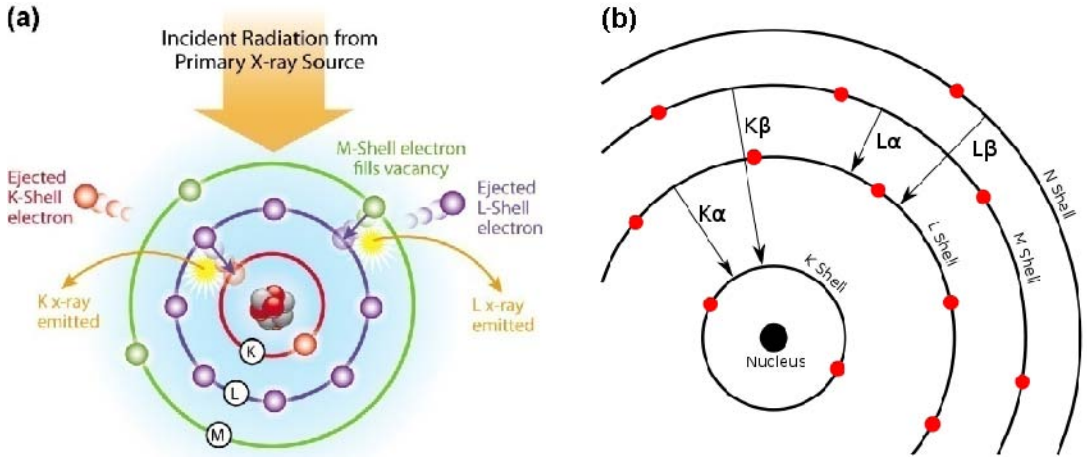

Figure 36 : Différentes transitions électroniques possibles entre les couches K, L, M et N d'un atome

Transition	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$
Energie (keV)	5,89875	5,88765	6,49045	0,6374	0,6374	0,6488

Tableau 1 : Energies associées aux transitions électroniques dans le Mn

En mesurant l'énergie des rayons X, il est donc possible d'identifier la nature chimique de l'élément pour lequel la transition a lieu. L'intensité du signal obtenue en

[23] Prix Nobel de physique en 1924

fonction de l'énergie renseigne sur la fréquence d'émission de rayons X pour chaque énergie. En accumulant suffisamment de signal sur une surface donnée, il est possible de dresser une cartographie chimique de la surface sondée et/ou de quantifier les différentes concentrations en éléments.

La figure 37 présente quelques résultats expérimentaux obtenus par cette technique sur des nanofils de Si élaboré en présence de Mn (voir chapitre VI).

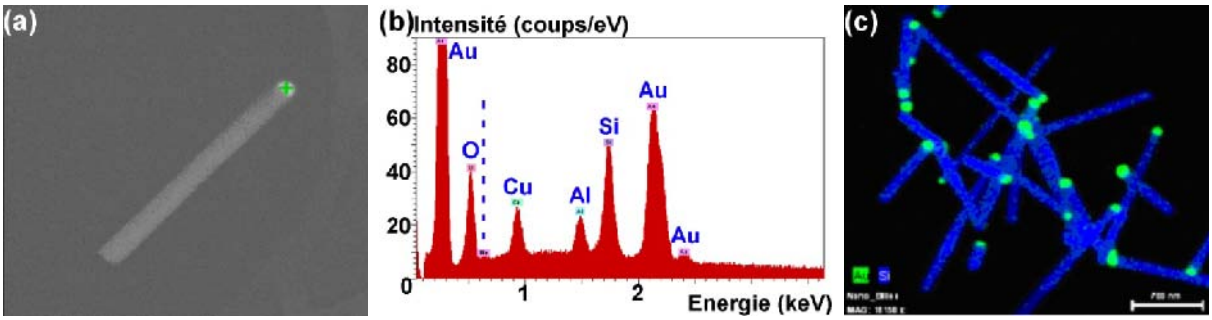

Figure 37 : Analyses EDX effectuées sur des nanofils de Si élaborés en présence de Mn. (a) Image MEB montrant la zone d'acquisition du signal (croix verte), (b) spectre EDX correspondant (le trait en pointillés correspond à la position théorique des transitions L du Mn) et (c) cartographie chimique des éléments Au et Si sur un amas de nanofils

III.4.5.2. Limitations

Ce type de détecteur possède une bonne résolution pour les photons ayant une énergie comprise entre 0,2 et 20keV. Cependant, la largeur de certaines raies est importante et il est difficile de séparer les contributions de certains éléments comme par exemple les raies $K\alpha_1$ de l'azote et de l'oxygène. La complexité augmente surtout lorsque certaines des raies de différentes transitions se superposent.

Sur le graphique de la figure 37(b), on peut remarquer que des éléments non présents sur l'échantillon apparaissent tout de même dans l'analyse. Si l'on peut comprendre l'existence des pics de Si, Au, O (échantillon) et de Cu (grille TEM sur laquelle les nanofils ont été dispersés), rien n'explique la présence de l'élément Al. Ce signal provient vraisemblablement d'artefacts de mesure (porte échantillon). C'est là aussi une des limites de cette méthode.

III.5. La microscopie électronique en transmission

III.5.1. Introduction

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu qu'il est possible d'effectuer bon nombre de caractérisations grâce à un MEB bien équipé et performant. Cependant, les observations effectuées par cette technique ne donnent pas d'information sur la structure cristalline des couches ou des objets synthétisés.

Pour cette raison la microscopie électronique en transmission ou Transmission Electron Microscopy (TEM) est devenue une technique incontournable dans l'étude des nanomatériaux et des couches minces. Il est donc important ici de la décrire rapidement.

Les tensions d'accélérations utilisées dans les microscopes électroniques en transmission sont beaucoup plus élevées que pour les microscopes électroniques à balayage. La longueur d'onde est par conséquent fortement réduite et la résolution améliorée.

III.5.2. Constitution du microscope électronique

De façon similaire à un MEB, un microscope électronique TEM contient trois éléments indispensables pour pouvoir réaliser de l'optique électronique : une source, un système de lentilles et un détecteur (voir figure 38(a)). Une différence importante par rapport au MEB concerne la position de l'échantillon qui est ici traversé par le faisceau d'électrons.

III.5.2.1. Les sources d'électrons

De la même manière que pour les microscopes électroniques à balayage, il existe deux familles de sources d'électrons :

- les canons thermoélectroniques ;
- les canons à émission de champ ;

La technologie est semblable à celle décrite précédemment pour les MEB.

III.5.2.2. Les lentilles

Les lentilles utilisées dans un microscope électronique sont des lentilles électromagnétiques. Elles sont constituées d'un bobinage en cuivre produisant un champ magnétique qui est reconcentré par l'intermédiaire de pièces polaires. Le champ magnétique généré par les lentilles permet de modifier les trajectoires électroniques. De plus, la distance focale des différentes lentilles peut être modifiée par la variation du courant dans le bobinage en cuivre.

Il existe plusieurs jeux de lentilles dans un microscope électronique à transmission (voir figure 38(b)). On peut citer les lentilles condenseurs qui permettent de former un faisceau parallèle ou convergent avant l'échantillon, la lentille objectif, située juste après l'échantillon, les lentilles intermédiaires et projecteurs qui permettent la formation des images.

Toutes ces lentilles possèdent des imperfections et génèrent des aberrations comme en optique traditionnelle. Il est important de remarquer qu'aux énergies mises en jeu la longueur d'onde n'est plus le facteur limitant la résolution. Ce sont bien les aberrations qui conditionnent la résolution limite du microscope.

III.5.2.3. Le détecteur

Il existe de nombreux détecteurs sur les microscopes électroniques en transmission. Pour faire de l'imagerie dans des conditions conventionnelles ou en haute résolution, on utilise généralement une caméra CCD dans l'axe de la colonne optique du microscope. Pour sélectionner les électrons en fonction de leur énergie, il est possible de les collecter dans un spectromètre.

Sur des microscopes récents équipés d'un mode balayage, on peut également utiliser un détecteur annulaire à grand angle (HAADF) de façon à collecter les électrons diffusés à grand angle et dont la quantité dépend du numéro atomique (Z) des atomes diffuseurs.

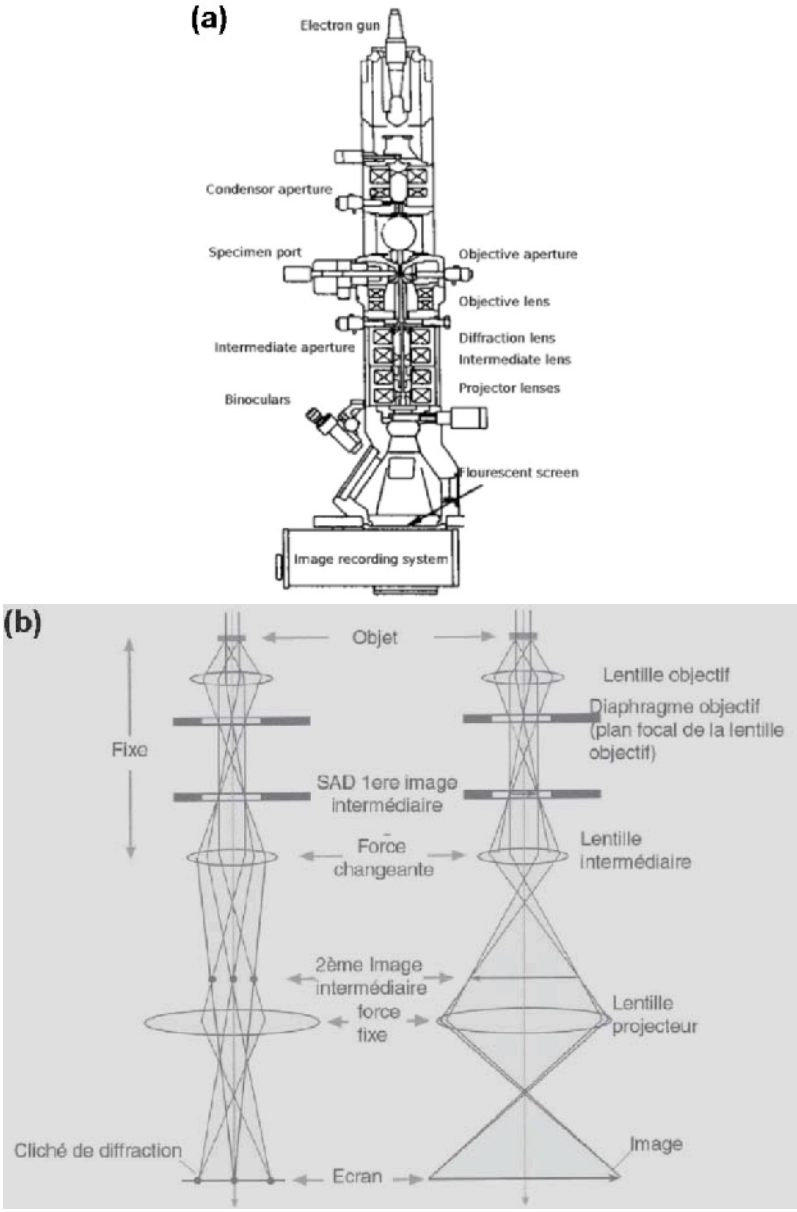

Figure 38 : (a) Représentation schématique de la colonne d'un microscope électronique en transmission. (b) et (c) Sélection des faisceaux électroniques, (b) en mode diffraction et (c) en mode image

III.5.3. Diffraction électronique

Avant même d'aborder la formation des images, il est nécessaire de présenter la diffraction électronique. En effet, la technique de diffraction électronique est une technique à part entière de la microscopie électronique en transmission. Les phénomènes de diffraction sont également responsables d'une partie du contraste observé en microscopie conventionnelle et en haute résolution.

Sans entrer dans les détails de la diffraction électronique en transmission, nous allons en décrire très brièvement le fonctionnement. Le faisceau électronique traverse l'échantillon et va diffracter sur des familles de plans vérifiant la loi de Bragg, $2d\sin(\beta) = n\lambda$ avec d la distance interréticulaire, β l'angle d'inclinaison du faisceau par rapport aux plans atomiques en question, n un entier positif et λ la longueur d'onde électronique.

Le rayon de la sphère d'Ewald étant grand devant les distances caractéristiques de l'espace réciproque, on va observer sur l'écran un grand nombre de taches de diffraction correspondant généralement à plusieurs zones de Laue. Ce cliché de diffraction électronique nous renseigne sur la structure cristalline dans le plan orthogonal au faisceau

d'électrons. En insérant un diaphragme de sélection d'aire, il est possible d'observer le cliché de diffraction associé à une zone précise de l'échantillon et d'identifier ainsi les différentes phases cristallines. A l'inverse, l'insertion d'un diaphragme objectif dans le plan de diffraction permet, si l'on repasse en mode image, de visualiser les zones correspondant à cette diffraction.

III.5.4. Microscopie électronique conventionnelle et microscopie haute résolution

Par microscopie conventionnelle, on entend généralement microscopie en contraste d'amplitude. Pour cela, on limite le nombre de faisceaux diffractés participant à la formation de l'image à un faisceau. On incline l'échantillon de façon à n'avoir qu'une famille de plans {hkl} en condition de diffraction, puis on sélectionne à l'aide du diaphragme objectif le faisceau transmis ou diffracté. Si le faisceau sélectionné est le faisceau transmis, on parle d'image en champ clair. Si c'est un faisceau diffracté, on parle de champ sombre.

Cette technique simple d'imagerie permet de mettre en évidence de petits écarts aux conditions de Bragg. On peut ainsi visualiser des défauts dans un matériau cristallin (et particulièrement des dislocations). Dans le cas de la superposition de deux cristaux dont les paramètres de maille ou les orientations sont différents, on est aussi capable de mesurer la différence de paramètre de maille entre les cristaux grâce aux figures de Moiré issues de la superposition des deux réseaux.

En microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), on cherche à observer la matière à des échelles inférieures à la distance interatomique. A ces échelles, l'interaction d'une onde plane électronique avec une fine couche de matière peut être assimilée à la traversée d'un objet de phase, c'est-à-dire que sa seule influence sur l'onde électronique sera la modification de sa phase. La récupération de l'information de phase doit permettre de remonter à la structure de l'objet diffusant/diffractant avec lequel le faisceau électronique a interagi. Cette information de phase qui était perdue en microscopie conventionnelle (en contraste d'amplitude) peut être récupérée à condition de garder des faisceaux diffractés en plus du transmis. De plus, pour réaliser des clichés haute résolution, il est nécessaire d'aligner l'échantillon de sorte que l'axe optique du microscope soit confondu avec un axe de haute symétrie du cristal appelé axe de zone. L'interférence du faisceau direct avec les faisceaux diffractés va alors donner, dans le plan image, un cliché appelé image haute résolution. Contrairement aux idées reçues, la microscopie électronique en transmission haute résolution ne donne pas strictement une image des atomes, mais bien une figure d'interférence qui, pour être parfaitement interprétée, nécessite le recours à la simulation du cliché. Cependant, dans la majorité des cas, on se contentera du cliché brut, qui donne en général une bonne idée de la structure cristalline, de ses symétries, des distances interatomiques et des défauts cristallins.

III.5.5. Les méthodes spectroscopiques et l'imagerie filtrée

Au-delà des techniques d'imagerie pure, un microscope électronique permet également de remonter à des informations liées à la nature chimique des éléments par des méthodes spectroscopiques. Deux techniques permettent de retirer de l'information de ces interactions dans un microscope électronique en transmission :

- la spectroscopie des rayons X issus de l'échantillon (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Elle nous renseigne sur la nature des atomes présents sous le faisceau électronique ;
- la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS). Elle consiste à réaliser la spectroscopie des électrons ayant traversé l'échantillon. L'énergie qu'ils ont perdue donne une information sur la nature des atomes avec lesquels ils ont interagi.

Il est aussi possible de faire de l'imagerie filtrée ou Energy Filtered TEM (EFTEM). L'imagerie filtrée nécessite généralement une connaissance du spectre EELS de l'échantillon. Connaissant les différents éléments dans l'échantillon et leur spectre de pertes, on va réaliser les images correspondant à des électrons ayant perdu une énergie donnée.

En acquérant des images à l'un des seuils d'un élément, on va collecter majoritairement les électrons ayant interagi avec cet élément. Une série d'images autour du seuil, nous permet de séparer les électrons ayant réellement interagi avec les atomes considérés du fond continu ce qui donne accès à des cartographies chimiques des éléments présents dans l'échantillon.

III.5.6. La préparation des échantillons

Pour pouvoir utiliser les techniques citées précédemment et particulièrement la spectroscopie et la haute résolution, il est nécessaire de disposer de lames cristallines extrêmement fines (<100 nm). Pour cela, il existe plusieurs techniques :

- la préparation de lames minces pour des observations en vue transverse ou cross section. Pour cela, on réalise un amincissement[24] de sorte que le plan de la lame mince soit perpendiculaire au plan de la couche. La préparation d'une lame mince est longue et délicate. L'avantage est ici de disposer d'une référence (substrat) pour aligner les directions cristallographiques du cristal ;
- la dispersion de nanoparticules ou d'objets nanométriques sur une grille TEM. Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est facile et rapide. Cependant, les objets s'orientent de façon aléatoire sur la surface et leur alignement peut s'avérer délicat voir impossible (les latitudes de mouvement de l'échantillon sont assez réduites) ;
- la préparation de coins clivés. Cette procédure est bien adaptée au cas d'objets unidimensionnels dont l'extension est suffisamment importante pour obtenir des zones d'observation éloignées de la surface du substrat (cas des nanofils). Pour cela, on clive simplement des petits morceaux d'échantillon brut de croissance. Les morceaux bien adaptés sont ceux possédant des angles aigus et saillants. Ces morceaux d'échantillon sont alors collés sur une rondelle de cuivre et peuvent être analysés (voir figure 39). L'idée est d'observer la zone proche de la pointe de l'échantillon. Sur cette zone, il est possible de disposer d'un nombre réduit de nanofils pour les étudier de façon individuelle. Il est clair que le taux de réussite n'est pas de 100% et une observation MEB des échantillons est nécessaire avant de les introduire dans le TEM. Malgré cela, cette technique présente des avantages : (i) l'échantillon est brut de croissance et n'a donc pas été plongé dans un solvant qui pourrait amener des contaminations, (ii) les nanofils sont orientés par rapport au substrat et on peut s'aligner sur ce dernier et (iii) les nanofils sont connectés électriquement au substrat ce qui permet d'évacuer les électrons et de limiter les perturbations dues aux effets de charge.

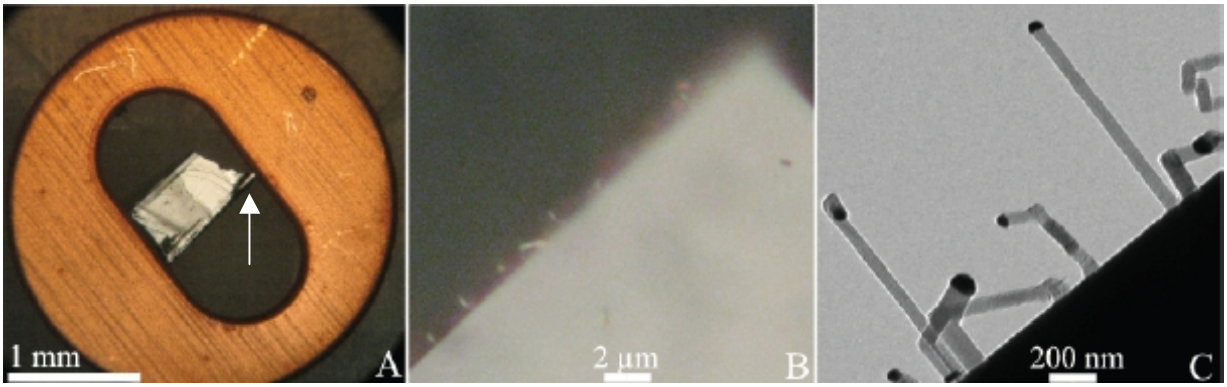

Figure 39 : Exemple de préparation de coins clivés. (A) Photographie d'un échantillon collé sur une rondelle de cuivre, (B) image faible grandissement de la zone de l'échantillon proche de sa pointe (indiquée par une flèche sur la figure (A)) et (C) image de nanofils observables de façon individuelle. D'après [18]

[24] L'amincissement est effectué par polissage mécanique (jusqu'à des épaisseurs inférieures à 30µm) puis par abrasion ionique simultanée sur les deux faces sous faisceau d'ions Ar^+.

III.6. Mesures magnétiques et mesures de magnétotransport

Dans cette thèse, des mesures de moment magnétique par magnétométrie Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) et des mesures de magnétotransport ont été effectuées afin de déterminer le comportement d'échantillons dopés au Mn. Nous n'allons pas rentrer dans le détail de fonctionnement du magnétomètre SQUID mais il apparaît nécessaire de préciser certaines notions.

III.6.1. Notions préliminaires

Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales : le spin dont sont affectés les électrons, leur moment cinétique par rapport au noyau et la variation du moment orbital créé par l'application d'un champ magnétique. Les deux premiers effets donnent des contributions paramagnétiques alors que le troisième donne une contribution diamagnétique.

Les atomes dont les couches électroniques sont remplies ont un moment de spin et un moment orbital nuls. Ces moments sont associés aux couches électroniques incomplètes pour lesquelles les populations en spin « up » et « down » ne sont pas symétriques.

La norme M du vecteur champ d'aimantation $\vec{M}$ est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. La *susceptibilité magnétique* par unité de volume χ est définie par

$$\chi = \mu_0 \frac{\vec{M}}{\vec{B}} \tag{24}$$

où B est l'intensité du champ magnétique macroscopique et μ_0 la perméabilité du vide.

- Les substances de susceptibilité magnétique négative sont appelées *diamagnétiques*. Lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, un matériau diamagnétique génère un champ magnétique opposé au champ magnétique appliqué. La susceptibilité magnétique d'un tel matériau est relativement faible et augmente avec la température.
- Les substances de susceptibilité magnétique positive sont appelées *paramagnétiques*. Un matériau paramagnétique ne possède pas d'aimantation spontanée. Par contre, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Cette aimantation disparaît cependant une fois le champ magnétique coupé. La susceptibilité magnétique d'un tel matériau diminue avec la température selon la loi de Curie $\chi_{para} = \frac{C}{T}$ avec C la constante de Curie du matériau. Dans les matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques de spin dominent ceux produits par les mouvements orbitaux des électrons.
- Un corps *ferromagnétique* possède un moment magnétique spontané, c'est-à-dire même en l'absence de champ magnétique extérieur. Un matériau ferromagnétique possède une susceptibilité magnétique positive et élevée ce qui lui procure la faculté de s'aimanter fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Cette aimantation est conservée après disparition du champ. L'apparition d'un caractère ferromagnétique requiert l'existence de réseaux ordonnés de moments magnétiques. Dans ce cas, il existe une interaction interne qui tend à aligner, parallèlement entre eux, les moments magnétiques microscopiques. Cette interaction très intense est appelée champ d'échange, champ moléculaire ou encore champ de Weiss. Elle est équivalente à un champ magnétique B_E proportionnel à l'aimantation M (approximation du champ moyen) :

$$B_E = \lambda M \tag{25}$$

où λ est une constante indépendante de la température.

Cet ordre ferromagnétique peut être obtenu par domaines (domaines de Weiss) délimités par des parois magnétiques.

La *température de* Curie T_C est la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît. Elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T>T_C$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T<T_C$.

III.6.2. Mesure d'aimantation et extraction des données

La magnétométrie SQUID est une technique permettant de mesurer des moments magnétiques très faibles (~10^{-8}emu) en appliquant des champs dans une large gamme (jusqu'à 5T) et pour des températures allant de 2K à 400K. Les principaux éléments constitutifs d'un magnétomètre SQUID sont :

- une bobine supraconductrice qui de crée un champ magnétique autour de l'échantillon ;
- des bobines de détection permettant la détection du champ induit par l'échantillon ;
- un SQUID couplé avec les bobines de détection via un transformateur de flux. C'est cette partie qui permet la mesure du moment magnétique;
- un système de contrôle de la température (cryogénie+chauffage)

Dans cette partie, nous ne nous attarderons pas sur le principe du magnétomètre SQUID mais plutôt sur les informations que l'on peut tirer des mesures.

Lors de la mesure du moment magnétique d'un échantillon par SQUID, on mesure les contributions suivantes :

- la contribution du substrat en général diamagnétique ;
- la contribution ferromagnétique de la couche élaborée[25] ;
- éventuellement la contribution paramagnétique d'ions magnétiques isolés.

III.6.2.1. Retrait de la composante diamagnétique du substrat

Pour remonter au signal magnétique donné par la couche mince, il faut en premier lieu s'affranchir de la contribution du substrat. Cette contribution dépend linéairement du champ et augmente avec la température. Elle est donc maximale à température élevée. Elle dépend majoritairement des impuretés présentes dans le substrat. Chaque substrat étant différent, elle peut donc varier selon les différents échantillons considérés. On peut écrire cette contribution diamagnétique :

$$\vec{M}_{dia} = \chi_{dia}\vec{H} \qquad (26)$$

où χ_{dia} est la susceptibilité diamagnétique et $\vec{H}$ le champ appliqué.

Pour les mesures effectuées sur un substrat de Ge(001) présentées sur la figure 40 ci-dessous, on trouve une pente négative de -1,03.10^{-10}emu.mg^{-1}.Oe^{-1} [26]. Compte tenu de la densité du Ge, cette valeur correspond à correspond à χ_{dia}=-6,9.10^{-6}. Pour l'exploitation des données SQUID, on pèse en général l'échantillon à mesurer. Cela permet de quantifier sa

---

[25] La dénomination de couche peut signifier une couche mince bidimensionnelle, l'ensemble couche bidimensionnelle et nanofils sur la surface ou seulement les nanofils dispersés sur la surface du substrat

[26] Pour les unités utilisées ici, une précision s'impose.

- Dans le système international (SI), on utilise l'A.m^{-1} comme unité d'excitation magnétique H et le Tesla (T) comme unité de l'induction magnétique B.
- On utilise aussi fréquemment l'œrsted (Oe) pour l'excitation magnétique H et le Gauss (G) pour l'induction magnétique B.

Les relations entre les différents unités sont les suivantes : $1T = 10^4 G$ et $1Oe = \frac{10^3}{4\pi} A.m^{-1}$.

- L'emu est un diminutif de « electromagnetic unit ». Il s'agit d'une unité de moment magnétique telle que $1emu = 10^{-3} J.T^{-1} = 10^{-3} A.m^2$. L'aimantation correspondant à un moment magnétique par unité de volume, elle s'écrira par exemple en emu.cm^{-3} ou en A.m^{-1}

surface et de soustraire la contribution diamagnétique. Sur la figure 40, on a représenté un cycle d'aimantation brut (figure 40(a)) et après soustraction de la contribution diamagnétique à 300K (figure 40(b)). Si on trace un cycle à des valeurs de champ permettant de saturer la couche, retirer la composante diamagnétique du substrat revient à soustraire la pente de la droite obtenue à fort champ (au-delà de la saturation de la couche soit ici au-delà d'environ 2T).

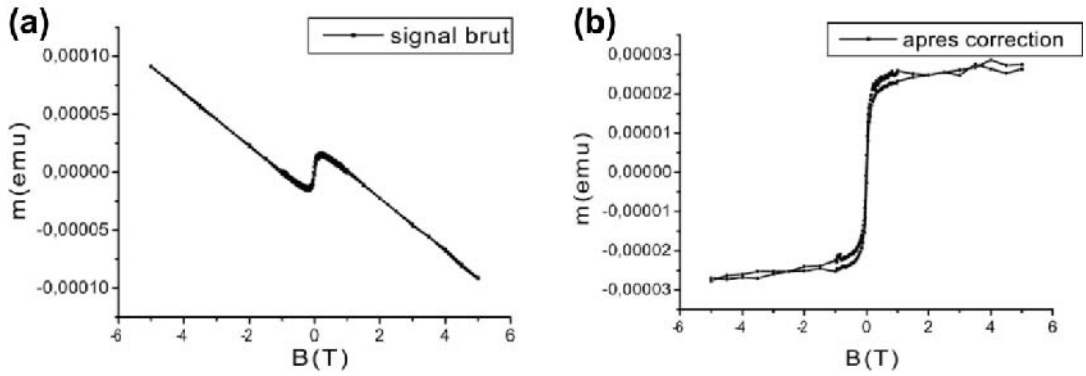

Figure 40 : Cycle d'aimantation (a) brut et (b) après soustraction de la contribution diamagnétique du substrat de Ge. D'après [12]

III.6.2.2. Retrait de la composante paramagnétique

Afin de séparer les contributions des différentes phases magnétiques présentes dans les échantillons, on peut utiliser un fit basé sur une fonction de Brillouin. Cette approche permet d'estimer et de retirer la composante paramagnétique. Dans certains cas, cette fonction peut être remplacée par une fonction de Langevin.

La fonction de Brillouin s'écrit [19] :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth(\frac{2J+1}{2J}x) - \frac{1}{2J}\coth(\frac{1}{2J}x) \tag{27}$$

Cette fonction permet de calculer la contribution à l'aimantation d'un élément paramagnétique idéal. Elle décrit en particulier sa dépendance avec le champ magnétique (B) et la température (T) pour un nombre quantique de moment cinétique ou nombre quantique de spin (J) donné. On peut définir l'aimantation paramagnétique :

$$M_{para} = Ng\mu_B J B_J(x) \tag{28}$$

où :

- N est le nombre d'atomes par unité de volume ;
- g est le facteur de décomposition spectrale (g=2,0023 pour un spin électronique) ;
- μ_B est le magnéton de Bohr qui est égal au moment magnétique de spin d'un électron libre ($\mu_B \approx 9{,}274.\ 10^{-24} J.T^{-1}$ en unités SI) ;
- x représente le rapport entre l'énergie Zeeman et l'énergie thermique $x = \frac{g\mu_B JB}{k_B T}$;
- k_B est la constante de Boltzmann et T la température en K (k_B=1,381.10^{-23}J.K^{-1}) ;

Dans la limite d'une approche classique (application lente du champ soit B/T<<1), le moment magnétique peut être à chaque instant aligné avec le champ. La fonction de Brillouin se simplifie et devient :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \tag{29}$$

que l'on appelle fonction de Langevin.

Pour des faibles valeurs de x, on obtient :

$$L(x) \approx \frac{x}{3}$$

On peut alors écrire :

$$M = Ng\mu_B JL(x) \approx Ng\mu_B J \frac{g\mu_B JB}{3k_B T} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J^2 B}{3k_B T} \quad (30)$$

La quantification du moment cinétique quantique impose $\left\|\vec{J}^2\right\| = J(J+1)$ ce qui conduit à :

$$M \approx \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)B}{3k_B T} \quad (31)$$

Cette écriture permet de retrouver $\chi_{para} = \mu_0 \frac{M}{B} = \frac{C}{T}$ avec $C = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N g^2 J(J+1)}{3k_B}$ la constante de Curie qui ne dépend que de la nature de l'atome considéré.

III.6.3. Cas particulier des objets magnétiques de faibles dimensions : le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est un phénomène caractéristique des particules magnétiques de taille nanométrique.

Considérons un objet ferromagnétique de petite taille (typiquement quelques nm), monodomaine et d'anisotropie uniaxiale. L'anisotropie de forme est alors négligeable, alors que la structure du cristal peut imposer une forte anisotropie magnétocristalline (i.e. une aimantation variable selon des directions cristallines différentes)[27]. L'énergie d'anisotropie est dans ce cas dominée par une anisotropie de volume. Elle peut s'écrire $K_1 V \sin^2(\theta)$ avec K_1 la constante d'anisotropie, V le volume et θ l'angle entre l'aimantation effective et l'axe de facile aimantation.

L'énergie magnétique de la particule peut s'écrire comme la somme de son énergie d'anisotropie magnétique et de l'énergie Zeeman :

$$E = K_1 V \sin^2(\theta) - \mu_0 H V M_S(\theta - \varphi) \quad (32)$$

où φ est l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ extérieur $\vec{H}$, V le volume de la particule et M_s son aimantation à saturation.

La figure 41 représente l'énergie magnétique de la particule en fonction de l'angle θ et du champ appliqué, ce champ étant appliqué dans cet exemple le long de l'axe facile. Les états d'équilibre de la particule sont définis par les minima de la fonction E. Si le champ appliqué est nul, l'énergie de la particule se réduit à son énergie d'anisotropie et les deux états stables correspondent aux aimantations vérifiant θ=0° ou θ=180°. On peut définir une barrière de potentiel ΔE qui s'oppose au passage d'un état stable à l'autre. Il est relativement clair qu'en appliquant un champ extérieur un des états devient plus stable. Si le champ appliqué est suffisamment important, il ne reste plus qu'un état stable, l'aimantation de la particule se retournant inévitablement.

---

[27] Cette approche négligeant l'anisotropie de forme est adaptée pour le cas d'objets magnétiques de géométrie sphérique. Dans le cas d'objets magnétiques allongés comme des nanofils, l'anisotropie de forme peut être importante. L'énergie d'anisotropie de forme s'écrit $K_f \sin^2(\theta)$ et le coefficient K_f dépend du rapport entre la longueur L et le diamètre Ø du nanofil.
L'énergie d'anisotropie totale sera la somme des énergies d'anisotropie de forme et magnétocristalline

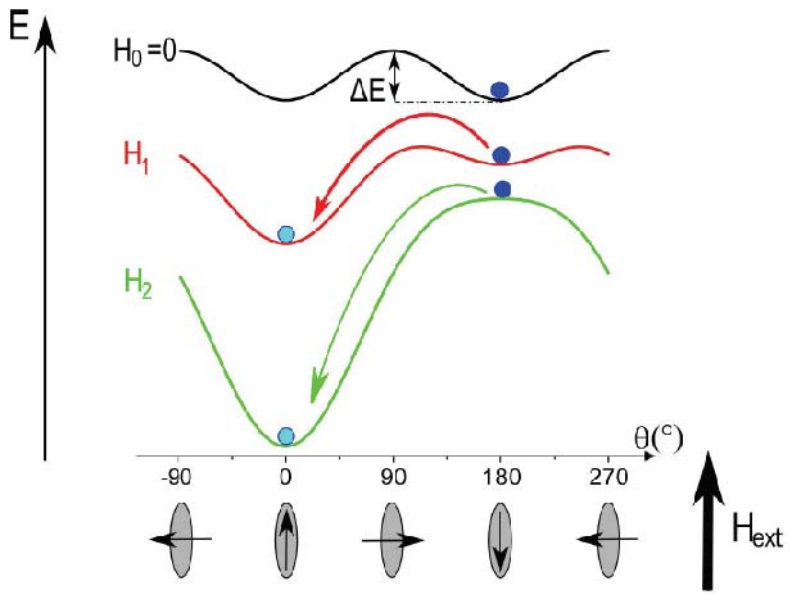

Figure 41 : Comportement d'une particule d'anisotropie uniaxiale dans un champ magnétique H_{ext} appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation ($0=H_0<H_1<H_2$). D'après [12]

On parle de superparamagnétisme lorsqu'il existe une température pour laquelle l'énergie thermique devient comparable à celle de la barrière de potentiel (à champ nul) entre les états stables. On appelle cette température la température de blocage que l'on note T_B :

- pour $T \ll T_B$, la particule est ferromagnétique. Sans champ extérieur, son aimantation n'évolue pas avec le temps ;

- pour $T \geq T_B$, l'énergie thermique permet à la particule de passer d'un état stable à l'autre. A tout instant, la particule reste ferromagnétique (i.e. les moments atomiques de spin restent alignés), mais la moyenne temporelle de l'aimantation, $\langle M \rangle$ est nulle. La particule est alors dans un état dit superparamagnétique et elle se comporte comme un atome paramagnétique, à ceci près qu'elle porte un moment considérablement plus important.

On peut définir le temps de relaxation τ de l'aimantation d'une particule par une loi d'activation thermique :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \tag{33}$$

où $\frac{1}{\tau_0}$ est généralement appelée fréquence d'essai et est de l'ordre de 10^9-10^{10}Hz.

Notons τ_{mes} le temps de mesure de l'aimantation. Pour $\tau_{mes} \ll \tau$, la particule est vue dans son état figé ferromagnétique. En revanche, pour $\tau_{mes} \gg \tau$, la particule aura changé plusieurs fois d'état pendant la mesure si bien que l'aimantation mesurée sera nulle.

On peut relier la température de blocage au temps de mesure par la formule :

$$\tau = \frac{\Delta E}{k_B \ln(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0})} = \frac{K_1 V}{k_B \ln(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0})} \tag{34}$$

Comme on peut le voir, la température de blocage est proportionnelle au volume de la particule. Si l'on considère maintenant une population de particules présentant une certaine dispersion en taille, elles vont également présenter la même distribution sur leur température de blocage. Ainsi, pour une température de mesure située dans la distribution des températures de blocage, certaines particules sont ferromagnétiques (ou bloquées) et d'autres sont superparamagnétiques.

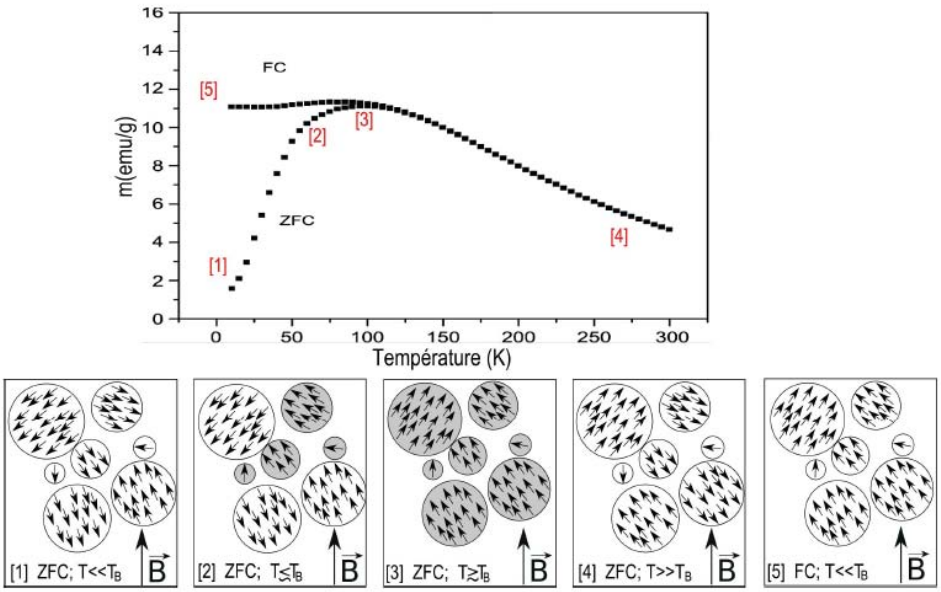

Figure 42 : Mesure Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) d'un échantillon de particules de Fe_3O_4 (d'après [20]). Les figures placées sous le graphe schématisent l'évolution de l'état d'aimantation d'un système de nanoparticules superparamagnétiques pendant une mesure ZFC-FC. Dans cet échantillon, la température de blocage est de l'ordre de 100 K

Il existe un protocole de mesure permettant de mettre en évidence une population de particules superparamagnétiques grâce à un magnétomètre : le protocole ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) (figure 42). L'échantillon est refroidi sans champ jusqu'à une température inférieure à la température de blocage. Un faible champ est appliqué de façon à dissymétriser les puits de potentiel sans trop abaisser la barrière de potentiel. La température étant inférieure à la température de blocage, les particules restent bloquées. L'aimantation initiale est alors nulle (état 1). L'augmentation de la température au-dessus de la température de blocage permet aux particules d'acquérir l'énergie suffisante pour aligner leur moment avec le champ extérieur, si bien que l'on voit l'apparition d'un moment global (états 2 et 3). Si l'on continue à augmenter la température, l'augmentation de l'agitation thermique entraîne une diminution du moment en 1/T (état 4). Lors d'une redescente en température sous le même champ extérieur, les particules vont se rebloquer, mais dans l'état aligné cette fois, si bien que les courbes ZFC et FC sont disjointes en dessous de la température de blocage (état 5). Cette irréversibilité est caractéristique d'une population de particules superparamagnétiques. De la forme de la courbe ZFC, on peut remonter à la distribution de températures de blocage, qui est fonction de la distribution de taille des particules.

Dans certains cas, il est possible que la température de Curie soit plus faible que la température de blocage des nanoparticules. Aussi, l'état 4 peut ne pas correspondre à un état superparamagnétique, mais à un état strictement paramagnétique.

III.6.4. Mesures de magnétotransport

Après la prise de contacts sur un échantillon, celui-ci est introduit dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide appelé « puits de champ » pour effectuer les mesures de magnétotransport (voir figure 43). Dans ce cryostat, des bobines supraconductrices permettent de générer des champs magnétiques jusqu'à 9T dans certains cas tout en contrôlant la température entre 3 et 300K.

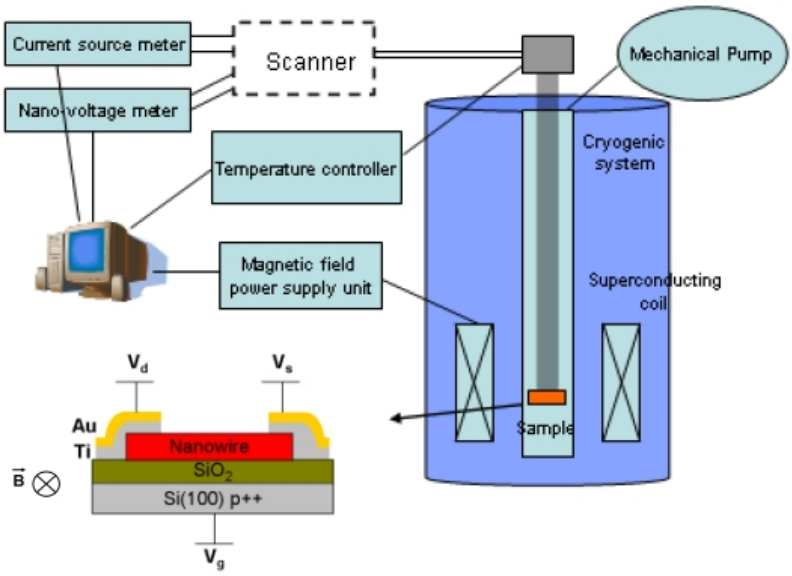

Figure 43 : Schéma du cryostat et du système de mesure

Quand un matériau est soumis à un champ électrique externe, des courants de charges circulent dans son volume. Ces courants constituent les propriétés de *transport* du matériau.

Dans le cas de l'application conjointe de champs électrique et magnétique, les propriétés de transport sont modifiées. On parle alors de *magnétotransport*. Les effets observés peuvent avoir une origine liée à l'effet Hall et/ou à des effets de magnétorésistance (MR).

III.6.4.1. Magnétorésistance

Le terme de magnétorésistance désigne la variation de la résistance électrique d'un échantillon liée à l'application d'un champ magnétique externe H [21]. On parle de magnétorésistance positive si la résistance augmente avec le champ magnétique et de magnétorésistance négative dans le cas opposé. La magnétorésistance (MR) est fréquemment définie par :

$$MR(\%) = 100\frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \tag{35}$$

où R(H) désigne la valeur de résistance sous un champ magnétique H donné et R(0) la valeur de résistance sous un champ magnétique nul.

Les effets de magnétorésistance sont très variables selon le matériau considéré. Aussi, métaux, semiconducteurs ou isolants présentent des caractéristiques très différentes. Le cas le plus intéressant est celui des matériaux magnétiques pour lesquels les propriétés de magnétotransport résultent des différentes interactions entre les atomes du réseau et les électrons de spin up ou down.

III.6.4.2. Différents types de magnétorésistance

La magnétorésistance est un phénomène complexe qui peut résulter de la combinaison de plusieurs phénomènes. La figure 44 résume les différents cas observables. Afin de les discuter, définissons d'abord certaines résistivités selon l'orientation du courant par rapport au champ :

- lorsque le champ H est orienté dans le plan de la surface de l'échantillon et selon la même direction que le flux de courant J, on parle de magnétorésistance longitudinale caractérisée par la résistivité $\rho_{//}$;

- lorsque le champ H est orienté dans le plan de la surface de l'échantillon et perpendiculairement au flux de courant J, on parle de magnétorésistance transverse caractérisée par la résistivité ρ_T ;

- lorsque le champ H est orienté de façon perpendiculaire au plan de la surface de l'échantillon et par conséquent perpendiculairement au flux de courant J, on parle de magnétorésistance perpendiculaire caractérisée par la résistivité ρ_{perp}.

Dans le cadre du modèle des électrons libres de Drude dans un métal, aucun effet de magnétorésistance n'est présent. La résistance est indépendante de l'application éventuelle d'un champ magnétique. Ce cas est représenté sur la figure 44(a).

Quand des effets de magnétorésistance sont présents, on peut les classifier de la façon suivante :

- *magnétorésistance ordinaire ou Ordinary MagnetoResistance (OMR)*. Pour des métaux non magnétiques comme Au ou Cu, les effets de magnétorésistance sont faibles. $\rho_{//}$ et ρ_{perp} augmentent avec le champ et varient en H^2 comme indiqué sur la figure 44(b). Cet effet est lié à la force de Lorentz agissant sur les électrons et modifiant leur trajectoire. On peut écrire dans ce cas $MR \propto (\mu.H)^2$.
- *magnétorésistance anisotrope ou Anisotropic MagnetoResistance (AMR)*. Dans les métaux ferromagnétiques comme par exemple Fe ou Co ou dans certains alliages comme le permalloy[28], des effets de magnétorésistance importants sont observés. De façon quasi systématique, $\rho_{//}$ augmente avec le champ alors que ρ_T diminue dans le même temps comme indiqué sur la figure 44(c). Aussi, on a $\rho_{//}>\rho_T$, ce qui constitue un cas opposé à l'OMR. $\rho_{//}$ et ρ_T peuvent normalement tendre vers une saturation pour des champs modérés. L'effet AMR dépend de la direction d'aimantation spontanée et est causée par la rotation des domaines ferromagnétiques sous l'action du champ externe.
- *magnétorésistance géante ou Giant MagnetoResistance (GMR)*. Dans des multicouches magnétiques formées par dépôts successifs de matériaux ferromagnétiques et de couches métalliques non magnétiques, la résistivité varie de manière importante entre les cas pour lesquels les aimantations des différentes couches sont alignées de façon ferromagnétique ou antiferromagnétique. Dans ce cas, la résistivité quelle qu'elle soit décroît sous champ magnétique comme indiqué sur la figure 44(d). Du fait de la structure de l'empilement, l'effet GMR n'est pas isotrope ($\rho_{perp}>\rho_{//}\approx\rho_T$). Par ailleurs, l'effet GMR a aussi été observé dans des matériaux magnétiques granulaires et peut, dans ce cas, être isotrope comme présenté sur la figure 44(e) [22-23].
- *magnétorésistance tunnel ou Tunnel MagnetoResistance (TMR)*. Lorsque deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine couche isolante ou par une structure induisant l'existence d'une barrière énergétique, la polarisation en spin des porteurs peut gouverner la magnétorésistance de la jonction tunnel magnétique formée. Si les aimantations des couches ferromagnétiques sont orientées de façon parallèle (P), la probabilité qu'un électron soit transmis par effet tunnel au travers de l'isolant sera plus importante que dans le cas d'une orientation antiparallèle (AP). Par conséquent, une jonction de ce type peut commuter entre deux valeurs de résistances électriques différentes. Cet effet est donc similaire à l'effet GMR, et, dans ce cas, la magnétorésistance est définie par :

$$MR(\%) = 100\frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} \qquad (36)$$

avec ρ_{AP} la résistivité de l'empilement en configuration antiparallèle et ρ_P la résistivité de l'empilement en configuration parallèle.

[28] Alliage magnétique de fer et de nickel

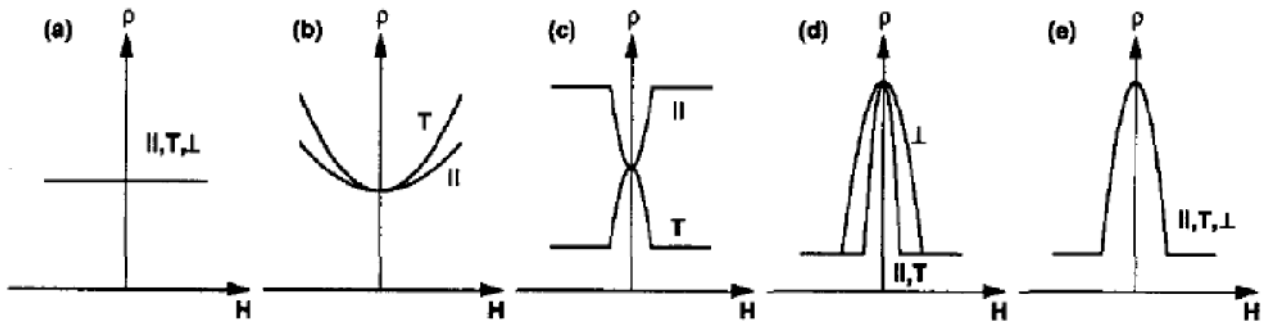

Figure 44 : Différents comportements observables pour la magnétorésistance. (a) L'absence de magnétorésistance pour un métal de Drude, (b) magnétorésistance ordinaire dans un métal non magnétique, (c) magnétorésistance anisotrope dans un métal ferromagnétique, (d) effet de magnétorésistance géante négative dans une multicouche, et (e) effet de magnétorésistance géante négative dans un solide granulaire

Le magnétotransport est un outil important pour l'étude des semiconducteurs magnétiques pour lesquels l'aimantation est faible. Les effets de magnétorésistance fournissent des informations sur l'interaction entre les porteurs de charge et les objets magnétiques présents dans l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

[1] Royer, L., Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, *51*, (1928) 7-159
[2] Günther, K., Three-temperature method, *Z. Naturforschg, 13A* (1958), p. 1958
[3] Davey, J. E., Pankey, T., Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation, *Journal of Applied Physics, 39* (1968), pp. 1941-1948
[4] Arthur, J. R., Interaction of Ga and As_2 Molecular Beams with GaAs Surfaces, Journal of *Applied Physics, 39* (1968), pp. 4032-4034
[5] Herman, M. A., Sitter, H., Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status 2nd edition, *Springer Series in Material Science, 7* (1996), Springer
[6] Bennett, R. J., Parish, C., Interpretation of the temperature dependence of partition and sticking coefficients for antimony, phosphorous and boron in silicon, *J. Phys. D., 9* (1976), p 2555
[7] Villain, J., Pimpinelli, A., Physique de la croissance cristalline, *Eyrolles*, 1994
[8] Frank, F. C., van der Merwe, J. H., One-Dimensional Dislocations I, Static Theory, *Royal Society of London Proceedings Series A, 198* (1949), pp. 205-216
[9] Frank, F. C., van der Merwe, One-Dimensional Dislocations II, Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth, *Royal Society of London Proceedings Series A, 198* (1949), pp. 216-225
[10] Volmer, M., Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleus formation in supersaturated systems), *Z. Phys. Chem., 119* (1926), p. 277
[11] Stranski, I. N., Krastanow, L., Sitzungbericht der Akademie der Wissen-Schaften Wien, *Math.-Naturwiss. Klasse IIb, 146* (1937), p. 797
[12] Devillers, T., Etude des propriétés physiques des phases de $Ge_{1-x}Mn_x$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin, *thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble,* France, 2008
[13] Norrman, S. H., Andersson, T. G., Svensson, S. P., Flemming, K. E., Highly stabilised evaporation sources in a water-cooled carousel housing, *J. Phys. E: Sci. Instrum., 15* (1982)
[14] Croce, P., Névot, L., Pardo, B., Contribution à l'étude des couches minces par réflexion spéculaire de rayons X, *Nouv. Rev. d'Optique appliquée, 3*, (1972), p. 38-43
[15] Chambers, S. A., Epitaxial growth and properties of thin film oxides, *Surface science reports, 39* (2000), pp. 105-180
[16] Harris, J. J., Joyce B. A., Dobson, P. J., Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE, *Phys. Rev. Lett., 103* (1991), p L90
[17] Lindhard, J., Scharff, M., Schiott, H., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Sclsk., 33* (1963) 1
[18] den Hertog, M., Caractérisation de nanofils de silicium par microscopie électronique en transmission, *thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble*, France, 2009
[19] Kittel, C., Physique de l'état solide, 8ème édition, *Dunod* (2007)
[20] Cai, W., Wan, J., Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols, *Journal of Colloid And Interface Science, 305* (2007), 366-370
[21] Rossiter, P. L., The Electrical Resistivity of Metals and Alloys, *Monash University, Victoria* (2009)
[22] Xiao, J. Q., Jiang, J. S., Chien, C. L., *Phys. Rev. Lett., 68*, 3749 (1992)
[23] Berkowitz, A. E., Mitchell, J. R, Carey, M. J., Young, A. P. Zhang, S., Spata, F. E., Parker, F. T., Hutten, A., Thomas, G., *Phys. Rev. Lett., 68*, 3745 (1992)

Chapitre IV

CROISSANCE DE NANOFILS DE SILICIUM ET DE GERMANIUM PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

Ce chapitre présente la croissance de nanofils de silicium et de germanium par épitaxie par jets moléculaires à partir de gouttelettes d'or nanométriques. Pour chaque système, nous nous intéresserons en premier lieu au démouillage d'une fine couche d'or sur le substrat. Puis, nous présenterons les comportements observés pour la croissance des nanofils Enfin, une discussion sur les similarités et les spécificités de chaque système conclura ce chapitre.

IV.1. Croissance de nanofils de silicium par épitaxie par jets moléculaires

La voie que nous avons choisie pour la croissance des nanofils est celle d'une synthèse réalisée totalement in situ dans des conditions ultravide.

La première étape consiste en une désoxydation thermique de la surface du substrat de Si dans la chambre d'épitaxie. Cette étape est suivie par la croissance d'une couche buffer de Si. Ensuite, le dépôt d'une fine couche d'or est effectué dans une chambre de métallisation connectée à la chambre MBE par l'intermédiaire d'un modutrac. De retour dans la chambre d'épitaxie, l'échantillon est recuit afin de former les nanogouttelettes indispensables à la formation ultérieure des nanofils Enfin, le Si est déposé par évaporation assistée par canon à électrons. Une fois la croissance terminée, le flux de Si est arrêté et l'échantillon est lentement refroidi pour revenir à la température ambiante.

IV.1.1. Le cristal de silicium

Le Si est un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre puisqu'il en constitue environ 28% de la masse. Il est obtenu en réduisant la silice (le sable, SiO_2) par le carbone puis subit différentes étapes de purification. Pour le cristalliser, la méthode traditionnelle, appelée « procédé Czochralski » du nom de son inventeur polonais, consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. Pour cela, le Si est fondu à une température légèrement supérieure à son point de fusion (1415°C). Le germe est alors placé au dessus du liquide qui va solidifier à son contact. Durant cette étape, le Si solidifié acquiert l'organisation cristalline du germe. Une variante à cette technique, la méthode dite de « fusion de zone », permet d'obtenir un matériau plus pur (mais aussi plus cher !) par diffusion des impuretés sous l'effet d'un gradient thermique. On obtient au final un lingot de Si qu'il faut ensuite découper en plaquettes et polir. L'épaisseur des plaquettes commerciales (ou wafers) est typiquement comprise entre 300 et 500µm. Cette description est bien sûr très succincte et les différentes étapes de production complexes.

La pureté du matériau obtenu est un paramètre critique pour les applications en microélectronique. La densité du Si monocristallin est de 2,329g.cm^{-3}. Sa densité atomique est d'environ 5.10^{22}atomes.cm^{-3}. Ainsi, pour un Si de pureté égale à 99,9999% (dit « 6N »), le dopage non intentionnel vaudra 5.10^{16}cm^{-3}. La notion de dopage implique la maîtrise de la concentration en dopants au niveau de 10^{14}cm^{-3}. Ce niveau de dopage met en évidence les prouesses technologiques à réaliser puisque cela signifie une pureté chimique meilleure que 10^{-9} soit moins de 1 impureté pour un milliard d'atomes de Si.

Le Si cristallise sous la forme cubique diamant présentée sur la figure 45(a). Son paramètre de maille est a_{Si}=5,43Å à température ambiante. Les atomes de Si forment un tétraèdre régulier de paramètre a_{Si-Si}=2,35Å. La structure diamant peut être décrite comme une maille cubique face centrée dans laquelle un site tétraédrique sur deux est occupé. Cette maille contient donc 8 atomes. Cette structure est commune à de nombreux matériaux semiconducteurs, y compris le germanium. Deux plans cristallins vont nous intéresser en particulier : le plan (001) et le plan (111).

La projection de la maille élémentaire du Si selon la direction [111] nous renseigne sur la géométrie apparente de la surface (111) (figure 45(b)). La surface (111) est le plan le plus dense de la maille de Si. Ce plan contient une densité de $7{,}8.10^{14}$atomes.cm^{-2} par rapport à $3{,}4.10^{14}$atomes.cm^{-2} pour des surfaces du type (001) (figure 45(c)). On peut remarquer que la symétrie d'une surface (001) est d'ordre 2 alors que la surface (111) possède une symétrie d'ordre 3. La surface (111) possède donc des directions équivalentes par rotation de 120°. A titre d'exemple, on peut identifier ces directions comme étant [11-2], [-211] et [1-21]. Dans la direction [111], la structure correspond à un empilement de bicouches de silicium avec un paramètre de maille de 3,84Å.

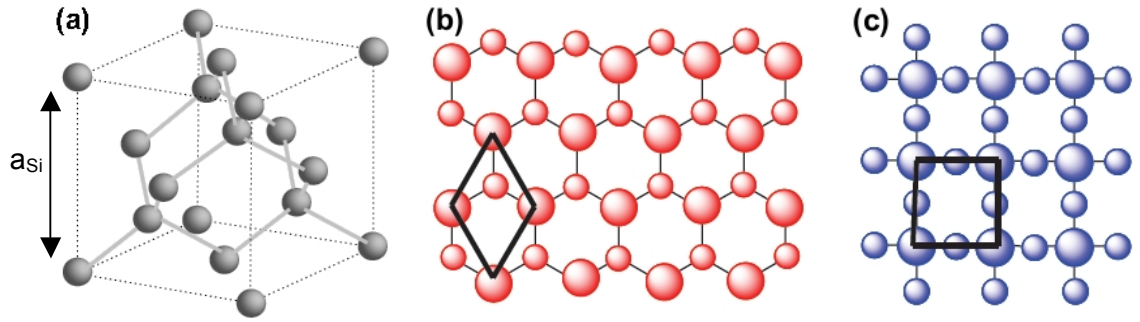

Figure 45 : (a) Maille diamant du Si pour laquelle les liaisons tétraédriques purement covalentes sont représentées et matérialisation des plans (b) (111) et (c) (001). Le diamètre représentatif des atomes correspond à leur profondeur : des atomes de fort diamètre sont en surface alors que des atomes de faible diamètre sont situés dans des plans inférieurs). Pour les deux surfaces (001) et (111), le paramètre de maille de surface vaut 3,84Å. Par la suite, nous appellerons monocouche (MC) un plan (002), c'est-à-dire qu'une MC a une épaisseur de $a_{Si}/2$

La situation réelle à la surface du matériau n'est pas aussi simple. Lors de la création d'une surface, au moins une liaison atomique est rompue pour chaque atome. Elle est appelée liaison pendante car elle contient désormais moins de deux électrons appariés. L'absence d'appariement rend la liaison instable. Une réorganisation de la structure superficielle a lieu de manière former de nouvelles liaisons et minimiser l'énergie de surface. Cela peut conduire à une reconstruction de surface qui va générer une périodicité superficielle inférieure à celle du cristal originel. Pour créer ces reconstructions, il faut courber certaines liaisons dans les plans inférieurs. La formation de reconstructions est donc issue d'une compétition entre gain en énergie par réduction du nombre de liaisons pendantes et coût énergétique lié à l'existence de contraintes. Duke a publié en 1996 une revue détaillée des principes permettant comprendre l'origine et l'effet des différentes reconstructions observables à la surface des principaux cristaux semiconducteurs [1]. En fonction des conditions de pression et de température, différentes reconstructions apparaissent. La surface peut, par ailleurs, être reconstruite par zones, c'est-à-dire que le type de reconstruction n'est pas forcément le même sur toute la surface.

Si l'état de la surface (une reconstruction donnée) peut avoir une importance sur les phénomènes de croissance, aucune corrélation franche entre reconstruction de surface et croissance des nanofils n'a été dressée. On peut tout de même mentionner la surfusion de l'alliage AuSi récemment observée sur Si(111) [2]. Cette surfusion trouve son origine dans l'existence d'une reconstruction de surface du type (6x6) formée après recuit à 400°C d'un échantillon sur lequel 7 monocouches (MCs) d'or ont été déposées sous ultravide à température ambiante. Dans ce cas, l'arrangement pentagonal des atomes d'or favorise une

stabilisation de la phase liquide. Ce phénomène pourrait être exploité pour des croissances en conditions de surfusion. Il serait alors possible de disposer de billes nanométriques d'alliage or-silicium liquides même à des températures inférieures à l'eutectique, ouvrant la voie à des croissances VLS à très basse température.

IV.1.2. Préparation de la surface du Si(111)

Pour l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail, les substrats utilisés sont des substrats commerciaux dits « epi-ready », c'est-à-dire ne nécessitant pas de préparation particulière autre que la désoxydation pour réaliser la croissance. Il s'agit de substrats très faiblement dopés p de résistivité supérieure à 2000Ω.cm et couverts d'une couche d'oxyde natif de l'ordre de 12Å. Leur épaisseur est de 380µm.

La préparation de la surface du silicium est assez délicate puisqu'elle nécessite des traitements à relativement haute température.

Afin de préparer une surface de bonne qualité, la préparation est effectuée de la manière suivante. L'échantillon est d'abord porté à une température de 300-350°C pour laquelle un long palier de désorption est effectué. Idéalement, l'échantillon est introduit la veille de la croissance et dégaze durant toute la nuit. Cette étape est très importante pour obtenir une bonne désorption des molécules d'eau présentes à la surface. Un deuxième palier est effectué à une température de 450°C pendant 30 minutes. Cette fois, ce sont les éventuelles traces d'hydrocarbures qui sont désorbées. Le suivi de l'évolution de la pression donne une indication de l'avancement du processus. La surface est alors « nettoyée ».

La température de l'échantillon est progressivement augmentée jusqu'à 850-900°C, température pour laquelle la couche d'oxyde natif commence à se désorber. Une fois la surface parfaitement désoxydée, une reconstruction du type (1x1) est observée. L'abaissement de la température, dans le cas de la surface (111), donne lieu vers 830°C [3-4] à une transition de la (1x1) vers une reconstruction (7x7) (voir figure 46).

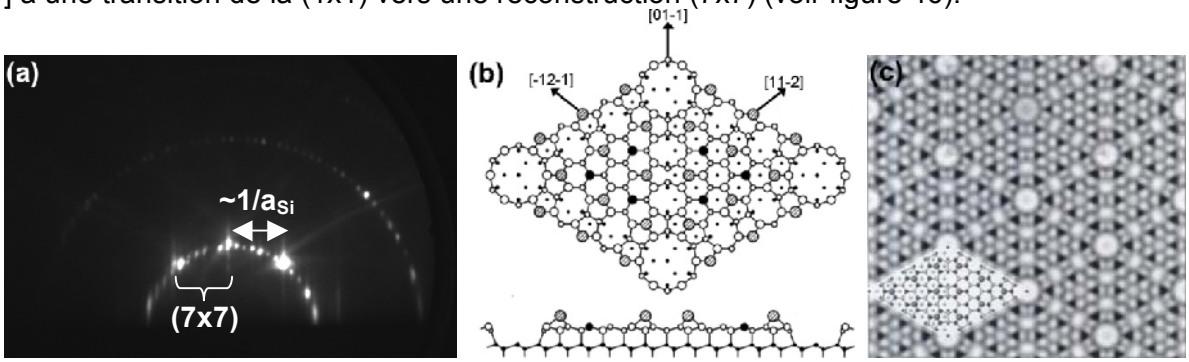

Figure 46 : (a) Cliché RHEED selon la direction [1-21] [5] d'une surface Si(111)-(7x7) obtenue après désoxydation, dépôt d'un buffer de Si et recuit. L'existence de plusieurs zones de Laue indique une bonne qualité cristalline de l'échantillon. (b) Illustration de la reconstruction (7x7) de la surface de Si(111) en vue plane (i.e. selon la direction [111]) en haut et transverse (i.e. selon la direction [01-1]) en bas. Le schéma présenté correspond au modèle « Dimer Adatom Stacking Fault » (DAS) proposé par Takayanagi et al. [6]. Sur ce schéma, les cercles rayés larges correspondent aux atomes superficiels, les larges cercles solides (noirs) les atomes de la seconde couche « au repos » non liés à un adatome, les larges cercles vides (blancs) les atomes de la seconde couche possédant trois liaisons et les petits cercles solides les atomes dont les liaisons sont saturées dans les 4ème et 5ème couches. La taille des cercles est proportionnelle à la distance par rapport à la surface. Il est à noter que ces 4ème et 5ème couches correspondent à la surface idéale du Si sans reconstruction. En comparant, cette surface à la reconstruction (7x7), on remarque bien une périodicité 7 fois plus faible. (c) Image de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) d'une surface reconstruite (7x7) avec en insert une superposition de la structure DAS simulée, d'après [7]

Après obtention de la surface Si(111)-(7x7), le substrat est refroidi et sa température stabilisée à 450°C. Une couche tampon (ou couche « buffer ») de 50nm de Si est déposée à 450°C afin de lisser la surface et encapsuler les impuretés résiduelles. Cette couche est ensuite recuite à 800°C pour obtenir une surface plane à l'échelle atomique. On retrouve alors la surface reconstruite (7x7) sur le RHEED présenté sur la figure 46(a). La surface est alors prête pour la croissance.

Remarque : il est possible de désoxyder chimiquement la surface du Si en effectuant un traitement à l'acide fluorhydrique HF (liquide ou vapeur). Cette méthode permet d'éviter de porter l'échantillon à des températures élevées. Pour le travail présenté dans cette thèse, cette approche n'a pas été privilégiée car elle peut apporter des contaminations (principalement carbone) ce qui s'avère néfaste à l'épitaxie ultérieure du Si.

IV.1.3. Formation de gouttelettes d'alliage AuSi

Comme expliqué précédemment, après la désorption de l'oxyde natif, l'échantillon refroidi à une température inférieure à 100°C est transféré sous ultravide (pression inférieure à 10^{-9}Torr) jusqu'à la chambre de métallisation. Une couche d'or de 2nm d'épaisseur (soit environ 8,5MCs) est déposée à température ambiante.

Au retour de l'échantillon dans la chambre d'épitaxie, on observe le cliché RHEED présenté sur la figure 47(a). Sur ce cliché, on retrouve les tiges de diffraction de la surface de Si(111) (1x1), toutefois très affaiblies. En plus de ces tiges, on remarque l'apparition de tiges de diffraction supplémentaires que l'on peut attribuer à la formation de composés AuSi. L'affaiblissement des tiges de diffraction du Si indique la présence d'une couche amorphe en surface.

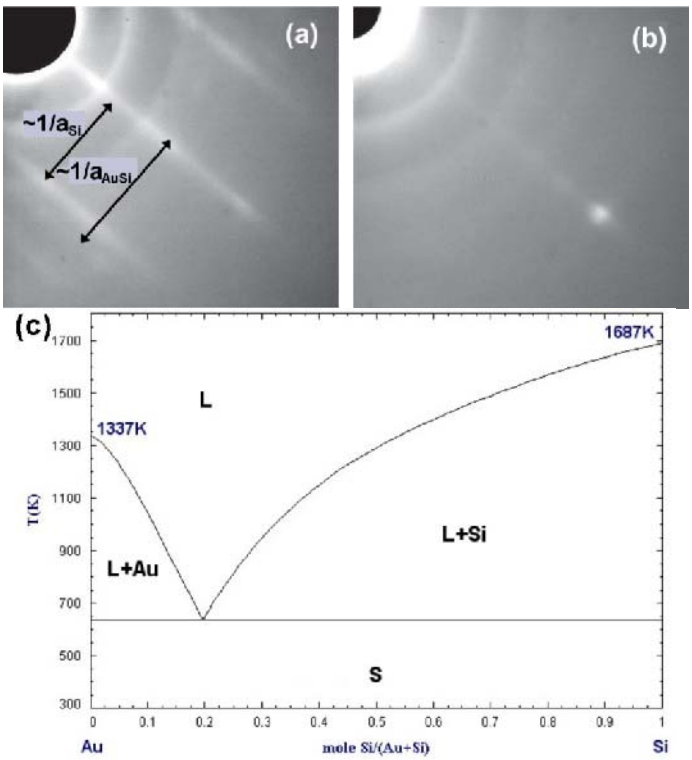

Figure 47 : Clichés RHEED selon la direction [1-21] (a) de la surface de Si après dépôt de 2nm d'or et (b) après recuit à 360°C. (c) Diagramme de phase binaire du système AuSi

L'échantillon est alors recuit. Quand la température de substrat atteint la température eutectique du système AuSi (363°C [8]), les raies de diffraction du Si et de l'alliage AuSi disparaissent (figure 47(b)). La phase solide notée S sur le diagramme de phase (figure 47(c)) devient instable et un alliage AuSi liquide commence à se former. En augmentant

encore la température, la structure (1x1) du Si réapparaît progressivement, signe de la formation progressive de gouttelettes et du démouillage de la surface.

On peut étudier la formation des gouttelettes d'alliage AuSi en faisant appel à des observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

Comme indiqué sur la figure 48, un recuit à une température comprise entre 450 et 650°C modifie fortement la taille et la densité des gouttelettes obtenues. Le diamètre moyen des gouttelettes évolue de 50nm après recuit à 450°C, à 180nm après recuit à 650°C. Dans le même temps, la densité passe de 31µm^{-2} à 0,3µm^{-2}. A la température de recuit choisie, il faut noter que la durée choisie pour le traitement thermique a été systématiquement de 15 minutes.

La prolongation du recuit ou l'augmentation de sa température au delà de 650°C engendre une coalescence plus importante des gouttes d'or et augmente leur volume en diminuant leur densité [9]. Ce phénomène s'explique par le phénomène appelé « mûrissement d'Ostwald » ou « Ostwald ripening » qui traduit l'augmentation de la taille des gros objets aux dépens des objets de plus faibles dimensions [10-11].

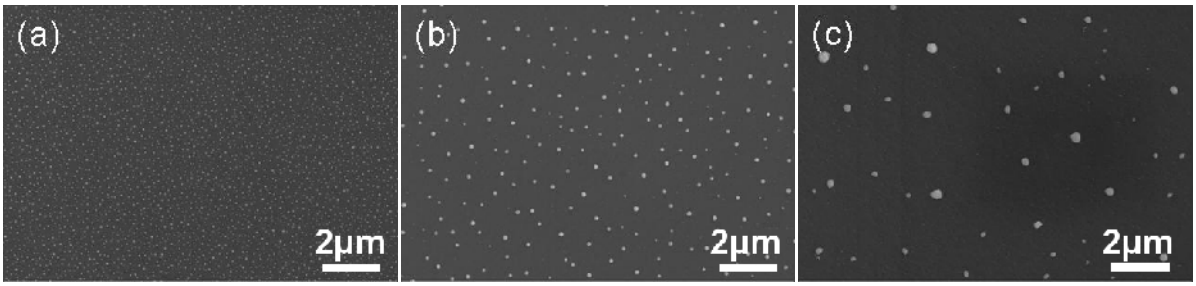

Figure 48 : Images MEB de couches de 2nm d'or déposées sur Si(111) et recuites à (a) 450°C, (b) 550°C et (c) 650°C

L'image MEB de la figure 49(a) montre l'aspect d'une goutte après le recuit. Une zone enrichie en Si est observée à la base de la gouttelette. Pour que ce phénomène soit clairement visible, nous avons effectué un recuit à plus haute température (700°C) ce qui explique la taille de la goutte observée. Il s'agit du phénomène d'épitaxie assisté par la présence de gouttes liquides en surface ou Surface Droplet Epitaxy décrit par Wakayama et Tanaka [12] : la phase liquide joue un rôle « d'éponge » en drainant des atomes de Si en capacité de diffuser sur la surface. La quantité de Si incorporée dépend de la température de recuit. Ce phénomène met en évidence un point clef de la croissance VLS. Le potentiel chimique dans la goutte liquide est plus faible que dans le Si massif ce qui crée un flux de matière vers la phase liquide.

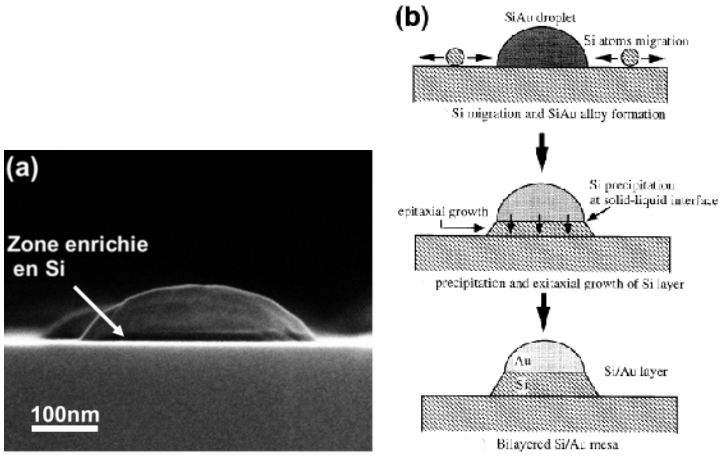

Figure 49 : (a) Image MEB d'une goutte d'or solidifiée après recuit à 700°C. On remarque une zone riche en Si à sa base. (b) Principe de « surface droplet epitaxy » proposé par Wakayama et Tanaka, d'après [12]

En se refroidissant, la phase liquide solidifie, expulsant le Si incorporé vers sa base (voir figure 49(b). Cette expulsion s'explique par une expansion volumique de l'alliage AuSi lors de sa solidification [13].

IV.1.4. Croissance de nanofils de silicium et effet de la température de croissance

A la fin du démouillage, les gouttes AuSi sont formées. Le cache du canon Si est ouvert et le flux de matière est dirigé vers le substrat. La température de croissance des nanofils est choisie comme étant la même que celle du recuit. Le Si incorporé durant l'étape de recuit n'est donc pas rejeté. La phase liquide est par conséquent déjà riche en Si au départ de la croissance.

Dans une certaine gamme de températures de substrat, on assiste à la croissance de nanofils ou nanowhiskers de Si.

La figure 50 présente des observations MEB de nanofils obtenus par croissance à 450°C, 550°C et 650°C après démouillage à la même température.

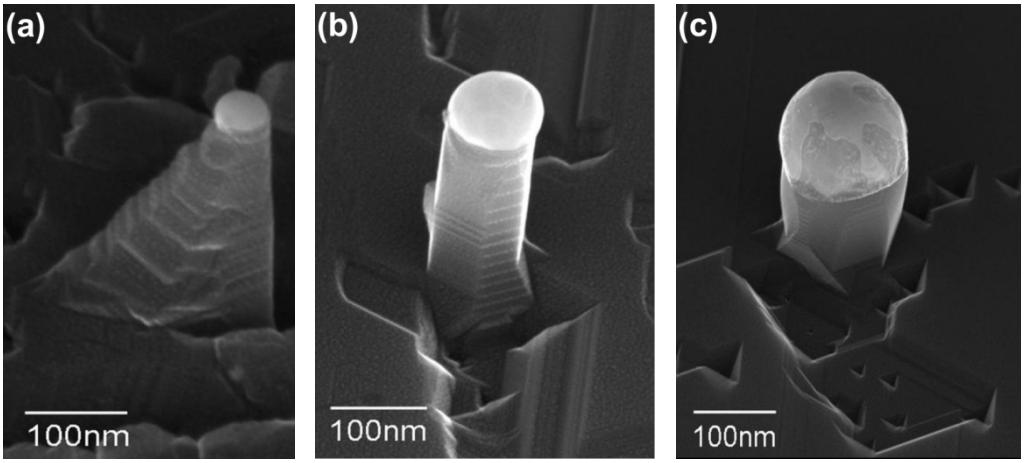

Figure 50 : Images MEB de nanofils obtenus après croissance à (a) 450°C, (b) 550°C et (c) 650°C

La température optimale de formation des nanofils est de l'ordre 550°C. A cette température, la gouttelette contient, d'après le diagramme de phase AuSi, environ 26% de Si (contre environ 19% à l'eutectique).

A basse température, le diamètre des objets synthétisés n'est pas uniforme (figure 50(a)). Il est environ 4 à 5 fois plus important à la base qu'au sommet du nanofil ce qui lui donne une forme plutôt conique. Le diamètre au sommet du « nanocone » est d'environ 50nm. Ce diamètre est le même que le celui des billes d'or formées à cette température.

Il existe une anisotropie dans l'extension radiale du diamètre ce qui indique une incorporation préférentielle selon une direction bien établie. Cela peut s'expliquer par une faible mobilité des adatomes en surface. A cette température, le coefficient de diffusion de surface des adatomes n'est pas suffisant pour leur permettre à tous d'atteindre le sommet du nanofil. Seuls les adatomes provenant (i) d'un dépôt direct sur la goutte ou sur les flancs du nanofil lui-même et (ii) d'une surface suffisamment proche du nanofil peuvent diffuser jusqu'à l'interface liquide-solide pour participer à la croissance longitudinale du nanofil. Les adatomes provenant d'une surface trop éloignée vont en revanche s'incorporer sur les flancs du nanofil. L'anisotropie dans l'incorporation des adatomes participant à la croissance radiale s'explique par la directivité du flux de Si dans le bâti (le flux de matière ne présente pas une incidence normale à la surface). Cette directivité, associée à l'absence de rotation de l'échantillon durant son élaboration, provoque l'effet d'ombrage observé sur la figure 50(a).

Les nanofils obtenus par croissance à 550°C présentent un diamètre homogène sur toute leur longueur (figure 50(b)). Ce diamètre est de l'ordre de 100-120nm. Le phénomène de croissance radiale est donc fortement réduit à cette température. Les nanofils observés ont une section hexagonale et des surfaces facettées bien définies. Leur structure sera discutée dans le prochain paragraphe. Les nanofils synthétisés à cette température présentent le rapport longueur/diamètre le plus important. Ce rapport peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10.

Enfin, les nanofils obtenus à haute température (650°C) possèdent des diamètres plus importants, de l'ordre de 150 à 200nm (figure 50(c)). L'augmentation de diamètre observée peut être attribuée au fait que le démouillage a été effectué à haute température. Le rapport longueur/diamètre des nanofils synthétisés à cette température est réduit par rapport à une croissance à 550°C.

On peut aussi remarquer la présence de zones sombres sur les gouttes de fort diamètre situées au sommet des nanofils (figure 50(c)). Le contraste observé indique la présence de deux phases distinctes d'or et de Si solides formées durant le refroidissement de l'échantillon. En effet, lorsque la température de l'échantillon diminue et se retrouve inférieure à celle de l'eutectique, les deux matériaux solidifient et leur miscibilité devient nulle. On retrouve alors les deux phases Au et Si pures contenant éventuellement des inclusions de l'autre constituant.

Une attaque chimique sélective de l'or par rapport au Si peut alors être utilisée pour obtenir une indication de la localisation des zones riches en Si dans les gouttelettes. Sur la figure 51, on peut voir un nanofil avant et après une attaque chimique IKI[29]. Cette attaque sélective révèle l'existence d'une zone riche en Si à la surface de la goutte. Ce phénomène a déjà été observé par Shpyrko et al. [14] et a été attribué au fait que le Si possède une énergie de surface plus faible que l'or.

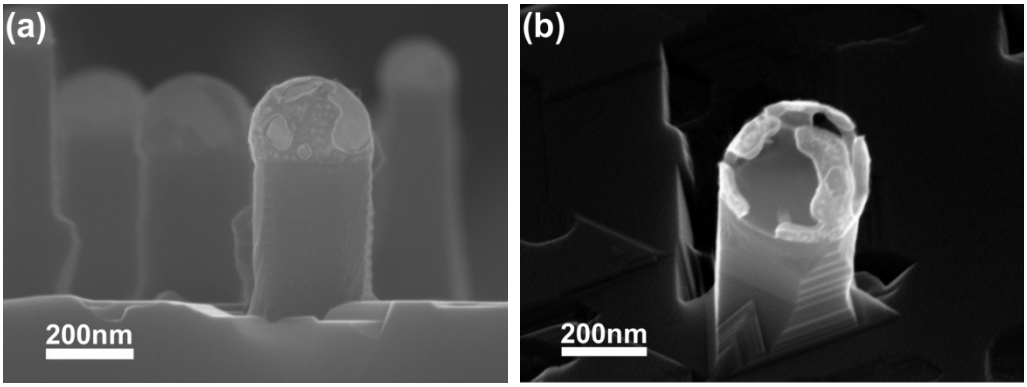

Figure 51 : Images MEB de nanofils de Si (a) avant et (b) après attaque chimique de l'or à l'IKI

Une autre caractéristique est commune à tous les échantillons présentés sur la figure 50. Une zone à la base de chaque nanofil est « creusée ». Cet aspect peut être dû à un apport de matière provenant de cette zone durant la croissance [15]. Ce phénomène est en partie renforcé par l'effet d'ombrage lié à la présence du nanofil lui-même. Cette observation confirme en tous cas l'importance de la diffusion de surface durant la croissance.

[29] Pour effectuer une attaque chimique de l'or par rapport au Si, on utilise généralement une solution d'eau régale (mélange $HCl:HNO_3$ 3:1). Ici, une solution IKI (IKI:HCl 9:1), avec IKI obtenu par mélange de 40g de KI et 10g de I_2 dissous dans 250mL d'eau déionisée, a été employée. La vitesse de gravure est de l'ordre de 200nm/min à température ambiante. L'avantage de la solution IKI est d'être utilisable pour le Ge qui est fortement attaqué par l'eau régale

IV.1.5. Propriétés structurales des nanofils de silicium

Nous allons maintenant nous attacher à la discussion des propriétés structurales des nanofils de Si obtenus par croissance à 550°C. Tout d'abord, nous allons discuter la présence de facettes sur les flancs des nanofils. Ensuite, nous parlerons de l'existence de macles dans les nanofils.

IV.1.5.1. Présence de facettes sur les flancs des nanofils

Sur nos nanofils de Si, les facettes sont bien définies et obtenues de manière reproductible. Ces facettes sont présentées sur l'image MEB de la figure 52(a) et sur l'image TEM de la figure 52(b).

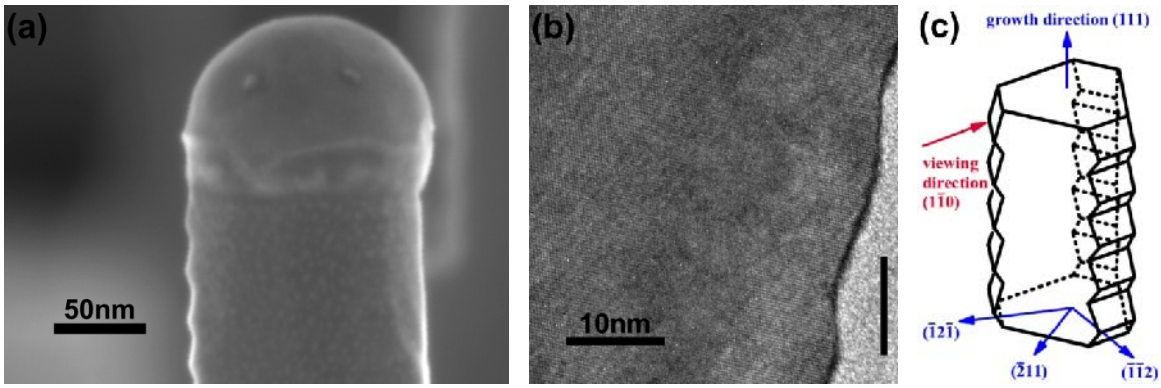

Figure 52 : Images (a) MEB et (b) TEM montrant les facettes en dent de scie que l'on peut observer sur les flancs des nanofils. Pour la figure 52(b), l'axe de zone est [1-10]. (c) Schéma indiquant le type de facettes observées. D'après [16]

Comme nous l'avons remarqué au paragraphe IV.1.4, la section des nanofils élaborés à 550°C est hexagonale. Les flancs des nanofils sont formés soit par des faces {112} planes, soit par des faces {112} facettées. Les orientations des facettes sont alternativement {111} et {113} avec une période de l'ordre de 20nm. Elles forment une structure en « dents de scie » comme schématisé sur la figure 52(c). Le rapport des longueurs des facettes {113} par rapport à celle des facettes {111} est de 2:1 ce qui permet de conserver une orientation globalement {112}.

Wiethoff et al. du groupe de Ross ont démontré que cette structure en « dents de scie » est typique pour du Si orienté (112) en présence d'une fine couche d'or déposée sous ultravide [17]. En utilisant une analyse fine des taches de diffraction obtenues par diffraction d'électrons lents ou Low Energy Electron Diffraction (LEED), ils ont pu estimer le taux de couverture minimal (de l'ordre de 0,4-0,5MC) en or pour la formation de ces familles de facettes. De plus, ils ont démontré que le taux de couverture en or est plus important sur les facettes {111} que sur les facettes {113}. Ceci explique bien pourquoi sur nos nanofils on observe en TEM un film d'or continu sur les facettes {111} alors que seulement des clusters d'or de 3-4nm de diamètre sont visibles sur les facettes {113}.

IV.1.5.2. Formation de macles dans les nanofils

Sur l'image TEM de la figure 52(b), le nanofil de Si apparaît parfaitement monocristallin.

Une observation plus complète de la structure d'un nanofil est proposée sur la figure 53. Une image TEM faible grandissement d'un nanofil de Si de 100nm de diamètre est présentée sur la figure 53(a). Sur cette image, on voit un nanofil perpendiculaire à son substrat de Si(111) (le nanofil apparaît en clair alors que la bille d'or apparaît sombre). On

peut aussi remarquer des lignes le long du nanofil. Ces lignes prennent leur origine à la base du nanofil et terminent leur extension au niveau de la goutte d'or. Sur l'image de microscopie électronique haute résolution de la figure 53(b), on s'aperçoit que :

(i) la direction de croissance du nanofil est bien perpendiculaire au plan (111) de la surface ;

(ii) un défaut structural (faute d'empilement simple ou macle nanométrique (nanomacle) [18]) est clairement visible et s'étend suivant un plan {111} formant un angle d'environ 20° avec la direction de croissance.

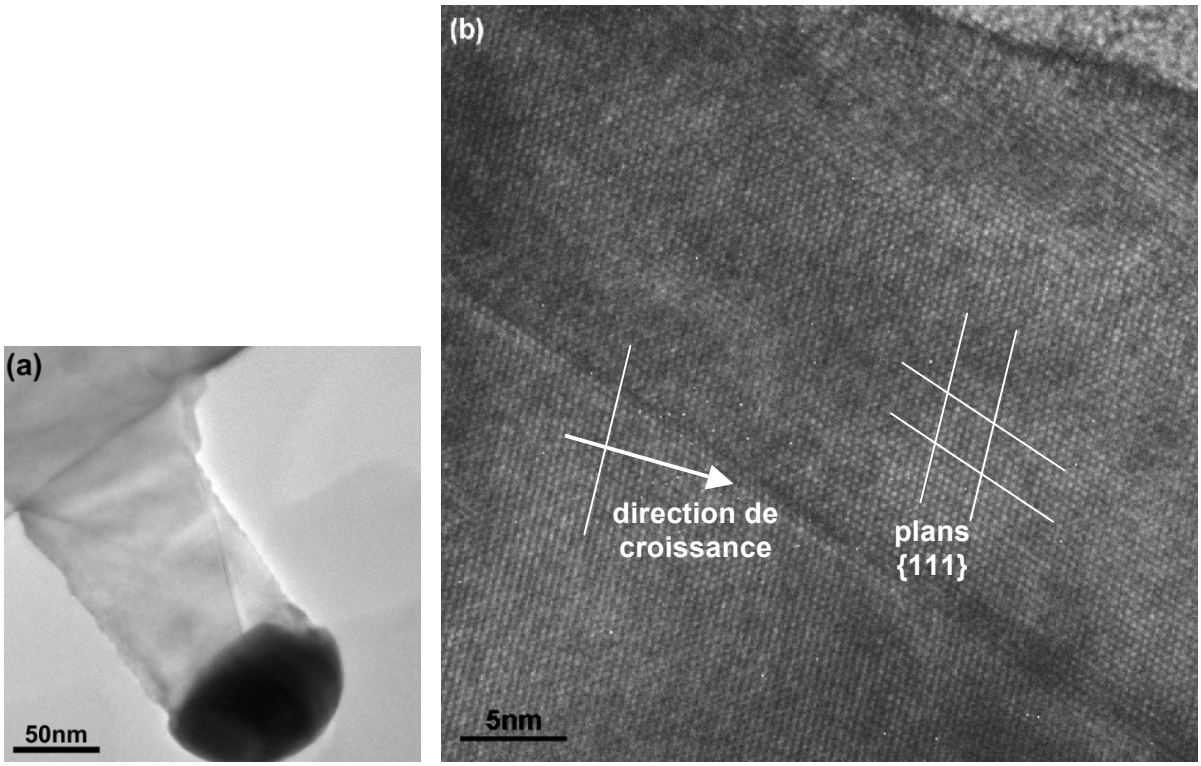

Figure 53 : (a) Image TEM faible grandissement d'un nanofil de Si de 100nm de diamètre. (b) Image TEM haute résolution (HRTEM) de la structure cristalline du nanofil. Axe de zone [1-10]

La formation de macles selon des plans {111} est courante dans beaucoup de matériaux semiconducteurs. Elle consiste en une rotation du cristal de 60° autour de la direction [111] concernée [19] (voir schéma figure 54(a)). Dans un plan {011}, cela correspond à la rotation d'une famille de plans {111} d'un angle de 2x70,53=141,06° par rapport à l'axe de zone (voir figure 54(b)).

L'énergie associée à la formation de fautes d'empilement ou à la formation de macles est relativement faible. La littérature donne une valeur de l'ordre de 55mJ/m² pour la création d'une faute d'empilement [20] et l'énergie de formation d'une macle peut être encore plus faible (28mJ/m² soit 22meV/liaison) [21]. Cette énergie est donc de l'ordre de grandeur de k_BT à température ambiante (26meV). Pour une température de 500°C par exemple, k_BT vaut 72meV. Il n'est donc pas surprenant de constater la formation de macles dans les nanofils.

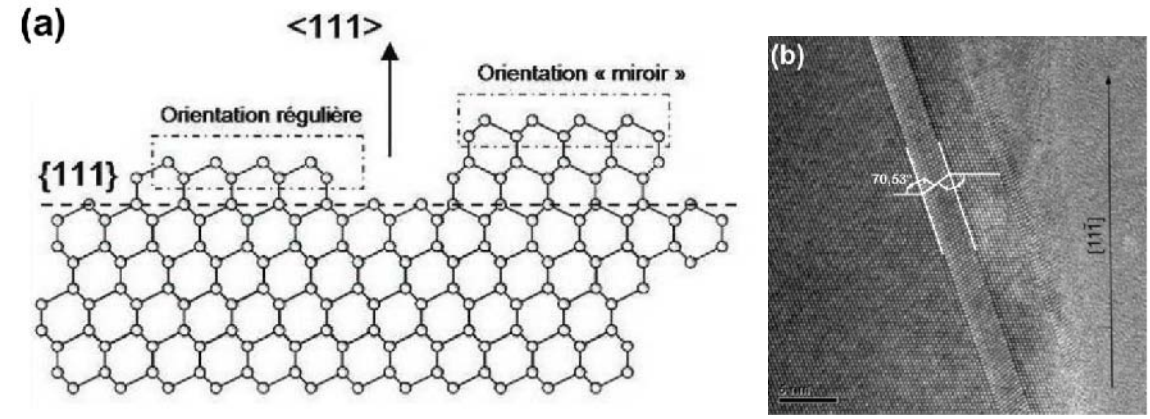

Figure 54 : (a) Schéma atomique d'une structure diamant maclée vue selon une direction <10-1>. (b) Image HRTEM d'une macle dans un nanofil de Si. Le cristal maclé a une épaisseur de 9 plans (111). D'après [18]

La présence de macles est aisément détectable par des méthodes de diffraction. En étudiant les clichés de diffraction RHEED d'échantillons de nanofils pendant leur croissance (figure 55(a)) et le cliché de diffraction TEM sur un nanofil (voir figure 55(b)), on peut effectivement remarquer que, dans les deux cas, un dédoublement de certaines taches de diffraction se produit. Sur le schéma de la figure 55(c), on peut voir que seules les taches associées aux plans de la famille {111} (appartenant à l'axe Δ) ne présentent pas de dédoublement. Du fait de cette absence de dédoublement, on peut conclure que ces directions appartiennent au plan miroir pour la création de macles. Les plans de macle s'étendent donc le long des plans {111}.

Pour être plus précis, il faut souligner que l'explication est plus complexe puisque deux situations permettent d'expliquer le dédoublement des taches : la diffraction par deux parties d'un cristal maclé situées côte à côte ou la double diffraction par deux cristaux maclés superposés [18]. Il est très difficile de déterminer l'origine exacte de ce comportement mais le développement de certaines techniques de microscopie permet d'apporter une réponse à ce problème. On peut citer par exemple la microscopie « deux ondes » qui permet d'éteindre successivement l'un ou l'autre des cristaux maclés [22].

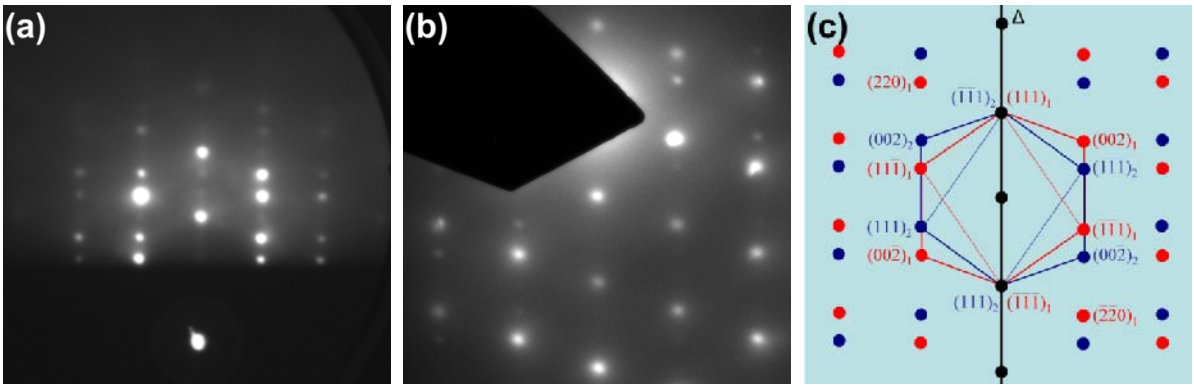

Figure 55 : (a) Cliché RHEED, (b) cliché de diffraction électronique sur un nanofil de Si et (c) schéma explicatif correspondant. Le dédoublement des taches de diffraction peut s'expliquer comme la superposition des contributions des deux parties « jumelles » (indicées 1 et 2) d'un cristal maclé. Axe de zone [1-10]

L'existence de macles dans les nanofils est un phénomène connu. Elle a été observée dans des nanofils de différents matériaux comme des II-VI [23], des III-V [21,24-25], le Ge [21,26] et le Si [18,21,27-29]. Le comportement diffère en fonction du matériau : dans les III-V et les II-VI, on observe majoritairement la formation de macles lamellaires [21,25] qui consistent en un empilement périodique de cristaux maclés. La formation d'une macle est souvent associée à la création d'une facette [25]. Pour les nanofils de Si, la forme

des macles peut varier. Par ailleurs, il semblerait que, contrairement aux nanofils orientés <110> ou <112>, les nanofils orientés [111] ne contiennent pas de macles [21] bien qu'il soit possible d'en observer à leur base [30]. Toutefois, il semble que ce phénomène soit aussi très dépendant des conditions d'élaboration (catalyseur utilisé [27,31-33], technique d'élaboration [28], température de croissance).

Ainsi, pour leur étude de croissance CVD basse température de nanofils de Si avec utilisation de disilane (Si_2H_6), Akhtar et al. ont émis l'hypothèse que la formation de macle soit très dépendante du diamètre des nanofils [34]. Les nanofils de faible diamètre (<16nm dans leur cas) ne contiendraient pas de macle.

Akhtar et al. ont aussi proposé un mécanisme de formation des macles. Celui-ci est basé sur une instabilité de la phase liquide à un moment donné de la croissance. Cette instabilité peut être provoquée par une fluctuation de la composition de la phase liquide ou d'un mouvement de l'interface liquide-solide.

On peut éventuellement penser qu'une forte sursaturation présente dans les gouttelettes de faible diamètre limite les effets de variation de composition [35]. De plus, une interface goutte/nanofil moins étendue peut limiter les phénomènes de nucléation simultanée pouvant s'y produire. Il est possible que l'apport de matière par différentes voies soit à considérer : apport (i) par incorporation directe et (ii) par diffusion sur la surface. Ces apports de matière simultanée peuvent conduire à la nucléation simultanée de deux cristaux maclés.

Malgré toutes les hypothèses proposées, l'origine de la formation de macles n'est pas clairement identifiée à ce jour.

IV.2. Croissance de nanofils de germanium par épitaxie par jets moléculaires

Dans cette partie, nous allons désormais nous intéresser à la croissance de nanofils de Ge. De la même manière que pour le Si, la première étape est désoxydation thermique de la surface de Ge, suivie par un dépôt d'or et un recuit pour obtenir un démouillage de la couche. Une fois les gouttelettes d'or formées, le Ge est déposé. Lorsque la croissance est terminée, le flux de Ge est arrêté et la température de l'échantillon abaissée jusqu'à la température ambiante.

IV.2.1. Le cristal de germanium

Le Ge est, contrairement au Si, un élément rare. La quasi-totalité du Ge produit provient des fonderies de zinc dont il est un des sous produits de fusion. Sa température de fusion est de 937°C. Après purification, on peut obtenir du Ge de pureté meilleure que 10^{-9} (Ge 10N). La densité du Ge monocristallin est de 5,323g.cm^{-3} ce qui correspond à une densité atomique d'environ 4,4.10^{22}atomes.cm^{-3}.

Le Ge cristallise comme le Si sous la forme cubique diamant mais son paramètre de maille est a_{Ge}=5,66Å à température ambiante. Son paramètre de maille est donc plus important que celui du Si d'environ 4%.

La surface du Ge préparée sous ultravide est reconstruite. Les liaisons pendantes créent un excédent d'énergie de surface nécessitant une réorganisation des couches superficielles. Toutefois, les reconstructions observées pour le Ge sont différentes de celle du Si. Elles sont détaillées dans la revue de Duke [1].

IV.2.2. Préparation de la surface du Ge(111)

Les échantillons élaborés ont été synthétisés sur des substrats commerciaux epi-ready provenant des compagnies Umicore et Semiconductor Wafer Inc. (SWI). Ces substrats sont couverts d'une couche d'oxyde natif de l'ordre de 1nm. Les substrats de Ge(111) utilisés sont dopés p (dopage au Ga) et présentent une épaisseur de l'ordre de 350µm. Les substrats Umicore ont une résistivité comprise entre 2,6 et 7,1Ω.cm ce qui donne un taux de

dopage aux alentours de 5.10^{14} à $1.10^{15}cm^{-3}$. Les substrats SWI ont une résistivité plus faible, comprise entre 0,01 et 0,03Ω.cm (taux de dopage de l'ordre de 1.10^{17} à $3.10^{17}cm^{-3}$).

En termes d'épitaxie, la désoxydation des surfaces et la croissance homoépitaxiale du Ge s'effectuent à des températures beaucoup plus modérées que pour le Si.

Après introduction de l'échantillon dans la chambre d'épitaxie, il est dans un premier temps dégazé à 200°C pendant au moins 30 minutes. Le cliché RHEED diffus observé est caractéristique de la couche amorphe d'oxyde de surface. L'oxyde natif est ensuite désorbé thermiquement vers 450-500°C.

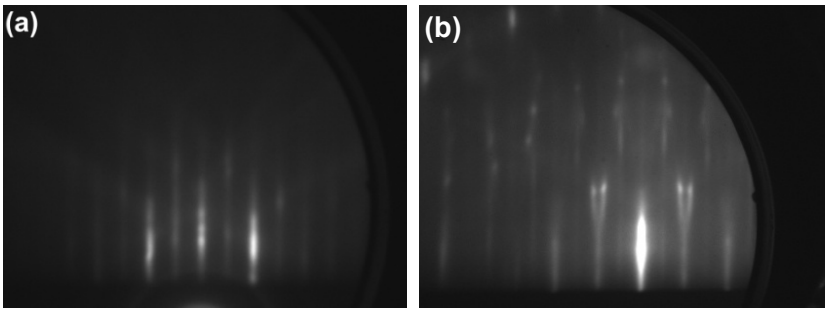

Figure 56 : Clichés RHEED, observés selon la direction [1-21], (a) d'une surface Ge(111) obtenue après désoxydation thermique et (b) Ge(111) après dépôt d'une couche buffer et recuit

Après la désorption de l'oxyde, le substrat est refroidit à la température de 250°C. On observe alors sur le cliché RHEED (figure 56(a)) une surface monocristalline, de faible rugosité et reconstruite.

Une couche buffer de 30nm de Ge est déposée afin de lisser la surface et encapsuler les impuretés résiduelles. L'échantillon est ensuite recuit à 450°C pour obtenir une surface plane à l'échelle atomique. On observe alors une reconstruction de surface du type c(2x8), structuration de surface souvent rapportée comme étant la reconstruction la plus stable pour la face (111) du Ge [1] (figure 56(b)).

Remarque : comme pour le Si, la désoxydation peut être effectuée par voie chimique. Dans le cas du Ge, il suffit de plonger l'échantillon pendant quelques dizaines de secondes (généralement 45-60s) dans de l'eau déionisée pour obtenir une surface bien désoxydée. Cette étape doit cependant être réalisée sous atmosphère contrôlée dans une boite à gants sous balayage d'azote. Il a été démontré que l'oxyde de Ge est soluble en solution aqueuse à cause d'un mélange de composés GeO_x de stœchiométries différentes [36-37]. Nous reviendrons sur ce point dans la fin de ce chapitre. Une autre approche consiste en l'utilisation d'acide chlorhydrique HCl pour la désoxydation suivie d'un rinçage à l'eau déionisée. Cela permet de créer une passivation par des atomes de Cl sur la surface [38]. Encore une fois, pour ce travail de croissance, l'approche privilégiée est la désoxydation thermique sous vide de la couche d'oxyde afin d'éviter d'éventuelles contaminations.

IV.2.3. Formation de gouttes d'alliage AuGe

Après le dépôt d'une couche buffer de Ge dans la chambre MBE et le recuit, l'échantillon refroidi à une température inférieure à 100°C est transféré sous ultravide (pression inférieure à 10^{-9}Torr) jusqu'à la chambre de métallisation. Une couche d'or de 1nm d'épaisseur est déposée à température ambiante.

Au retour de l'échantillon dans la chambre d'épitaxie, on observe le cliché RHEED présenté sur la figure 57(a). Sur ce cliché, on observe une surstructure (probablement liée à l'apparition de composés AuGe) superposée aux tiges de diffraction de la surface Ge(111)-(1x1) affaiblis. Les raies de surstructure sont observables de façon isotrope et leur présence ne dépend pas de la direction d'observation. L'échantillon non recuit mais exposé à l'atmosphère a été observé en MEB et en AFM. Sur les figures 57(b) et 57(c), on peut voir

que des clusters d'or de quelques dizaines de nm (10-30nm) sont déjà présents à la surface de l'échantillon, La densité de ces clusters est très élevée (environ 1000µm^{-2}) et leur hauteur est de l'ordre de 1nm ce qui s'apparente davantage à une rugosité de surface qu'à la formation réelle d'objets tridimensionnels.

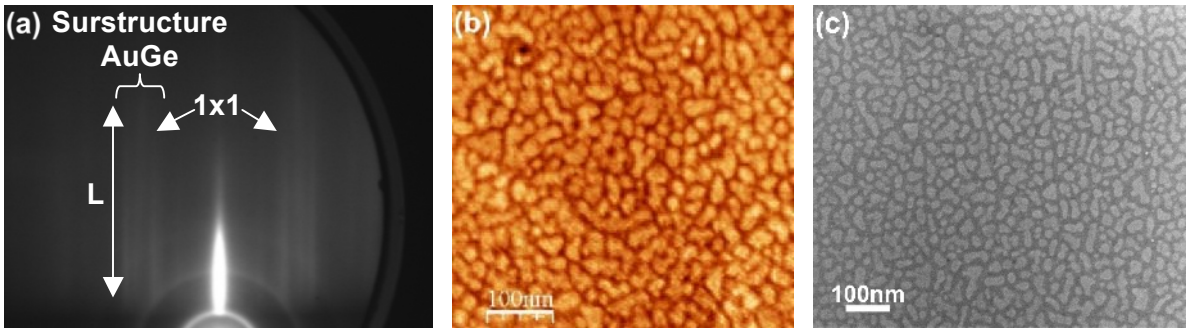

Figure 57 : (a) Cliché RHEED observé selon la direction [1-21] après dépôt de 1nm d'or sur Ge(111) à température ambiante et images (b) MEB et (c) AFM correspondantes

Après le dépôt d'or, l'échantillon est recuit dans la chambre d'épitaxie par augmentation progressive de sa température. Pour ce système, le dépassement de l'eutectique ne conduit par à une disparition du cliché de diffraction. Les tiges de diffraction de la surface de Ge restent toujours présentes mais voient leur longueur L diminuer durant le recuit (figures 57(a) et 58(a)). En revanche, les tiges de surstructure disparaissent progressivement. On peut interpréter ces observations par un démouillage progressif de l'or sur la surface. Au cours du recuit, des gouttelettes d'alliage AuGe commencent à se former. Une partie de la couche d'or déposée doit par conséquent migrer sur la surface vers les gouttelettes. La taille des domaines diffractant de manière cohérente augmente dans le même temps et les longueurs de tiges associées diminuent.

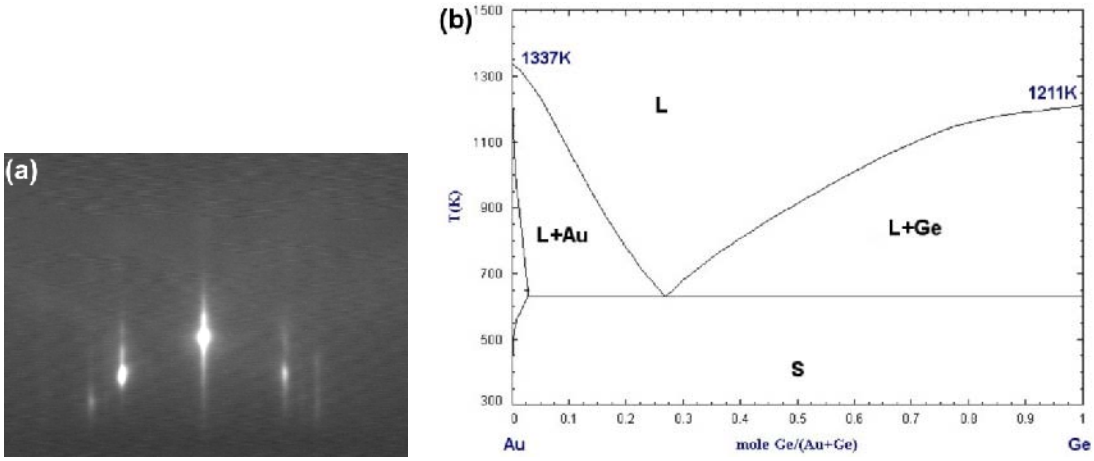

Figure 58 : (a) Cliché RHEED de la surface de Ge(111) juste avant la fin du démouillage, observé selon la direction [1-21]. On remarque une disparition de la surstructure AuGe. (b) Diagramme de phase du système AuGe

Sur le cliché RHEED de la figure 58(a) obtenu après un recuit à 400°C, on observe une disparition des tiges de surstructure AuGe. Après ce recuit à une température légèrement supérieure à l'eutectique (soit 361°C [39] comme on peut le voir sur la figure 58(b)), il ne reste plus que de très faibles traces des raies associées à ces surstructures.

Dans ce travail, on cherchera tout d'abord à corréler la formation de nanofils de Ge avec la taille et la densité des gouttelettes d'or. Pour la même quantité d'or déposée, les tailles et densité de gouttes dépendent de la température et du temps de recuit. L'effet de la température de recuit sur la formation des gouttelettes a été étudié pour des températures

comprises entre 400 et 450°C. La durée du recuit a été conservée rigoureusement égale à 15 minutes.

La série d'images AFM de la figure 59 montre l'évolution des gouttelettes formées après le démouillage à 400°C, 430°C et 450°C. Pour des températures comprises entre 400 et 450°C, nous obtenons des gouttes avec un diamètre moyen variant de 40 à 90nm pour une densité de 12±2µm^{-2} à 7±1µm^{-2}. Il faut noter que pour une température de recuit inférieure à 400°C, le démouillage de la couche d'or n'est pas observé. L'effet de l'augmentation de la température de recuit sur la formation de gouttelettes est similaire à celui observé sur Si. Le diamètre des gouttes augmente lorsque la température de recuit augmente (effet de mûrissement).

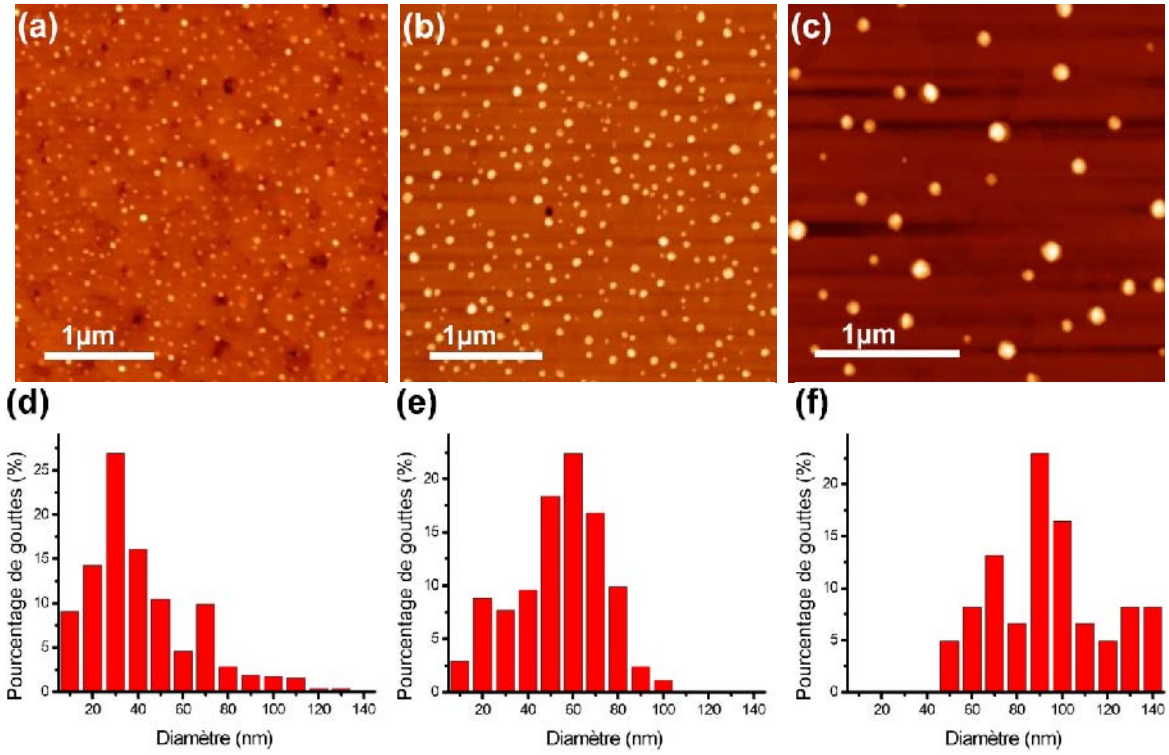

Figure 59 : Images AFM de gouttes AuGe formées après recuit à (a) 400°C, (b) 430°C et (c) 450°C avec (d), (e) et (f) les distributions en diamètres associées

En plus des considérations morphologiques concernant la taille moyenne et la densité des gouttes, il est très important de connaître leur angle de mouillage sur la surface. L'angle de mouillage θ est un paramètre important indiquant l'état d'équilibre des gouttelettes sur la surface. Cet angle est défini sur la figure 60.

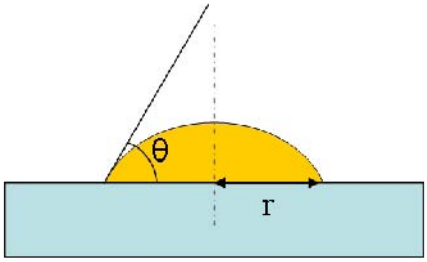

Figure 60 : Schéma indiquant le mouillage d'une goutte d'alliage de diamètre apparent Ø=2r sur la surface de Ge(111) et l'angle de mouillage θ associé

Notons que la forme des gouttes obtenues après le recuit à 400°C est différente de celle observée après recuit à 430 ou 450°C. Après recuit de la couche d'or à 400°C, l'angle de mouillage des gouttelettes formées varie entre 20 et 30° selon leur diamètre. Ces gouttes sont donc assez « plates » et leur hauteur maximale dépasse rarement 15nm. Pour un recuit à 430°C, l'angle de mouillage augmente et est désormais compris entre 35 et 45°. Les gouttes atteignent dans ce cas des hauteurs de 20 à 25nm. Dans le cas d'un recuit à 450°C, les angles de mouillage n'évoluent plus. En revanche, la hauteur maximale des objets et leur diamètre augmentent. L'essentiel de la couche d'or démouille à 430°C. Pour des températures supérieures à 430°C, le processus de mûrissement prédomine.

IV.2.4. Premiers stades de croissance des nanofils de Ge

Les tous premiers stades de croissance des nanofils de Ge ont été étudiés après un recuit à 400°C suivi d'un dépôt de Ge de 2,5nm d'épaisseur (flux de 0,5nm/min) à la même température. Les images MEB des figures 61(a) et 61(b) indiquent alors que la croissance a déjà débuté sous certaines gouttelettes puisque certains objets atteignent des hauteurs de 40nm environ.

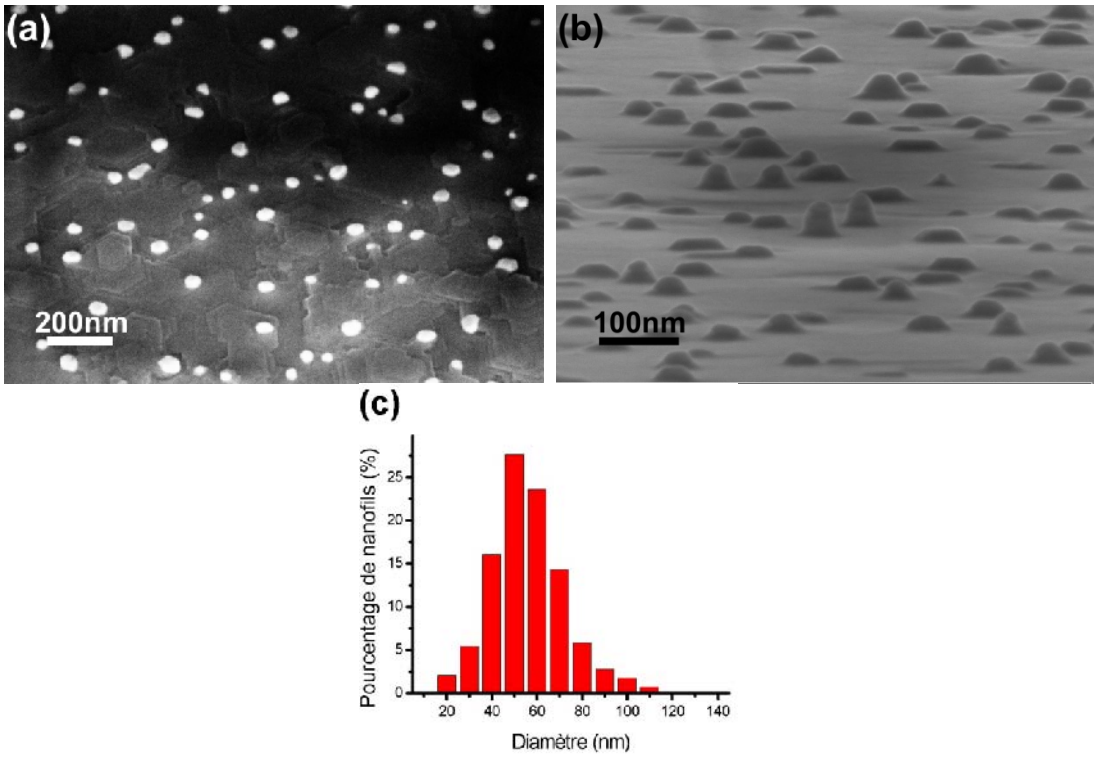

Figure 61 : Images MEB de gouttes obtenues après démouillage à 400°C suivi d'un dépôt de 2,5nm de Ge (a) en vue plane et (b) en vue inclinée avec un angle de 5° par rapport à la surface. (c) Distribution des diamètres de gouttes mesurés

Le diamètre moyen des gouttelettes est proche de 60nm (figure 61(c)) alors qu'il était de 40nm après démouillage à 400°C. De plus, les angles de mouillage relevés (entre 35 et 45°) sont semblables à ceux obtenus après recuit à 430°C. L'augmentation des diamètres et des angles de mouillage peut s'expliquer par deux phénomènes : (i) l'incorporation de Ge dans les gouttes conduit à saturation de la phase liquide et donc à une augmentation de leur diamètre et/ou (ii) la durée nécessaire au dépôt de la quantité de Ge mentionnée (5 minutes) induit un démouillage de la couche d'or plus important. La seconde hypothèse a été vérifiée en prolongeant de 45 minutes (1 heure au total) le recuit de la couche d'or à 400°C. Dans ce cas, le diamètre moyen des gouttelettes est proche de 40nm et leur densité élevée. La situation observée est donc proche de celle obtenue après recuit de 15 minutes à 400°C. On

peut donc attribuer la modification du démouillage observée sur la figure 61 à l'incorporation de Ge dans les gouttes.

IV.2.5. Croissance des nanofils de Ge

La croissance de nanofils de Ge n'a pu être obtenue que dans une plage de température de croissance très réduite. Des observations MEB indiquent la formation de structures du type nanofils pour une température de substrat allant de 375°C (légèrement supérieure à la température eutectique) à 430°C. Aucune croissance de nanofils n'a été observée en dehors de ces limites. La température optimale de formation des nanofils de Ge est de 400°C. A cette température, la gouttelette contient, d'après le diagramme de phase AuGe, environ 31% de Ge (contre environ 28% à l'eutectique).

Les figures 62(a), 62(b), 62(c) et 62(d) présentent la morphologie d'un échantillon de nanofils de Ge élaborés sur Ge(111) à 400°C après démouillage de la couche d'or à 400°C. La figure 62(e) présente la distribution des diamètres observés. A partir de ces images, on peut faire plusieurs remarques sur la morphologie des nanofils et les comportements de croissance.

IV.2.5.1. Directions de croissance

Les nanofils obtenus ne sont pas perpendiculaires à la surface. Les angles mesurés par rapport à la normale au substrat sont de 19,5 et 35° et correspondent respectivement à des directions de croissance <112> et <110>. Si la direction de croissance [111] est la plus fréquemment rapportée dans la littérature [40], les directions <112> et <110> sont aussi parfois évoquées.

Par exemple, Kim et al. synthétisent des nanofils de Ge par une méthode VLS CVD sur différents types de substrats de GaAs [41]. Dans cette étude, la direction de croissance des nanofils de diamètres compris entre environ 50 et 85nm est toujours du type <110> quelle que soit l'orientation du substrat utilisé. Ce comportement semble d'ailleurs assez fréquent pour les nanofils de Ge [26,42]. Kramer et al. obtiennent des orientations <110> pour leurs nanofils de Ge élaborés par MBE [43].

Le rapport entre le diamètre des nanofils et leur direction de croissance a été largement étudié dans le cas des nanofils de Si. Wu et al. du groupe de Lieber observent un comportement similaire pour des nanofils de Si élaborés par CVD. Cette fois, ils observent une dépendance de la direction de croissance avec le diamètre des nanofils : les nanofils de faible diamètre s'orientent selon <110> ou <112> alors que les nanofils de plus fort diamètre restent orientés [111] [44]. Schmidt et al. développent un modèle basé sur une compétition entre l'énergie de surface du nanofil et l'énergie d'interface catalyseur/nanofil pour expliquer cette dépendance avec le diamètre [45]. Selon ce modèle, un diamètre de l'ordre de 20nm serait une valeur critique pour un changement de la direction de croissance des nanofils de Si. Enfin, Irrera et al. observent une dépendance de la vitesse de croissance en fonction de l'orientation des nanofils de Si élaborés par croissance assistée par canon à électrons [46]. Si les nanofils orientés <110> et <112> présentent des vitesses de croissance élevées, leur nucléation ne se produit que tardivement au cours de la croissance.

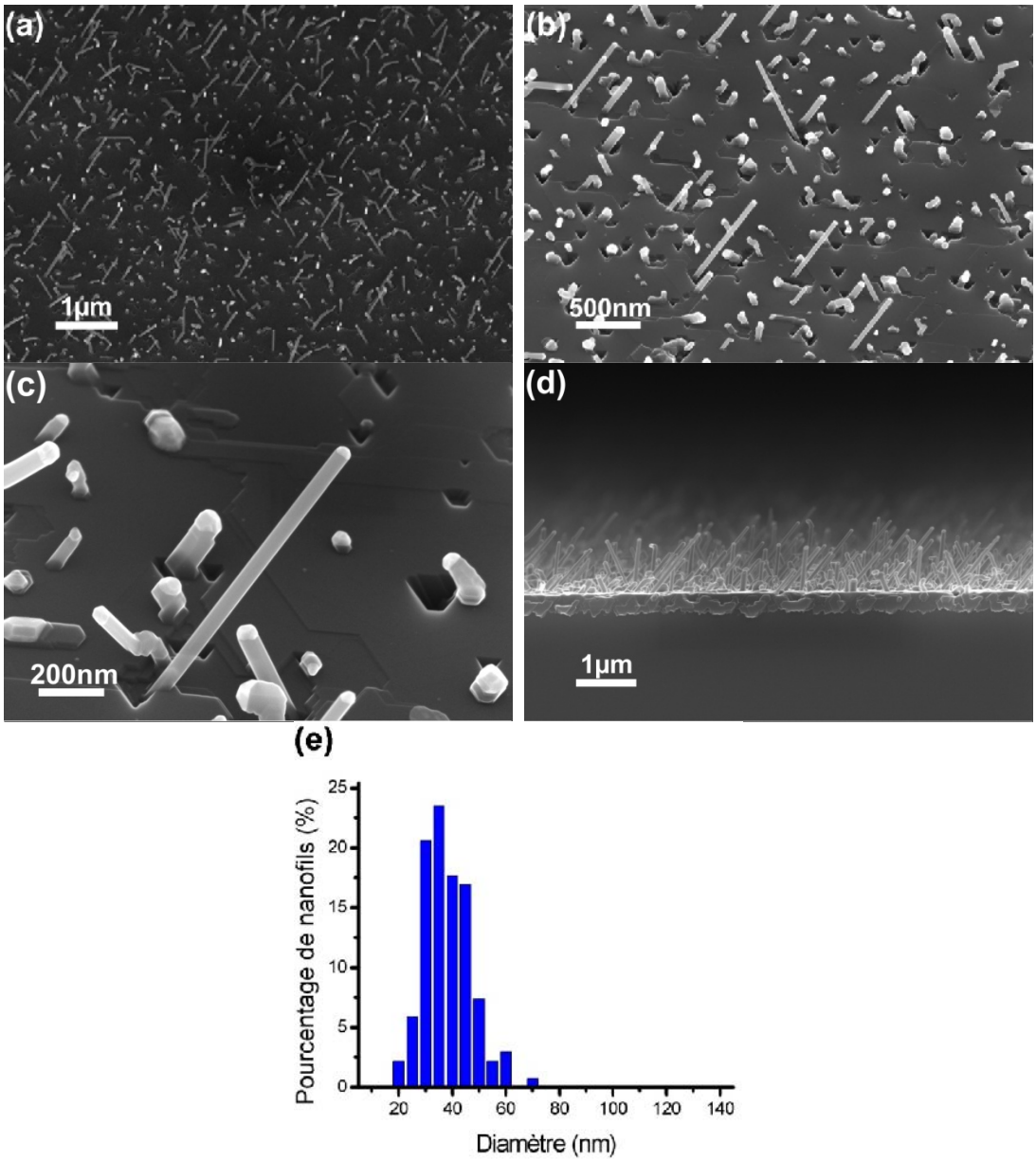

Figure 62 : Images MEB nanofils de Ge après croissance à 400°C. (a), (b) et (c) Vues inclinées à 45° de la surface et (d) vue de l'échantillon sur sa tranche après l'avoir clivé. (e) Statistique des diamètres de nanofils mesurés

Dans notre cas, la direction de croissance est majoritairement du type <110>. Il faut néanmoins prendre des précautions quant à la détermination des directions de croissance à partir d'images MEB car les nanofils peuvent être inclinés dans une direction n'appartenant pas au plan de l'image considérée. Ce point concernant l'orientation des nanofils sera discuté dans la partie traitant de leurs propriétés structurales. Toutefois, on peut estimer la répartition des directions de la manière suivante : environ 45% des nanofils sont orientés <110>, 34% <112>, 18% <111> et 3% selon des directions non identifiées. Il est à noter que les nanofils orientés <111> ne sont pas forcément orthogonaux à la surface.

IV.2.5.2. Diamètre et aspect des nanofils synthétisés

Rappelons que les gouttes ou départs de croissance formés après dépôt d'une faible quantité de Ge présentent un diamètre centré autour de 50-60nm (figure 61(c)). Le diamètre moyen des nanofils se situe plutôt autour de 35nm. Aucun nanofil ne possède un diamètre supérieur à 70nm (figure 62(c)). On peut supposer que les gouttes ou départs de croissance

présentant un diamètre supérieur à 70nm n'induisent pas la croissance ultérieure de nanofils. Si l'on compare maintenant la densité des gouttes formées au départ de la croissance (~12µm^{-2}) avec la densité des nanofils obtenus (~3-4µm^{-2}), on remarque que seulement 25% environ des gouttes AuGe conduisent à la croissance de nanofils.

Les nanofils de diamètre inférieur ou égal à 50nm ont un aspect cylindrique sans facette apparente. Par contre, les nanofils de diamètre supérieur à 60nm présentent systématiquement une section hexagonale avec la formation de facettes ce que l'on peut attribuer à une réduction de l'énergie de surface.

IV.2.5.3. Importance de la cinétique de croissance

La croissance VLS de nanofils de Ge réalisée par MBE est un processus complexe pour lequel la diffusion de surface des adatomes joue un rôle prépondérant [47-48]. Cette diffusion de surface est quantifiée par la longueur de diffusion des adatomes qui est, elle-même, dépendante de la température de substrat et du flux de matière incident.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les nanofils de Ge ne sont obtenus que pour des températures de croissance proches de 400°C. Aussi, pour évaluer l'importance des effets cinétiques sur la croissance de nanofils nous avons élaboré plusieurs échantillons avec des flux différents, tous les autres paramètres étant conservés strictement identiques. La quantité de Ge déposée pour ces croissances a été fixée à 85nm en ajustant la durée de croissance en fonction du flux utilisé. Pour cette série de croissances, les flux ont été calibrés avant chaque synthèse par oscillations RHEED. La figure 63 résume les résultats de cette étude. Sur le graphique présenté, la longueur apparente moyenne des nanofils obtenus et mesurés au MEB a été tracée en fonction du flux utilisé pour la croissance. Sur ce graphique, le flux F est exprimé en nm/min, c'est-à-dire en valeurs correspondant à l'épaisseur déposée en couche bidimensionnelle.

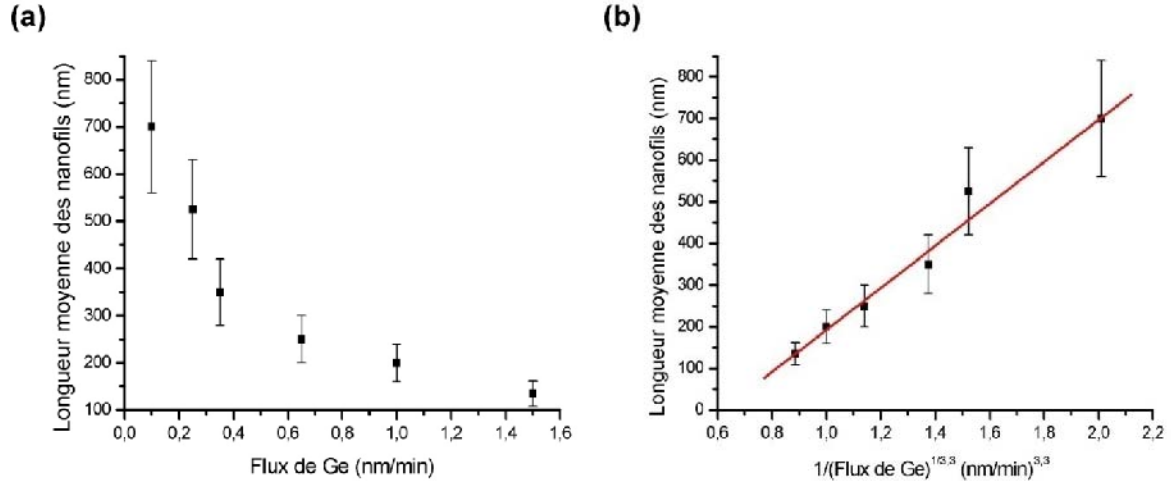

Figure 63 : (a) Evolution de la longueur moyenne des nanofils obtenus après croissance sous différents flux de Ge et (b) fit des valeurs obtenues en $1/F^{\theta}$ avec θ=1/3,3

Sur le graphique de la figure 63(a), on voit que la longueur des nanofils peut être augmentée de manière importante en diminuant le flux utilisé lors du dépôt. Comment expliquer ce phénomène ?

On peut supposer qu'une réduction du flux modifie la longueur de diffusion de surface. En effet, rappelons que la longueur de diffusion des adatomes sur une surface libre L_{diff} dépend du flux de matière F utilisé lors du dépôt :

$$L_{diff} \propto F^{-\theta} \tag{37}$$

Pour cette relation, L_{diff} est exprimé en unités de distance interréticulaire, F en MC/s (d'après [49]). θ est un coefficient variable entre 1/2 et 1/6 selon les conditions de croissance utilisées.

Pour des flux de Ge élevés, la longueur de diffusion est diminuée et la croissance bidimensionnelle prédomine. La croissance des nanofils peut être totalement annihilée pour des flux trop importants. Dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude, aucun nanofil ne peut être observé si le flux de Ge excède une valeur critique de 1,5nm/min (0,25Å/s). Il est probable qu'un comportement similaire puisse aussi se produire avec des nanofils de Si. Irrera et al. n'observent plus la croissance de nanofils de Si lors de l'utilisation de flux de Si élevés [46]. Ils évoquent dans ce cas une croissance bidimensionnelle plus rapide que celle des nanofils.

Pour un faible flux de Ge de 0,1nm/min, la sélectivité donnée par le rapport 3D/2D (rapport de la longueur moyenne des nanofils sur l'épaisseur de Ge déposée) atteint une valeur supérieure à 9.

Pour essayer de quantifier l'effet cinétique intervenant dans la croissance, un fit linéaire de la dépendance de la longueur L_{diff} en fonction de $1/F^{\theta}$ a été réalisé (figure 63(b)). Pour ce fit, différentes valeurs du coefficient θ ont été testées. Le meilleur accord pour décrire le comportement des données expérimentales est obtenu pour θ=1/3,3. Cette valeur est supérieure à la valeur de ¼ fréquemment mesurée pour l'homoépitaxie de Ge sur Ge(111) [50-51]. Cela peut indiquer que la diffusion des adatomes sur la surface libre est favorisée dans le cas de la croissance des nanofils par rapport à la simple croissance de Ge sur Ge. L'existence d'une fine couche d'or sur la surface peut jouer un rôle dans cette augmentation de la longueur de diffusion.

On peut alors imaginer le scénario suivant pour la croissance. Comme proposé par Jensen et al. [52], la matière « active » pour la croissance provient d'une surface entourant le nanofil à sa base. Le rayon de ce disque est égal à la longueur de diffusion des adatomes sur la surface, L_{diff}. En augmentant L_{diff} par la réduction du flux de Ge, la surface de collecte de matière active est accrue. La quantité de matière utile à la croissance des nanofils est alors augmentée et les nanofils sont plus longs. Toutefois, cela n'explique pas la totalité des effets observés.

A bas flux de Ge, la densité de nanofils synthétisés est assez fortement augmentée. Pour un flux de 0,1nm/min, elle peut atteindre une valeur de 6 à 7μm^{-2}. On peut se demander si la densité de gouttes formées était effectivement la même au départ de la croissance. Sur l'échantillon présenté sur la figure 62, la densité d'objets (en considérant : nanofils + gouttes n'ayant pas nucléé = nombre de gouttes initial) est d'environ 11μm^{-2} ce qui est conforme aux observations de la figure 59(a). La densité initiale de gouttelettes d'alliage est donc très reproductible dans notre procédure de préparation.

Dès lors, comment expliquer l'augmentation de la densité de nanofils ? En observant de manière détaillée les images MEB de l'échantillon, on peut calculer un taux de nucléation (rapport entre le nombre de nanofils et le nombre de gouttes initialement présentes). Si ce taux de nucléation est à peine de l'ordre de 1% pour un flux de Ge de 1,5nm/min, il atteint environ 25 à 30% avec un flux variant de 1 à 0,35nm/min et dépasse les 50% avec un flux réduit à 0,1nm/min.

IV.2.6. Propriétés structurales des nanofils de germanium

La figure 64 présente quelques clichés TEM de nanofils de Ge synthétisés à 400°C.

Dans les conditions de croissance utilisées, on peut observer la présence de clusters d'or sur les flancs des nanofils. Ces clusters d'or de quelques nm de diamètre sont parfaitement visibles sur des nanofils de faible diamètre (figure 64(a) ; nanofil de 10nm de diamètre environ). Une couche d'or mouille donc les flancs des nanofils durant leur croissance.

La couche d'oxyde est importante sur les nanofils observés (figures 64(b), 64(c) et 64(d)). La partie oxydée peut facilement atteindre 50% du diamètre. Si la coquille d'oxyde est amorphe, cela n'empêche pas le cœur de rester cristallin (figure 64(d)) Cette épaisseur importante est due à l'instabilité de l'oxyde de Ge [36-37]. Lors de la préparation de l'échantillon pour son observation en microscopie TEM, il est plongé dans différents solvants tels que l'acétone ou l'isopropanol. Cela cause une oxydation profonde du nanofil. La couche d'oxyde GeO_x peut se dissoudre par la suite lors d'un rinçage prolongé à l'eau déionisée.

L'effet de l'oxydation est, par ailleurs, plus prononcé au niveau de l'interface goutte AuGe/nanofil (figures 64(c) et 64(d)). Cette observation peut faire penser à une oxydation catalysée par la présence d'or comme cela a été démontré pour le système AuSi [53]. Dans certains cas, il est possible d'observer des gouttes d'or parfaitement cristallisées (figure 64(e)). La transformée de Fourier associée (figure 64(f)) présente une périodicité et une symétrie semblables à celles d'un cristal de Ge. La cristallisation de la goutte avec une structure proche de celle du Ge est pourtant surprenante puisque la concentration en Ge dans la goutte à température ambiante a été estimée à moins de 4% par EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) [54].

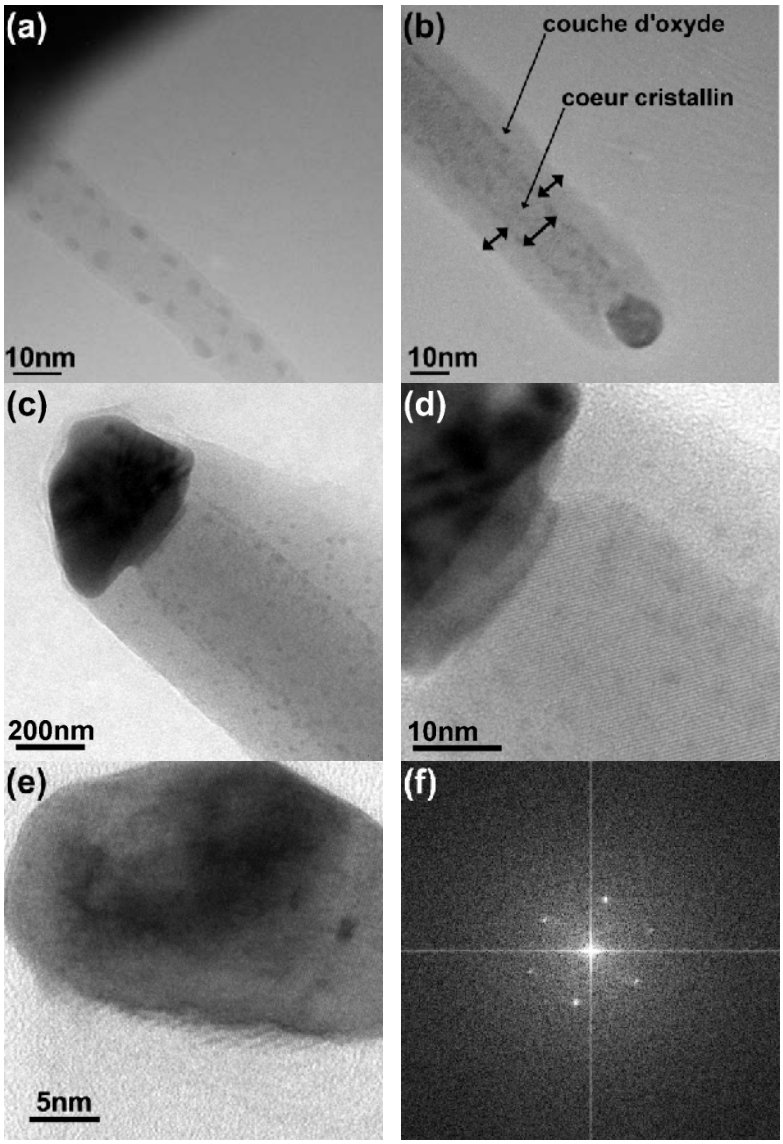

Figure 64 : (a) et (b) Images TEM de nanofils de Ge de faible diamètre (10-20nm) sur lesquels des clusters d'or nanométriques sont aisément discernables. Une forte oxydation de la surface est aussi clairement visible. (c) et (d) Images TEM acquises sur un nanofil de diamètre plus important (environ 65nm) sur lesquelles on discerne bien le cœur de Ge cristallin et l'épaisseur importante de GeO_x en surface. Les nanofils de cet échantillon ont été dispersés sur une grille TEM après sonication dans l'isopropanol pendant 45min et évaporation du solvant à une température de 70°C. (e) et (f) Image TEM et transformée de Fourier associée d'une goutte d'or parfaitement cristallisée

Des images TEM de nanofils de Ge de 30nm et 40nm de diamètre sont présentées sur la figure 65. Sur la vue en faible grandissement de la figure 65(a), on peut clairement distinguer la bille d'or au sommet du nanofil (zone sombre). La structure du nanofil est monocristalline mais on peut observer des lignes apparaissant le long de la longueur du nanofil. Dans cette zone, la structure cristalline apparaît triplée par rapport au cristal de Ge. Il s'agit vraisemblablement d'un effet de Moiré causé par une diffraction par deux cristaux maclés superposés [18]. Cet effet de Moiré est probablement dû à la formation d'un plan de macle le long de la direction de croissance du nanofil.

La figure 65(b) est une image haute résolution obtenue sur le même nanofil. La direction de croissance est indiquée par une flèche blanche et les plans {111} par des fines lignes blanches. Sur cette image, on voit facilement qu'il existe un angle d'environ 19,5° entre la direction de croissance du nanofil et la direction [111] (c'est-à-dire la direction perpendiculaire au plan (111)) la plus proche. Cela permet de déterminer une direction de croissance [-1-12] pour ce nanofil.

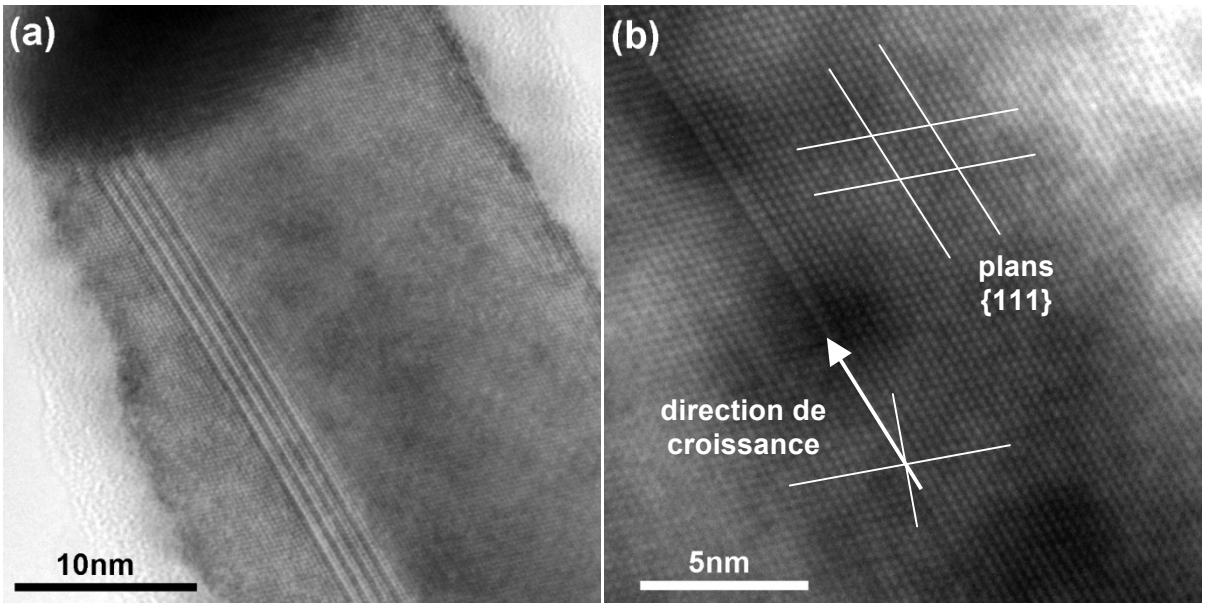

Figure 65 : (a) Image TEM d'un nanofil de Ge de 30nm de diamètre présentant une structure cristalline apparente triplée. (b) Image TEM haute résolution de la structure cristalline dans le nanofil. Pour les deux images, l'axe de zone est [1-10].

IV.3. Conclusion

Après avoir décrit la croissance des nanofils de Si et de Ge par MBE, on peut formuler quelques remarques générales et conclusions concernant ce chapitre.

Le mécanisme gouvernant la croissance des nanofils de Ge et Si par MBE est bien du type VLS. La croissance des nanofils est due à la différence de vitesses de croissance entre la surface sous les gouttes AuGe ou AuSi et la surface libre entre les gouttes. La longueur de diffusion des adatomes est un paramètre clef et dépend principalement de la température de substrat. Dans le mécanisme VLS MBE, la température de croissance est toujours supérieure à celle de l'eutectique. La composition de la goutte ainsi que sa sursaturation sont déterminantes pour la croissance.

La procédure de croissance des nanofils par MBE est très complexe. Elle se décompose en plusieurs étapes : préparation de la surface, dépôt d'or, démouillage pour la formation des gouttes et croissance des nanofils. Etant donné le nombre d'étapes et une certaine dispersion des paramètres pour chacune d'entre elles, la reproductibilité globale d'un échantillon à l'autre est délicate. Par exemple, la moindre variation du diamètre des

gouttes induit une modification du diamètre et de la longueur des nanofils. Ceci est dû au fait que, pour la croissance VLS MBE, la vitesse de croissance dépend du diamètre des nanofils. Ce problème pourrait être résolu en faisant appel à des colloïdes d'or de taille calibrée. Toutefois, l'utilisation de colloïdes dans un environnement UHV peut causer des problèmes de contamination de la chambre de croissance.

Bien que le mécanisme de croissance des nanofils de Ge et de Si soit globalement le même, nous avons mis en évidence certaines différences.

La principale différence entre les deux systèmes relève de la température de croissance. La croissance des nanofils de Si s'effectue à des températures plus importantes que celle des nanofils de Ge. La plage de température permettant la croissance des nanofils de Si est beaucoup plus étendue que pour la croissance des nanofils de Ge. Pour le Ge, un changement de quelques °C de la température de substrat dégrade fortement la production de nanofils. Ceci peut s'expliquer par une sursaturation plus importante dans le cas du Si que dans le cas du Ge. La fabrication des nanofils de Ge est, de ce fait, plus difficile que celle des nanofils de Si. De plus, le taux de nucléation[30] observé dans le cas des nanofils de Ge est beaucoup plus faible que dans le cas des nanofils de Si. Nous attribuons ce phénomène au fait que, pour le Ge, seules des gouttes d'un diamètre de l'ordre de 30 à 50nm donnent lieu à une croissance efficace[31] des nanofils. Une dispersion sur le diamètre des gouttes AuSi a aussi été observée mais, dans ce cas, le taux de nucléation est pratiquement de 100%.

Nous avons mis en évidence le fait que la direction de croissance des nanofils de Ge élaborés sur Ge(111) n'est jamais perpendiculaire au substrat. Pour remédier à ce problème, nous avons cherché à :

(i) augmenter le diamètre des gouttes d'or obtenues par démouillage en augmentant la quantité d'or déposée. Nous avons vu que, dès que la taille des gouttes excède 70nm, la différence de vitesse de croissance entre la surface sous les gouttes et la surface libre devient très faible. Cette faible vitesse de croissance apparente empêche l'élaboration des nanofils de Ge de diamètre élevé ;

(ii) synthétiser des nanofils de Ge sur différentes surfaces (sur Ge(001), Ge(110), Ge(112)). Sur toutes les surfaces de Ge(001), Ge(110) et Ge(112), nous avons observé la croissance de nanofils de diamètres et longueurs proches de ceux obtenus sur Ge(111). Sur la surface de Ge(110) uniquement, nous avons pu observer la croissance de quelques nanofils orientés [110] et donc perpendiculaires à la surface. Ces nanofils orientés [110] étaient cependant minoritaires et la plupart des nanofils synthétisés se sont orientés selon des directions <110> différentes et des directions <112>.

Comme cela a été démontré à plusieurs reprises, les nanofils de Ge de diamètre relativement important ont tendance à s'orienter selon la direction [111] [40] tandis que les nanofils de faible diamètre s'orientent suivant des directions <110> [26,40] et/ou <112> [26]. Plusieurs raisons ont été invoquées pour expliquer ce comportement. Selon Schmidt et al., ce comportement peut s'expliquer par une compétition entre l'énergie de la surface du nanofil et l'énergie d'interface goutte/nanofil [45]. On peut cependant remarquer que, dans certains cas, des nanofils de Ge de faible diamètre s'orientent quand même selon [111] et, inversement, des nanofils de Ge de diamètre supérieur à 80nm s'orientent selon des directions <110> [55]. D'autres paramètres doivent donc être pris en compte pour expliquer toutes les observations rapportées. Par exemple, Kramer et al. ont calculé la variation d'énergie libre d'un agglomérat d'atomes durant sa nucléation sur différentes surfaces en tenant compte de l'influence des phénomènes de sursaturation [43]. Le résultat de ce calcul indique que la nucléation est privilégiée sur {110} pour une faible sursaturation. A faible

[30] rapport entre la densité de nanofils synthétisés et la densité de gouttes présentes avant le départ de la croissance

[31] i.e. que le rapport de vitesse de croissance sous la goutte et entre les gouttes est suffisamment important

sursaturation, le nanofil aura donc tendance à pousser selon une direction <110> alors qu'à forte sursaturation il s'orientera selon <111>.

Il est donc très difficile d'expliquer les directions de croissance observées. On peut même penser qu'une anisotropie dans la diffusion de surface est une des raisons possibles pour la croissance des nanofils de Ge selon des directions particulières. Pour ce qui est de la diffusion anisotrope, on pourrait envisager le masquage de certaines zones de l'échantillon de manière à ouvrir des couloirs de diffusion d'orientations bien définies. Ceci pourrait se faire par lithographie en protégeant les billes d'or, puis par dépôt de SiO_2 et de Ge à haute température (le coefficient de collage de Ge sur SiO_2 à 550-600°C est faible [56]). La diffusion ne serait alors autorisée que selon certaines directions ce qui permettrait d'en étudier l'impact sur la croissance des nanofils.

Dans ce travail de thèse, nous avons mis en évidence l'effet cinétique dans la croissance des nanofils de Ge. Pour ce faire, nous avons élaborés plusieurs échantillons en changeant le flux de matière incident. En diminuant progressivement le flux tout en conservant la même quantité de matière déposée, nous avons montré que la longueur apparente des nanofils peut être considérablement augmentée. Nous avons attribué ce phénomène à une augmentation de la longueur de diffusion des adatomes. Il serait intéressant de réaliser une étude similaire pour la synthèse de nanofils de Si.

Un des problèmes rencontrés pour la fabrication des nanofils (aussi bien pour les nanofils de Si que de Ge) est la présence de défauts cristallins (macles) dans leur volume. L'existence de ces défauts peut compromettre l'utilisation de nanofils au sein de dispositifs. Il est urgent de trouver des solutions à ce problème. Dans le chapitre suivant (chapitre V), nous décrirons une façon très originale d'éliminer les macles dans les nanofils de Si en faisant appel à un codépôt de Si et de Mn.

Finalement, une perspective très importante en vue de l'exploitation des propriétés physiques des nanofils consiste à maîtriser leur dopage. Le dopage peut se présenter sous plusieurs aspects : dopage classique par des éléments III ou V pour des applications électroniques (jonctions pn, transistors …), dopage par des terres rares pour des applications optiques ou optroniques ou encore dopage par des métaux de transition porteurs d'un moment magnétique pour des applications en spintronique. Ce dernier type de dopage par l'emploi d'atomes de manganèse fait l'objet des chapitres suivants (chapitres VI et VII).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

[1] Duke, C. B., Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds, *Chemical Reviews,* 1996*, 96*, 1237-1260
[2] Schülli, T. U., Daudin, R., Renaud, G., Vaysset, A., Geaymond, O., Pasturel, A., Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets, *Nature,* 2010*, 464*, 1174-1177
[3] Hoshino, T., Kumamoto, K., Ishimaru, T., Ohdomari, I., Evidence for the leading role of the stacking-fault triangle in the Si(111) (1×1) (7×7) phase transition, *Phys. Rev. B*, *51* (1995), p 14594
[4] Kato, T., Takajyo, T., Tochihara, H., Shimada, W., Effect of Steps on Structural Phase Transitions of Si(111) 7×7 Surfaces, *Japanese Journal of Applied Physics,* 2000*, 39*, 4307-4310
[5] Ino, S., Some new techniques in RHEED application to surface structure studies, *Japanese J. Appl. Phys., 16* (1977) 891-908
[6] Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, S., Takahashi, M., *Surf. Sci*., 1985, *164*, 367.
[7] Bengu, E., Plass, R., Marks, L. D., Ichihashi, T., Ajayan, P. M., Iijima, S., Imaging the Dimers in Si(111)-(7x7), *Phys. Rev. Lett.,* 1996*, 77*, 4226-4228
[8] Okamoto, H., Massalski, T. B., The Au-Si (Gold-Silicon) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams,* 1983*, 4*, 190-198
[9] Hannon, J. B., Kodambaka, S., Ross, F. M., Tromp, R. M., The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires, *Nature,* 2006*, 440*, 69-71
[10] Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, vol. 2, part 1. Leipzig, Allemagne, 1896
[11] Ostwald, W., Z., *Phys. Chem., 34,* (1900) 495
[12] Wakayama, Y., Tanaka, S., Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale, *Surface Science,* 1999*, 420*, 190-199
[13] Waghorne, R. M., Rivlin, V. G., Williams, G. I., Structure of liquid alloys of the Au-Si and Au-Ge systems, *Journal of Physics F: Metal Physics,* 1976*, 2*, 147-156
[14] Shpyrko, O. G., Streitel, R., Balagurusamy, V. S. K., Grigoriev, A. Y., Deutsch, M., Ocko, B. M., Meron, M., Lin, B., Pershan, P. S., Surface Crystallization in a Liquid AuSi Alloy, *Science,* 2006*, 313*, 77-80
[15] Zakharov, Werner, Sokolov & Gösele, Growth of Si whiskers by MBE: Mechanism and peculiarities, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,* 2007*, 37*, 148-152
[16] Ross, F. M., Tersoff, J., Reuter, M. C., Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires, *Physical Review Letters,* 2005*, 95*, 146104
[17] Wiethoff, C., Ross, F. M., Copel, M., Horn-von Hoegen, M., Meyer zu Heringdorf, F., Au Stabilization and Coverage of Sawtooth Facets on Si Nanowires Grown by Vapor Liquid Solid Epitaxy, *Nano Letters,* 2008*, 8*, 3065-3068
[18] Cayron, C., Den Hertog, M., Latu-Romain, L., Mouchet, C., Secouard, C., Rouvière, J., Rouvière, E., Simonato, J., Odd electron diffraction patterns in silicon nanowires and silicon thin films explained by microtwins and nanotwins, *Journal of Applied Crystallography,* 2009*, 42*, 242-252
[19] Korgel, B. A., Twins cause kinks, *Nature Materials,* 2006*, 5*, 521
[20] Takeuchi, S., Suzuki, K., Stacking Fault Energies of Tetrahedrally Coordinated Crystals, *physica status solidi (a),* 1999*, 171*, 99-103
[21] Davidson, F. M., Lee, D. C., Fanfair, D. D., Korgel, B. A., Lamellar Twinning in Semiconductor Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C,* 2007*, 111*, 2929-2935
[22] Rouvière, J. L., Den Hertog, M., communications privées, à paraître dans *Nano Letters*
[23] Li, Q., Gong, X., Wang, C., Wang, J., Ip, K., Hark, S., Size-Dependent Periodically Twinned ZnSe Nanowires, *Advanced Materials,* 2004, *16*, 1436-1440
[24] Mikkelsen, A., Skold, N., Ouattara, L., Borgstrom, M., Andersen, J. N., Samuelson, L., Seifert, W., Lundgren, E., Direct imaging of the atomic structure inside a nanowire by scanning tunnelling microscopy, *Nature Materials,* 2004*, 3*, 519-523

[25] Johansson, J., Karlsonn, L. S., Svensson, C. P. T., Martensson, T., Wacaser, B. A., Deppert, K., Samuelson, L., Seifert, W., Structural properties of <111> B-oriented III–V nanowires, *Nature Materials,* 2006*, 5*, 574-580
[26] Hanrath, T., Korgel, B., Crystallography and Surface Faceting of Germanium Nanowires, *Small,* 2005*, 1*, 717-721
[27] Tang, Q., Liu, X., Kamins, T. I., Solomon, G. S., Harris, J. S., Twinning in $TiSi_2$-island catalyzed Si nanowires grown by gas-source molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters,* 2002, *81*, 2451-2453
[28] Wang, N., Tang, Y., Zhang, Y., Yu, D., Lee, C., Bello, I., Lee, S., Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation, *Chemical Physics Letters,* 1998, *283*, 368-372
[29] Nimmatoori, P., Zhang, Q., Dickey, E. C., Redwing, J. M., Suppression of the vapor–liquid–solid growth of silicon nanowires by antimony addition, *Nanotechnology,* 2009*, 20*, 025607
[30] den Hertog, M. I., Rouvière, J. L., Dhalluin, F., Gentile, P., Ferret, P., Ternon, C., Baron, T., Gold Catalyzed Silicon Nanowires: Defects in the Wires and Gold on the Wires, *Springer Proceedings Physics, Microscopy of semiconducting materials 2007,* 2008*, 120*, 217-220
[31] Conesa-Boj, S., Zardo, I., EstradeÌ, S., Wei, L., Jean Alet, P., Roca i Cabarrocas, P., Morante, J. R., Peirol, F., Foncuberta i Morral, A., Arbiol, J., Defect Formation in Ga-Catalyzed Silicon Nanowires, *Crystal Growth & Design,* 2010, *10*, 1534-1543
[32] Arbiol, J., Kalache, B., Roca i Cabarrocas, P., Morante, J. R., Foncuberta i Morral, A., Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour solid mechanism, *Nanotechnology,* 2007, *18*, 305606
[33] Arbiol, J., Foncuberta i Morral, A., Estradé, S., Peiró, F., Kalache, B., i Cabarrocas, P. R., Morante, J. R., Influence of the (111) twinning on the formation of diamond cubic/diamond hexagonal heterostructures in Cu-catalyzed Si nanowires, *Journal of Applied Physics,* 2008*, 104*, 064312
[34] Akhtar, S., Usami, K., Tsuchiya, Y., Mizuta, H., Oda, S., Size-Dependent Structural Characterization of Silicon Nanowires, *Jpn. J. Appl. Phys.,* 2007*, 47*, 5053-5056
[35] Kodambaka, S., Tersoff, J., Reuter, M. C., Ross, F. M., Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature, *Science,* 2007*, 316*, 729-732
[36] Molle, A., Bhuiyan, M. N. K., Tallarida, G., Fanciulli, M., Formation and stability of germanium oxide induced by atomic oxygen exposure, *Materials Science in Semiconductor Processing,* 2006*, 9*, 673 - 678
[37] Prabhakaran, K., Ogino, T., Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an UPS and XPS study, *Surface Science,* 1995*, 325*, 263-271
[38] Hanrath, T., Korgel, B. A., Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires, *Journal of the American Chemical Society,* 2004*, 126*, 15466-15472
[39] Okamoto, H., Massalski, T. B., The Au−Ge (Gold-Germanium) system, *Journal of Phase Equilibria*, *Volume 5*, *Number 6*, 601-610
[40] McIntyre, P. C., Adhikari, H., Goldthorpe, I. A., Hu, S., Leu, P. W., Marshall, A. F., Chidsey, C. E. D., Group IV semiconductor nanowire arrays: epitaxy in different contexts, *Semiconductor Science and Technology,* 2010*, 25*, 024016
[41] Kim, Y., Song, M. S., Kim, Y. D., Jung, J. H., Epitaxial Germanium Nanowires on GaAs Grown by Chemical Vapor Deposition, *Journal of the Koreran Physical Society,* 2007, *51*, 120-124
[42] Hanrath, T., Korgel, B., Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society,* 2002*, 124*, 1424-1429
[43] Kramer, A., Albrecht, M., Boeck, T., Remmele, T., Schramm, P., Fornari, R. Self-assembled and ordered growth of silicon and germanium nanowires, *Superlattices and Microstructures,* 2009*, 46*, 277 - 285
[44] Wu, Y., Cui, Y., Huynh, L., Barrelet, C., Bell, D., Lieber, C., Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2004, 4, 433-436
[45] Schmidt, V., Senz, S., Gösele, U., Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires, *Nano Letters,* 2005*, 5*, 931-935

[46] Irrera, A., Pecora, E. F., Priolo, F., Control of growth mechanisms and orientation in epitaxial Si nanowires grown by electron beam evaporation, *Nanotechnology,* 2009*, 20*, 135601
[47] Dubrovskii, V. G., Cirlin, G. E., Soshnikov, I. P., Tonkikh, A. A., Sibirev, N. V., Samsonenko, Y. B., Ustinov, V. M., Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics),* 2005, 71, 205325
[48] Dubrovskii, V., Sibirev, N., Suris, R., Cirlin, G., Harmand, J., Ustinov, V., Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires: Vapor pressure versus high vacuum deposition, *Surface Science,* 2007*, 601*, 4395-4401
[49] Villain, J., Pimpinelli, A., Physique de la croissance cristalline, *Eyrolles,* 1994
[50] Miguel, J., Sanchez, A., Cebollada, A., Gallego, J., Ferron, J., Ferrer, S., The surface morphology of a growing crystal studied by thermal energy atom scattering (TEAS), *Surface science,* 1987, *189/190*, 1062
[51] Irisawa, T., Arima, Y., Kuroda, T., Periodic changes in the structure of a surface growing under MBE conditions, *Journal of crystal growth,* 1990, *90*, 491
[52] Jensen, L. E., Björk, M. T., Jeppesen, S., Persson, A. I., Ohlsson, B. J., Samuelson, L., Role of Surface Diffusion in Chemical Beam Epitaxy of InAs, Nanowires, *Nano Letters,* 2004, *4*, 1961-1964
[53] Sivakov, V A, Scholz, R, Syrowatka, F, Falk, F, Gösele, U and Christiansen, S H, Silicon nanowire oxidation: the influence of sidewall structure and gold distribution, *Nanotechnology*, 2009, *20*, 405607
[54] Sutter, E., Sutter, P., Phase Diagram of Nanoscale Alloy Particles Used for Vapor Liquid Solid Growth of Semiconductor Nanowires *Nano Letters,* 2008*, 8*, 411-414
[55] Kim, Y., Song, M. S., Kim, Y. D., Jung, J. H., Epitaxial Germanium Nanowires on GaAs Grown by Chemical Vapor Deposition, *Journal of the Koreran Physical Society,* 2007*, 51*, 120-124
[56] Derivaz, M., Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures de Germanium à travers une fine couche diélectrique sur Si(001), *thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble,* France, 2003

Chapitre V

EFFET DU MANGANESE SUR LA CROISSANCE DES NANOFILS DE GERMANIUM ET DE SILICIUM

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'effet d'un dépôt de Mn pendant la croissance des nanofils de Ge et de Si. Nous nous concentrerons uniquement sur les aspects morphologiques et structuraux. Dans un premier temps, nous ferons une revue bibliographique sur le sujet pour présenter l'intérêt et les difficultés rencontrées pour l'élaboration de nanofils de Ge et de Si dopés au Mn.

V.1. Bibliographie

Les publications évoquant l'incorporation d'impuretés magnétiques et de Mn en particulier dans des nanofils semiconducteurs d'éléments IV sont peu nombreuses. Cela vaut en particulier pour le Si ce qui se justifie par un intérêt théorique moindre. En effet, le Si dopé Mn a tendance à former des siliciures de stœchiométrie MnSi ou $MnSi_{1,7}$ [1] présentant des faibles températures de Curie [2-3]. La situation est différente dans le cas du Ge pour lequel le nombre de publications a fortement augmenté depuis 5-6 ans. Nous verrons que cela est en partie lié au développement de nouvelles techniques de croissance.

L'approche « naturelle » pour étudier l'incorporation d'atomes de Mn dans des nanofils consiste à tenter de les doper durant la croissance. Il est alors surprenant de ne trouver aucun document mentionnant la croissance de ce type de structures par des méthodes classiques telles que la CVD ou la MBE. Les seules publications discutant l'incorporation de Mn au cours d'une croissance par voie physique recourent à une technique proche de la croissance assistée par oxyde.

Cho et al. dopent leur nanofils de Ge avec du Mn, du Fe et du Co [4]. Pour cela, la procédure est la suivante. Une couche de 5nm d'or est déposée sur un substrat de Si. L'évaporation de poudres de Ge d'une part, et de $MnCl_2$, $FeCl_2$ ou $CoCl_2$ d'autre part est réalisée sous flux d'Ar tandis que le substrat est porté à une température de 800°C. Une modification de la température d'évaporation des différents matériaux permet de modifier les concentrations en élément métallique de 0 à environ 40%. Comme résultat de croissance, des nanofils monocristallins orientés [111] et catalysés par la présence de clusters d'Au sont obtenus. Le moment magnétique par ion manganèse est maximal pour une concentration proche de 10%. Le diamètre moyen des nanofils est alors de 60nm et les longueurs de l'ordre de 20µm. Une couche de GeO_x d'une épaisseur de 5nm est observée à la surface du nanofil. La cristallinité des nanofils est très bonne comme on peut l'observer sur la figure 66(a). La figure 66(b) indique que le Mn se répartit de manière homogène dans le nanofil. De plus, la diffraction de rayons X ne laisse pas apparaître de trace de clusters métalliques du type Ge_3Mn_5 ou Ge_8Mn_{11}. La formation de ce type de clusters pourrait être attendue pour ces températures de croissance et des concentrations en élément magnétique aussi importantes. Des analyses en spectroscopie d'absorption ou X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) et en dichroïsme magnétique circulaire de rayons X ou X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) indiquent la présence d'ions manganèse en substitution du Ge.

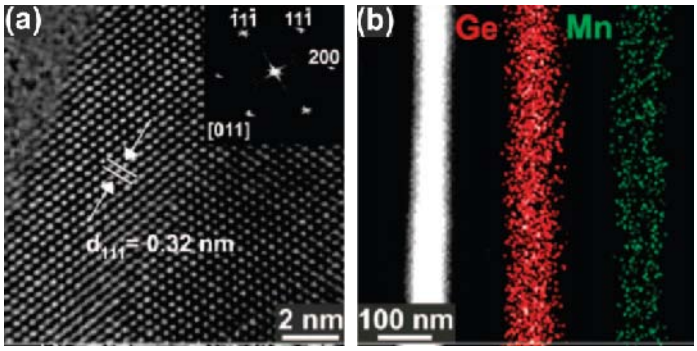

Figure 66 : (a) Structure cristalline d'un nanofil de composition $Ge_{0,9}Mn_{0,1}$ obtenu par évaporation de poudres de Ge et de $MnCl_2$. On peut remarquer une distance interatomique de 3,2Å proche de celle entre deux plans (111) dans le Ge (3,27Å). (b) Cartographie des éléments présents dans un nanofil obtenue par analyse dispersive en énergie ou Energy Dispersive X-ray spectrometry (EDX)

Grossi et al. utilisent la même technique pour obtenir la croissance de nanofils de Ge dopés au Mn [5]. Cette fois, les poudres de Ge et Mn sont mélangées (50% de Mn en masse ce qui correspond 58% atomique) avant évaporation. La croissance est effectuée sous flux d'Ar à une pression de 2,6Torr et une température de croissance de 500°C. Ces conditions permettent la formation de nanofils de diamètre moyen égal à 40nm et présentant une faible dispersion. Les nanofils sont, là encore, monocristallins et présentent une coquille d'oxyde en surface. Il est observé que l'épaisseur de la couche d'oxyde est significativement plus importante en présence de Mn [6]. Les nanofils sont, cette fois, orientés <001>, probablement du fait de la croissance sur SiO_2. La concentration en Mn dans les nanofils est estimée à 8% par analyses EDX.

Une approche un peu différente est utilisée par Seong et al. [7]. Tout d'abord, l'épaisseur d'or déposée sur le substrat de Si est réduite à 2nm. Si le Mn est obtenu par évaporation de poudre $MnCl_2$, le Ge est fourni cette fois par réaction du gaz tétrachlorogermane ($GeCl_4$) sur les nanoparticules d'or. La réaction de croissance est effectuée à 600°C sous flux d'Ar et de H_2. Les diamètres de nanofils sont alors compris entre 50 et 100nm pour des longueurs de l'ordre de 10µm. Les nanofils sont monocristallins et orientés selon des directions <110> bien que le même type de croissance sur Ge(111) conduise à des nanofils orientés [111] [8]. La concentration en Mn mesurée en EDX est estimée à 1,5%. En combinant des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X « X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy « (XANES)[32] et « X-ray absorption spectroscopy » (XAS), les auteurs arrivent à la conclusion que le Mn se positionne majoritairement en sites substitutionnels.

Dans une note publiée en 2004, Huang évoque la fabrication de nanofils de Ge dopés Mn par la technique SFLS (voir chapitre I) à partir de diphényle germane dit DPG ($(C_6H_5)_2H_2Ge$), de Mn et de nanoparticules d'or introduites dans de l'hexane supercritique [9]. La réaction de ce mélange à une température de 385°C et une pression de 1200psi (soit 83bar) permet l'obtention de nanofils de diamètre moyen proche de 20nm et présentant des longueurs de l'ordre de 10µm. Des analyses EDX ne montrent cependant pas de concentration en Mn significative dans les nanofils. Une compétition durant la décomposition des précurseurs de Ge et Mn lors de leur dissolution dans le catalyseur d'or est avancée pour expliquer le phénomène.

Le groupe de Kazakova travaille depuis plusieurs années sur le dopage de nanofils de Ge au Mn. Durant leurs tous premiers travaux, la croissance des nanofils a été effectuée sans apport d'or. La croissance des nanofils est effectuée dans des membranes d'alumine nanoporeuse présentant des pores de 35 et 60nm de diamètre pour une longueur de 60µm

[32] forme du signal d'absorption de rayons X autour du seuil K du Mn proche de 6,5keV

[10-11]. Le fluide supercritique est dans ce cas le CO_2. Les précurseurs sont le DPG pour le Ge et le décacarbonyle de dimanganèse (DDM, $Mn_2(CO)_{10}$) pour le Mn. La réaction de croissance a lieu à une température de 500°C et une pression de 37,5MPa. Les nanofils obtenus sont polycristallins, sont orientés aléatoirement et présentent des concentrations en Mn comprises entre 1 et 5% selon le rapport DDM/DPG utilisé. La répartition en Mn n'est pas homogène puisque sa concentration est plus importante au niveau de l'interface nanofil/membrane. L'analyse du signal d'absorption de rayons X autour du seuil K du Mn obtenu par Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) et XANES indique que les premiers voisins des atomes de Ge et de Mn sont des atomes d'oxygène. Aucune trace de clusters du type Ge_3Mn_5 ou Ge_8Mn_{11} n'est observée. Ces nanofils sont ferromagnétiques à 300K. Bien que les nanofils produits possèdent des propriétés magnétiques prometteuses, un fort désordre est observé au niveau de leur structure cristalline.

Pour remédier à ce problème, des nanoparticules d'or sont déposées au fond des pores de diamètre nominal 100nm [12-13]. La température de croissance est réduite à 450°C et la pression à 6,9MPa. Les nanofils obtenus possèdent des diamètres compris entre 30 et 180nm. Ils sont monocristallins et la concentration en Mn est comprise entre 0,5 et 1%. Aucun cluster de Ge_3Mn_5 ou Ge_8Mn_{11} n'est observé. Des analyses EXAFS montrent que le Mn se place en site substitutionnel dans la matrice de Ge.

Remarquons aussi l'existence de certains travaux originaux démontrant la formation de nanofils de Ge et de Si dopés Mn dans le plan d'une surface de Ge(001) ou de Si(111).

Berbezier et al. ont observé la croissance de nanofils de Ge guidée par la présence de Mn [14]. Cette croissance est obtenue sur Ge(001) par dépôt d'un film de $Ge_{1-x}Mn_x$ ($3,3 \leq x \leq 4,2\%$) de 40nm à une température de 350°C par épitaxie par jets moléculaires. Les nanofils formés ont un diamètre de 50nm pour une longueur de 2µm environ est sont guidés par des nanoparticules riches en Mn ($27 \leq [Mn] \leq 40\%$ ce qui peut correspondre à une composition Ge_8Mn_{11}). Les nanofils contiennent moins de 3% de Mn (résolution limite EDX évoquée). Leur section est rectangulaire et leur structure cristalline n'est pas cohérente avec celle de la matrice de Ge. Le problème est que ces nanofils ne sont pas libérés de la matrice de Ge puisqu'ils s'étendent dans le plan de la couche déposée.

Wang et Zou ont quant à eux observé la formation spontanée de nanofils $MnSi_{1,7}$ dans le plan d'une surface Si(111)-(7x7) [15]. Le Mn est déposé par MBE sur la surface de Si portée à une température comprise entre 400 et 700°C. Bien qu'aucun dépôt de Si ne soit effectué, des nanofils sont formés et s'orientent selon des directions <110>. Leur diamètre est compris entre 12 et 20nm et leur longueur peut atteindre 2µm pour un traitement thermique à 530°C. Les nanofils ne sont cependant pas isolés du substrat de Si.

Cette étude bibliographique n'est pas exhaustive mais elle montre un intérêt croissant pour les nanofils de Ge dopés au Mn. Pour des raisons encore incomprises, le Mn semble s'incorporer de façon substitutionnelle dans les nanofils sans former de précipité. De plus les propriétés magnétiques rapportées sont remarquables. C'est la raison principale pour laquelle nous avons décidé d'étudier l'effet de l'ajout de Mn durant la croissance de nanofils de Ge et de Si par croissance VLS MBE.

V.2. Effet du manganèse sur la croissance des nanofils de germanium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'effet d'un dépôt de Mn durant la croissance des nanofils de Ge. Dans un premier temps, la procédure mise au point au chapitre IV pour la croissance de nanofils de Ge sera utilisée en ajoutant un flux de Mn durant la phase de croissance. Ensuite, nos efforts de recherche de conditions de dépôt permettant la croissance de nanofils de Ge dopés au Mn par codépôt seront présentés et quelques hypothèses permettant d'expliquer les comportements observés seront discutées.

V.2.1. Diagramme de phase AuMn

Afin de prévoir la formation de composés à partir des éléments Au, Ge et Mn, il faudrait disposer du diagramme de phase ternaire associé. Ici, nous allons nous contenter du diagramme de phase AuMn présenté sur la figure 67 en complément de celui associé au système AuGe présenté sur la figure 58(c) du chapitre IV. Le diagramme de phase du système AuMn est complexe. Il fait apparaître l'existence de composés définis (comme $AuMn_2$ par exemple) et la formation d'une phase liquide à haute température (au-delà de 950°C).

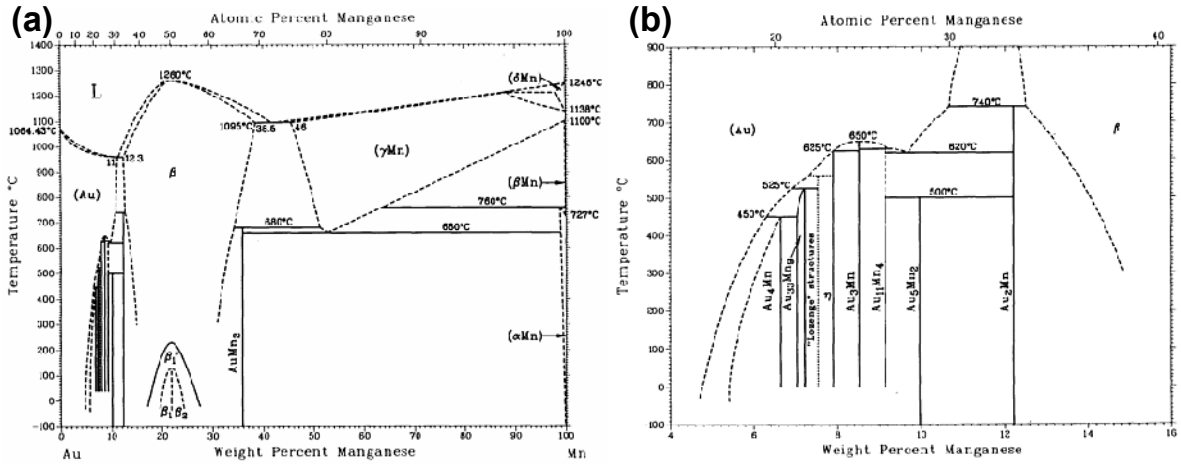

Figure 67 : (a) Diagramme de phase du système AuMn et (b) agrandissement de la région de concentration atomique en Mn proche de 25%. D'après [16]

D'après le diagramme de phase AuMn de la figure 67, on peut dire que :

- pour des faibles concentrations atomiques en Mn, le comportement de l'alliage AuMn devrait être celui d'une solution solide d'or. En revanche, pour des concentrations atomiques en Mn atteignant environ 20%, des composés AuMn stables peuvent se former ;
- un alliage liquide AuMn peut se former à des températures supérieures à 950°C. Les composés AuMn risquent donc d'être solides à la température de croissance des nanofils de Ge (~400°C, voir chapitre IV). Cette solidification éventuelle n'est pas rédhibitoire pour la croissance des nanofils puisqu'il est possible qu'un mécanisme VSS permette leur synthèse (voir chapitre II) ;
- comme une sursaturation en Ge (environ 20%) est attendue durant la formation des nanofils, la concentration en Ge n'est pas négligeable. Aussi, le comportement d'un alliage ternaire AuGeMn peut fortement différer de celui de l'alliage binaire AuMn.

V.2.2. Croissance des nanofils de germanium en présence de manganèse

V.2.2.1. Procédure de croissance décrite au chapitre IV

Nous allons en premier lieu nous concentrer sur une procédure incluant le démouillage de la couche d'or suivi d'un dépôt de GeMn à 400°C. Ces conditions de croissance sont les mêmes que celles présentées au chapitre IV pour la croissance des nanofils de Ge. Le démouillage est effectué à 400°C et est suivi d'un dépôt de 2,5nm de Ge à 400°C. Ensuite, un codépôt de 0,1nm/min de Ge et de Mn est utilisé. La concentration en Mn est fixée à 1,1% et 120nm de GeMn (en négligeant le Mn) sont déposés.

Durant le dépôt, on observe une modification rapide du cliché RHEED indiquant une forte rugosification de la surface de l'échantillon. On voit alors apparaître une image RHEED caractéristique d'une surface tridimensionnelle, signe de la formation d'objets sur la surface. On ne voit pas apparaître de macle contrairement au cas de la croissance des nanofils de Ge sans Mn. Les images de la figure 68 présentent les résultats de cette croissance.

La surface de Ge(111) (figures 68(a) et 68(b)) est relativement plane. Aucun nanofil n'est observé mais on remarque la présence de gouttes de diamètres compris entre 50 et 150nm. Ces gouttelettes apparaissent avec des contrastes variables. Certaines sont peu contrastées par rapport au Ge et ne donnent que très peu de signal en sélectionnant les électrons rétrodiffusés durant l'acquisition d'images MEB. Il semble donc qu'elles soient relativement pauvres en or. Les autres présentent un fort contraste en imagerie en électrons secondaires ou rétrodiffusés. Il s'agit de gouttelettes riches en or. Ces gouttes riches en or donnent lieu à la croissance de pyramides à base triangulaire alors que les gouttes faiblement contrastées présentent toujours une élévation très faible par rapport à la surface libre.

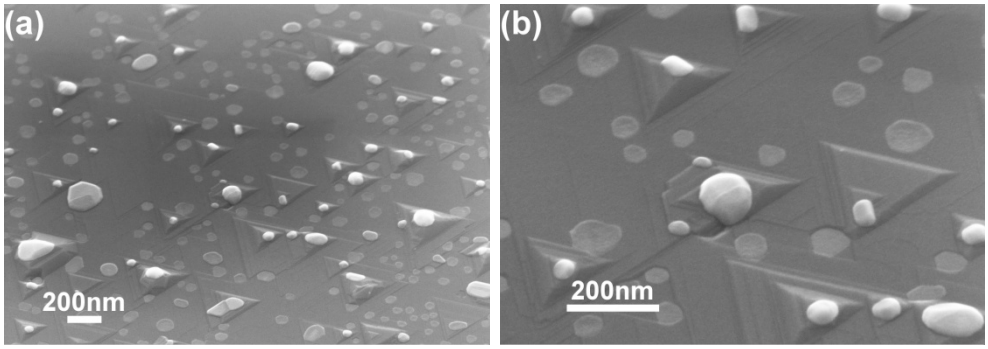

Figure 68 : Images MEB obtenues après démouillage de la couche d'or à 400°C et dépôt de 120nm de GeMn à 1,1%Mn à 400°C sur Ge(111). (a) Image faible grandissement et (b) image fort grandissement montrant la croissance d'îlots pyramidaux sous certaines billes d'or

Les conditions d'élaboration présentées ici ne sont pas favorables à la croissance de nanofils. Il faut donc modifier les différents paramètres. La première possibilité consiste en une diminution de la concentration en Mn durant la croissance. En effet, il est possible que la quantité de Mn utilisée soit trop importante et rende les gouttelettes inutiles pour la croissance de nanofils.

V.2.2.2. Diminution de la concentration en Mn

Des essais de croissance dans des conditions identiques mais en réduisant le flux de Mn ont donc été menés. La concentration en Mn est alors estimée à environ 0,3%. Un dépôt de GeMn de 120nm (en négligeant le Mn) est effectué.

Durant le dépôt, on observe encore l'apparition de points dans les tiges de diffraction. Cette fois, un cliché RHEED semblable à celui obtenu durant la croissance des nanofils de Ge seuls est observé. Seules des différences minimes sont perceptibles : les doubles points sont assez peu intenses et un léger voile diffus est apparent au niveau des tiges de diffraction. Les images de la figure 69 présentent les résultats de cette croissance.

La surface de Ge(111) (figures 69(a) et 69(b)) est, là encore, plutôt plane. On remarque la présence de gouttes de diamètres compris entre 20 et 150nm. De la même manière que pour l'échantillon précédent, les gouttes de fort diamètre apparaissent contrastées et donnent lieu à la croissance d'îlots triangulaires. Au sommet de certains îlots, on peut trouver des départs de croissance de nanofils avec des diamètres de 50nm environ. Leur longueur est faible, de l'ordre de 150nm. Ces petits nanofils sont toutefois rares. Il est aussi possible d'observer quelques structures allongées dans le plan de la surface.

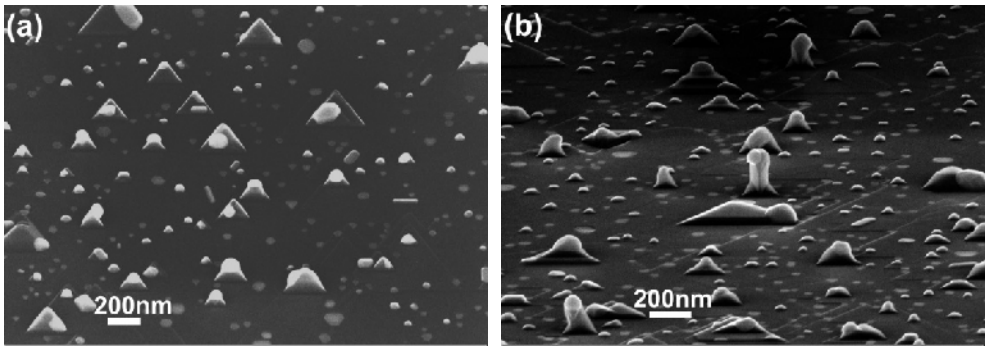

Figure 69 : Images MEB obtenues après démouillage de la couche d'or à 400°C et dépôt de 120nm de GeMn à 0,3%Mn à 400°C sur Ge(111). Images acquises avec un angle de (a) 45° par rapport à la surface et (b) 15° par rapport à la surface

La réduction de la concentration en Mn apparaît donc plus favorable pour la synthèse de nanofils mais le résultat reste toutefois largement insatisfaisant. Par ailleurs, le diamètre des gouttelettes observées semble lié à la présence de Mn quelle qu'en soit la quantité.

V.2.2.3. Augmentation de la température de croissance

Pour observer l'effet d'une augmentation de la température sur les comportements de croissance, le dépôt de 90nm de GeMn à 1,1% de Mn a été effectué à 500°C. Les résultats de cette croissance sont présentés sur la figure 70.

Sur l'image de la figure 70, on observe la formation de gouttes dont le diamètre est désormais compris entre 100 et 300nm à cause d'un effet de coalescence plus important. Aucun nanofil ne peut être observé.

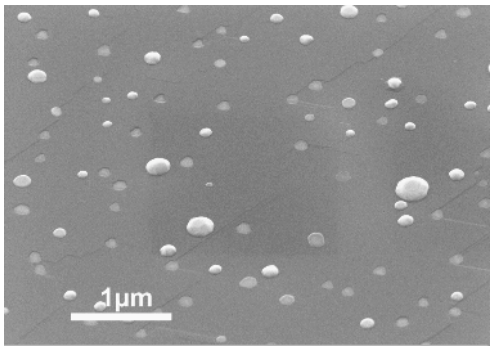

Figure 70 : Image MEB d'un échantillon obtenu après dépôt de 90nm de GeMn à 1,1%Mn à 500°C sur Ge(111)

Dans les conditions d'élaboration présentées, la croissance des nanofils de Ge est très fortement affectée par un apport de Mn. Pour tenter de comprendre l'origine du problème, on peut s'attacher à l'observation des premiers stades de croissance.

V.2.2.4. Etude des premiers stades de croissance

Deux essais de croissance ont été menés en effectuant le recuit de la couche d'or à la température T_R pendant 15 minutes puis le codépôt de 30nm de Ge et de Mn à 400°C. Le rapport des flux utilisés permet d'estimer la concentration en Mn à environ 0,7%.

Pour le premier essai, la température T_R a été fixée à 400°C. Avant le dépôt de GeMn, on s'attend à un diamètre moyen $Ø_1$ de 40nm pour les gouttelettes d'alliage AuGe et une densité de l'ordre de 12µm^{-2} (voir paragraphe IV.2.4 du chapitre IV). Sur la surface de l'échantillon, on trouve une forte densité de gouttes de diamètres compris entre 10 et 50nm comme on peut le constater sur la figure 71(a). En réalité, les objets observés ressemblent

souvent à des disques plutôt qu'à des gouttelettes. Il semble donc que le démouillage ne soit pas correctement effectué.

Pour cette raison, nous avons fait un second essai, en fixant la température T_R à 450°C. Avant le dépôt de GeMn, on s'attend à un diamètre moyen $Ø_2$ de l'ordre de 90nm pour les gouttelettes AuGe et une densité supérieure à 20µm^{-2} (voir paragraphe IV.2.4 du chapitre IV). Sur l'échantillon, on observe des gouttes de diamètres compris entre 10 et 40nm (figure 71(b)). On remarque aussi la présence de structures allongées de faibles dimensions.

Les diamètres de gouttes obtenues sont donc systématiquement plus faibles que pour le démouillage d'une couche d'or seule. La diminution des diamètres mentionnée peut être attribuée au fait que la couche d'or n'a pas complètement démouillé pour l'échantillon ayant subi le recuit à 400°C.

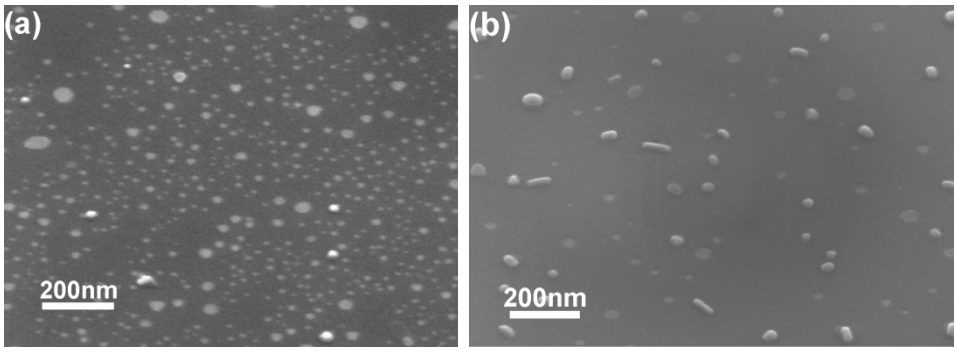

Figure 71 : Image MEB des premiers stades de croissance sous flux de Ge et de Mn à 400°C après recuit de la couche d'or à (a) 400°C et (b) 450°C

On peut supposer que l'utilisation d'un flux de Mn pendant le démouillage de la couche d'or modifie l'état d'équilibre des gouttes AuGe. En conséquence, leur diamètre est réduit et leur densité augmentée.

Il est possible que cette réduction des diamètres puisse être une des raisons expliquant les difficultés pour la croissance des nanofils. On peut penser qu'une augmentation de la quantité d'or combinée à une augmentation de la température de croissance pourrait conduire à une augmentation du diamètre des gouttelettes, ce qui permettrait de contourner le problème rencontré.

V.2.2.5. Tentative d'augmentation du diamètre des gouttelettes

L'épaisseur d'or déposée a été doublée par rapport aux essais précédents. Cette couche d'or a tout d'abord été recuite à 400°C puis exposée à un dépôt de 120nm de GeMn à 0,4% de Mn effectué à 450°C. Les résultats de cette croissance sont présentés sur la figure 72.

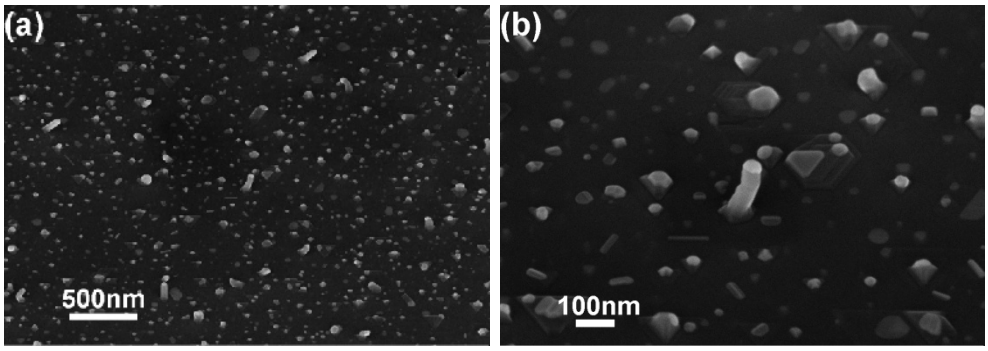

Figure 72 : Images MEB d'un échantillon obtenu après dépôt de 120nm de GeMn à 0,4%Mn à 450°C sur une couche d'or de 2nm démouillée à 400°C

Sur la surface de l'échantillon, on retrouve une forte densité d'objets. On observe aussi la formation de nanofils avec une densité inférieure à 1µm^{-2}. Le diamètre des nanofils est compris entre 35 et 50nm et leur longueur est de l'ordre de 200nm. La sélectivité de la croissance est très faible.

Si quelques nanofils sont tout de même formés, cette approche ne semble pas intéressante pour la synthèse efficace de nanofils de Ge dopés au Mn. L'augmentation de la quantité d'or conduit à une augmentation de la densité d'objets sur la surface plutôt qu'à une augmentation du diamètre des gouttelettes.

V.2.2.6. Croissance initiée par un dépôt de germanium seul

Des observations précédentes, nous pouvons conclure que la présence de Mn au départ de la croissance perturbe la nucléation des nanofils. Il semble donc intéressant d'initier la croissance des nanofils de Ge seul avant d'engager le codépôt de Ge et de Mn.

La croissance de nanofils de Ge seul à 400°C a donc été effectuée avant le codépôt de Ge et Mn. Pour cela, une épaisseur de Ge de 30nm est déposée de manière à former des nanofils de Ge. Le cliché RHEED semble alors indiquer la croissance des nanofils (cliché indiquant une surface rugueuse avec l'existence de macles). Ensuite, 90nm de GeMn à 0,7% de Mn sont déposés. A la fin de la croissance, l'image RHEED montre toujours la présence de macles. Les figures 73(a) et 73(b) présentent le résultat de cette croissance. Sur l'échantillon, on observe des pyramides au sommet desquelles on peut trouver des gouttes de diamètre proches de 50nm. Autour de ces pyramides, on remarque la présence de trous sur la surface. Les diamètres de ces trous sont compris entre 30 et 50nm. On peut imaginer que la croissance est bloquée par la présence de gouttes AuGeMn.

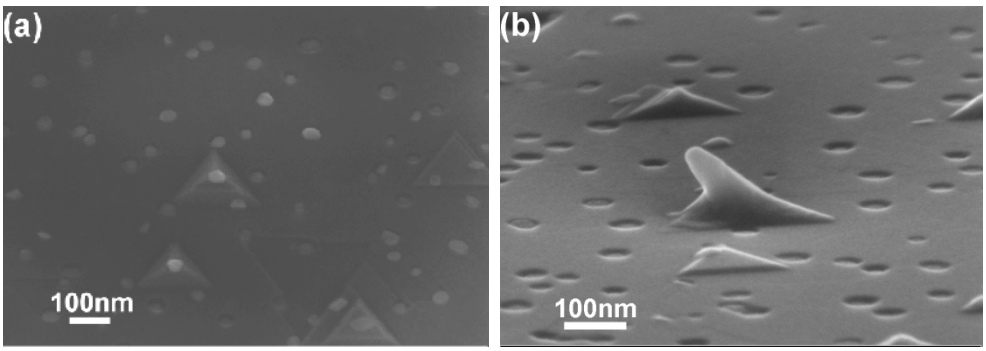

Figure 73 : (a) et (b) Images MEB de l'échantillon obtenu après dépôt de 30nm de Ge suivi de 90nm de GeMn à 0,7%Mn à 400°C. (a) Vue inclinée à 45° de la surface et (b) vue inclinée à 15° de la surface.

Le dépôt de Mn dégrade le processus de croissance et la formation initiale de nanofils de Ge ne résout pas le problème rencontré.

Un dépôt de Mn pendant la croissance des nanofils en vue de son incorporation est problématique dans les conditions de dépôt présentées.

V.2.2.7. Croissance sur Ge(001)

Des essais de croissance à 400°C ont été effectués sur des substrats de Ge(001)[33]. La procédure de dépôt d'or et de démouillage a été conservée identique à celle utilisée au paragraphe V.2.2.1.

[33] Il est aussi possible d'observer la croissance de nanofils de Ge sur des substrats Ge(001) comme expliqué en conclusion du chapitre IV

Après le dépôt de 120nm de GeMn avec une concentration en Mn de 1,1%, la surface de Ge(001) présente une rugosité et une structuration de surface importantes (figures 74(a) et 74(b)). On retrouve sur cette surface la présence de gouttes de diamètres compris entre 50 et 100nm. La distribution en tailles est donc moins importante que sur Ge(111). Quelques départs de croissance de nanofils sont aussi observés. Leur diamètre est de l'ordre de 35-50nm et leur longueur apparente de 150nm. Ces départs de croissance sont malgré tout très rares.

Après le dépôt de 120nm de GeMn avec une concentration en Mn réduite à 0,3%, la surface de Ge(001) est largement différente de celle obtenue avec une concentration en Mn plus importante (figures 74(c) et 74(d)). On observe sur celle-ci la présence de gouttes de diamètre compris entre 10 et environ 100nm. Plus important, on retrouve la présence de nanofils de diamètres relativement élevés (90-100nm) et de longueurs atteignant 500nm. La densité de ces nanofils est cependant inférieure à 1µm^{-2} et leur aspect est très perturbé.

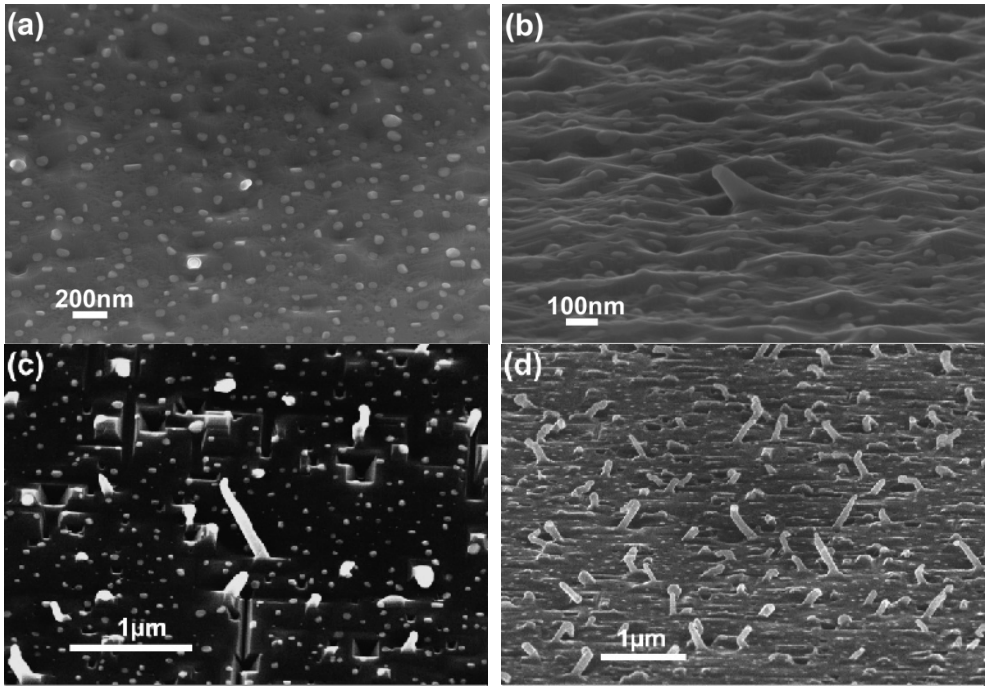

Figure 74 : Images MEB obtenues après dépôt de 120nm de GeMn à 400°C sur Ge(001) avec, (a) et (b) 1,1% de Mn, et (c) et (d) 0,3% de Mn. Les images présentées sur les figures 74(b) et 74(d) ont été acquises avec un angle de 15° par rapport à la surface

Des essais de croissance à 500°C ont aussi été menés sur Ge(001) (figure 75). Dans ces conditions, la surface est rugueuse avec des gouttes de diamètre de l'ordre de 100nm. Aucun nanofil ne peut être observé et l'augmentation de la température de croissance ne permet pas la synthèse de nanofils.

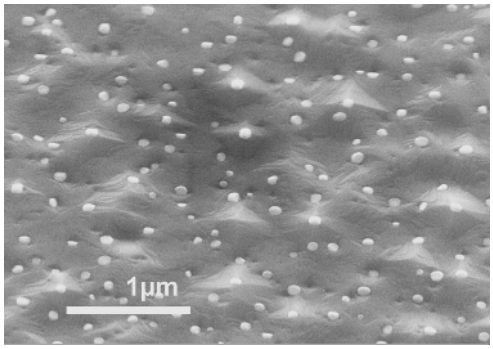

Figure 75 : Image MEB d'un échantillon obtenu après dépôt de 90nm de GeMn à 1,1%Mn à 500°C sur Ge(001)

Signalons que nous avons aussi étudié la formation des gouttes par dépôt d'or et de Mn à température ambiante et recuit à des températures comprises entre 400 et 500°C. Une tendance à la diminution des diamètres d'équilibre des gouttelettes a été confirmée. Le dépôt de Ge seul ou le codépôt de Ge et de Mn sur des gouttes ainsi formées n'a pas donné lieu à la formation de nanofils.

Nous avons aussi tenté d'élaborer des nanofils à partir de gouttes de Mn pur. Bien que des gouttes aient pu être formées, nous n'avons pas réussi à faire pousser des nanofils de GeMn.

V.2.3. Conclusion sur la croissance de nanofils de germanium en présence de manganèse

L'incorporation de Mn par codépôt durant la croissance des nanofils de Ge n'a pas été possible avec les conditions d'élaboration présentées dans ce chapitre. Il est à ce stade très difficile de donner une explication complète pour les problèmes rencontrés.

Le premier phénomène que nous avons mis en évidence est la modification du diamètre d'équilibre des gouttelettes. La présence de Mn semble, même en faible quantité, provoquer la séparation des billes AuGe en gouttelettes de faible diamètre et de forte densité.

On peut tout de même mentionner que, dans certaines conditions (très faible quantité de Mn, augmentation de la quantité d'or et de la température), il est possible d'observer la croissance de nanofils en faible densité. Le dopage des nanofils de Ge au Mn par croissance VLS MBE n'est donc pas impossible mais la croissance est très instable et la longueur des quelques nanofils observés est très faible par rapport à celle des nanofils synthétisés dans les mêmes conditions sans Mn.

L'approche consistant à effectuer la croissance de nanofils de Ge dopés au Mn semble donc compromise. Il est possible que l'utilisation d'un autre métal pour initier la croissance puisse satisfaire les conditions nécessaires à celle-ci. Sinon, il faut envisager d'autres approches pour cela.

Un dépôt de Mn à la surface des nanofils suivi d'un recuit conduisant à son incorporation (épitaxie en phase solide) en est une. Toutefois, des essais d'incorporation du Mn par cette méthode ont conduit à la formation de clusters métalliques de GeMn et à l'apparition d'une structure désordonnée à la surface des nanofils (non présenté ici). L'implantation ionique en est une autre. Cette approche sera discutée dans le chapitre VI.

V.3. Effet du manganèse sur la croissance des nanofils de silicium

Etant donné l'effet prononcé de la présence de Mn sur la croissance des nanofils de Ge, on peut se demander quel sera son impact sur la croissance des nanofils de Si. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à l'effet d'un dépôt de Mn durant la croissance des nanofils de Si. La croissance sera d'abord effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre IV en ajoutant un flux de Mn. Ensuite, les paramètres de croissance seront ajustés pour obtenir des nanofils de diamètre homogène. Enfin, la structure des nanofils formés et l'évolution de leur morphologie en fonction des conditions de dépôt seront discutées.

V.3.1. Croissance de nanofils de silicium en présence de manganèse

La procédure de croissance des nanofils de Si a été décrite au chapitre IV. Ici, la procédure de croissance consiste en une première étape de recuit de la couche d'or de 2nm à 570°C (proche de la température utilisée pour la croissance des nanofils de Si sans Mn)

pendant 15 minutes suivie du dépôt de 200nm de Si dopé Mn (flux de Si ~1,2nm/min) à 570°C. Le flux de Mn a été ajusté de manière à obtenir une concentration de 0,15% de Mn en volume[34].

La figure 76(a) présente une observation RHEED effectuée durant cette croissance et les images des figures 76(b) à 76(e) sont des clichés MEB de cet échantillon.

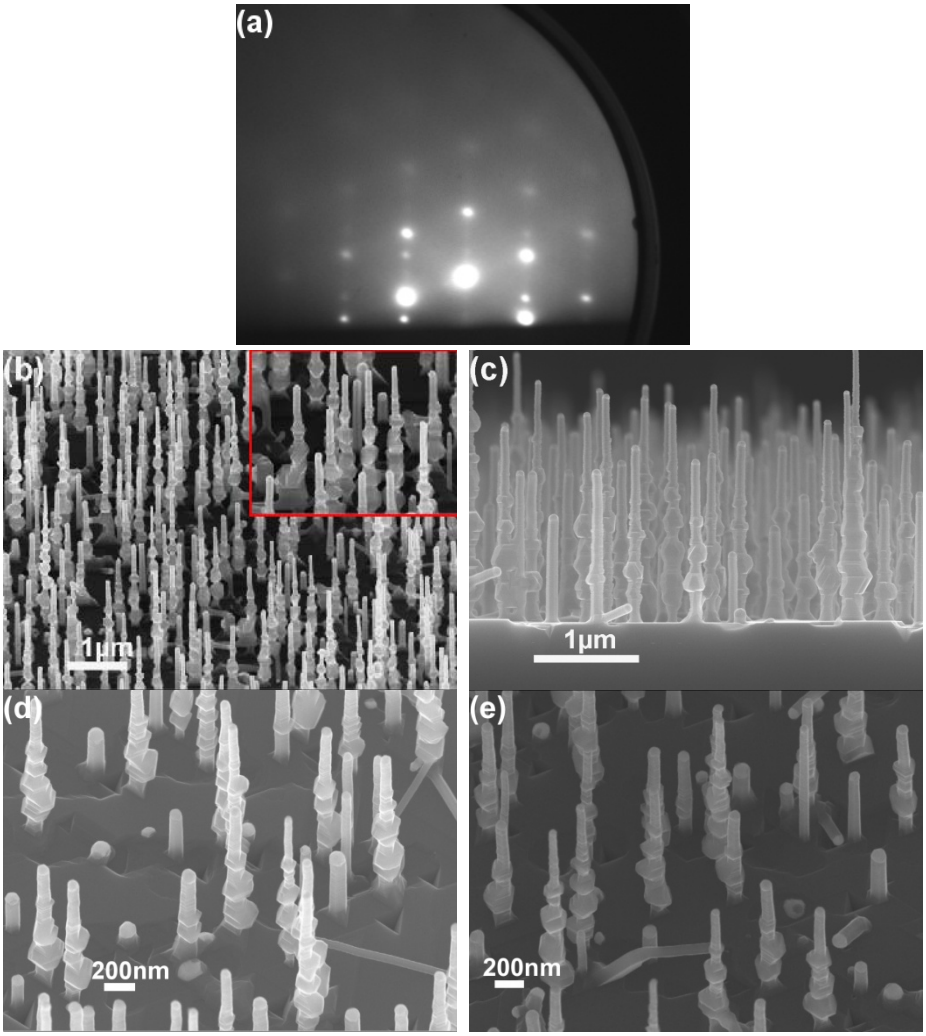

Figure 76 : (a) Cliché RHEED et (b) à (f) images MEB de nanofils de Si formés en présence de Mn à 570°C. L'image de la figure 76(b) a été acquise avec un angle de 45° par rapport à la surface alors que l'image de la figure 76(c) est une vue de l'échantillon sur sa tranche. Les images des figures 76(d) et 76(e) ont été acquises avec un angle de 45° selon deux directions d'observation à 180° l'une de l'autre

Dès le départ de la croissance, on observe un dédoublement des taches de diffraction du Si. Au cours de la croissance, leur intensité augmente (figure 76(a)). La formation de nanofils maclés est donc probable.

En observant cet échantillon au MEB, on remarque la présence de nanofils majoritairement orientés [111] avec une densité de 3,4µm^{-2} (figure 76(b)). Ces nanofils ont une longueur moyenne de 1,7µm (figure 76(c)). La vitesse de croissance des nanofils est donc environ 10 fois plus élevée que celle de la couche bidimensionnelle.

Le diamètre des nanofils n'est cependant pas homogène sur toute leur longueur. Sur l'insert de la figure 76(b) et sur la figure 76(c), cet aspect est clairement visible. Si à la base des nanofils ainsi qu'à leur sommet le diamètre est de l'ordre de 60-80nm, on peut observer

[34] Concentration déterminée par calibration RBS

des variations d'épaisseur le long de l'axe de croissance. Le diamètre peut alors atteindre des valeurs de 280-300nm par endroits.

Pour comparaison, les nanofils élaborés à 550°C sans flux de Mn présentent un diamètre moyen proche de 110nm et une densité de 1,6µm^{-2} (figure 51(b) du chapitre IV). De plus, leur diamètre est parfaitement uniforme.

A partir de ces observations, on peut émettre quelques hypothèses :

- le diamètre des nanofils (proche de leur sommet) formés en présence de Mn apparaît réduit par rapport aux résultats de croissance de nanofils de Si sans Mn. On peut supposer que cette réduction de diamètre est liée à un effet du Mn du même type que celui observé pour le système AuGeMn. L'apport de Mn réduirait alors le diamètre d'équilibre des gouttes AuSi ;
- la morphologie des nanofils fait penser à la formation de nanofils de Si élaborés à basse température. Les images des figures 76(d) et 76(e) montrent l'existence d'un effet d'ombrage important expliquant l'asymétrie des nanofils formés. Il semble donc que la longueur de diffusion des adatomes soit réduite du fait de la présence de Mn. Dès lors, il est probable qu'une augmentation de la température de croissance permette la synthèse de nanofils de diamètre plus homogène.

Par la suite, nous allons présenter dans un premier temps l'effet d'une augmentation de la température de croissance sur la morphologie des nanofils. Ensuite, nous verrons l'effet de la présence de Mn sur le démouillage de la couche d'or.

Pour évaluer l'importance de la température de croissance, deux échantillons ont été élaborés avec des températures de croissance de 610°C et 630°C. La procédure de croissance pour ces essais est la suivante :

(i) une première étape de recuit de la couche d'or seule à 550°C pendant 15 minutes. Cette étape est suivie de

(ii) la montée de la température de substrat à 570°C en simultané avec l'apport de Si et de Mn. Les flux de Si et de Mn sont les mêmes que pour l'échantillon précédent élaboré à 570°C. Le recuit sous flux de Si et de Mn est effectué pendant 10 minutes. Ensuite, nous procédons à

(iii) la stabilisation de la température de substrat à la valeur choisie pour la croissance (phase de synthèse).

Pour les croissances décrites ci-après, environ 200nm de Si dopé Mn sont déposés.

V.3.2. Effet de la température de croissance de nanofils de silicium en présence de manganèse

L'effet de la température de croissance des nanofils a été examiné en étudiant les résultats de croissances à 610°C et à 630°C.

Les résultats de l'étude de la croissance à 610°C sont présentés sur la figure 77. Sur la figure 77(a), on voit le cliché RHEED observé durant la croissance des nanofils à 610°C. Les images MEB des figures 77(b) et 77(c) montrent les nanofils formés à cette température.

Sur le cliché RHEED de l'échantillon élaboré à 610°C, on n'observe pas de dédoublement des taches de diffraction (figure 77(a)). Cela montre que le cristal en cours de croissance ne contient pas de macle (ou en tous cas beaucoup moins que lors de croissance à 570°C).

Les nanofils obtenus présentent une densité de l'ordre de 2,5µm^{-2} et un diamètre moyen de 109nm (figures 77(b) et 77(c)).

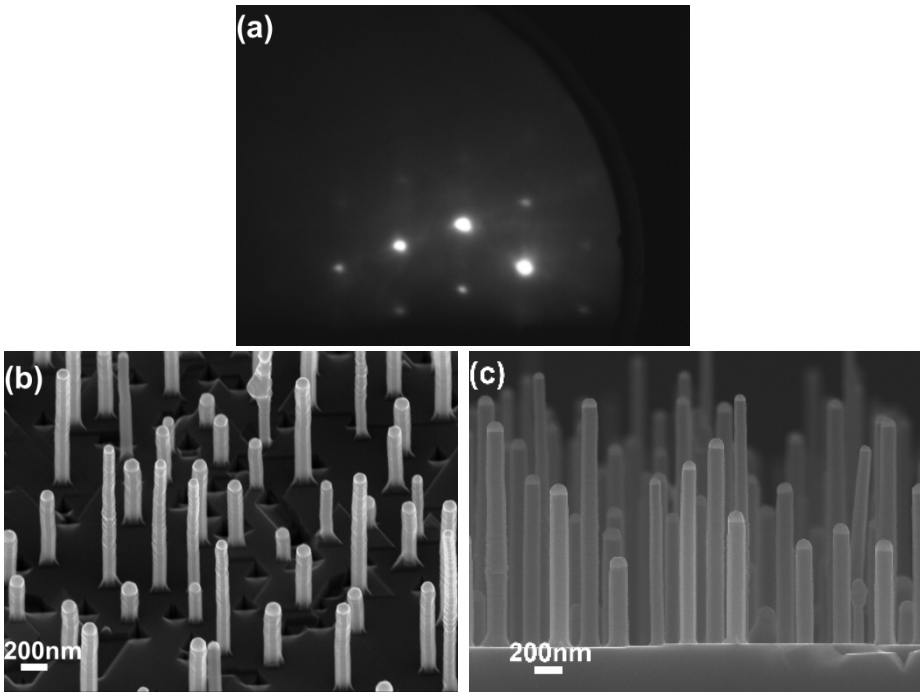

Figure 77 : (a) Cliché RHEED et (b) et (c) images MEB de nanofils de Si formés en présence de Mn à 610°C. L'image (b) a été acquise avec un angle de 45° par rapport à la surface. L'image (c) est une vue de l'échantillon sur sa tranche après l'avoir clivé

La figure 78(a) présente le cliché RHEED observé durant la croissance des nanofils à 630°C. Les images MEB des figures 78(b) et 78(c) montrent les nanofils formés à 630°C.

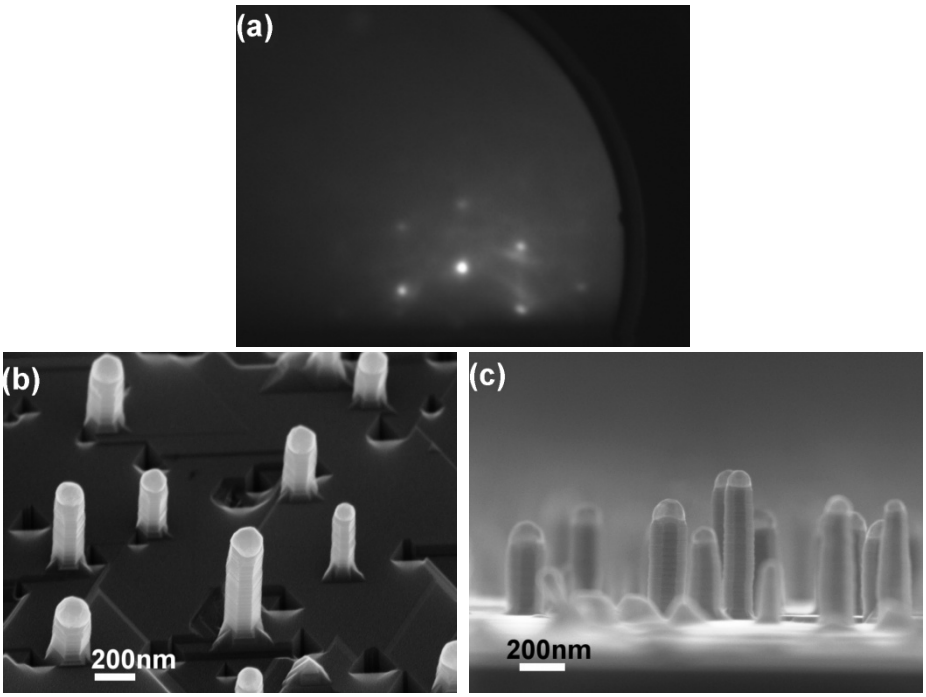

Figure 78 : (a) Cliché RHEED et (b) et (c) images MEB de nanofils de Si formés en présence de Mn à 630°C. L'image (b) a été acquise avec un angle de 45° par rapport à la surface. L'image (c) est une vue de l'échantillon sur sa tranche après l'avoir clivé

Une augmentation de la température de croissance à 630°C ne modifie pas la structure cristalline de façon significative comme l'indique le cliché RHEED de la figure 78(a). L'apparition de macle est toujours évitée.

Le diamètre moyen mesuré est de 158nm et la densité de 1,5µm^{-2} (figures 78(b) et 78(c)). La vitesse de croissance des nanofils est fortement réduite (figure 78(c)). Leur longueur moyenne est alors de 520nm. La vitesse de croissance des nanofils est seulement 2,5 fois plus importante que celle de la couche bidimensionnelle.

Sur les figures 79(a) et 79(b) nous présentons une distribution des diamètres mesurés sur des nanofils élaborés à 610°C (figure 79(a)) et à 630°C (figure 79(b)). Les deux distributions sont unimodales et la dispersion sur le diamètre des nanofils est relativement faible. Sur la figure 79(c), nous présentons une étude statistique du rapport longueur/diamètre pour les nanofils élaborés à 610°C et à 630°C. Pour les deux séries de données mesurées sur les deux échantillons, le meilleur accord pour la reproduction des résultats expérimentaux est obtenu pour un fit des données en 1/R². Cette évolution en 1/R² ne s'accorde pas avec le comportement le plus fréquemment rapporté pour la croissance de nanofils par MBE en 1/R [17-20]. Toutefois, il correspond bien aux prévisions du modèle de Dubrovskii et al. [21] dans le cadre d'une croissance durant laquelle la longueur de diffusion des adatomes est importante[35].

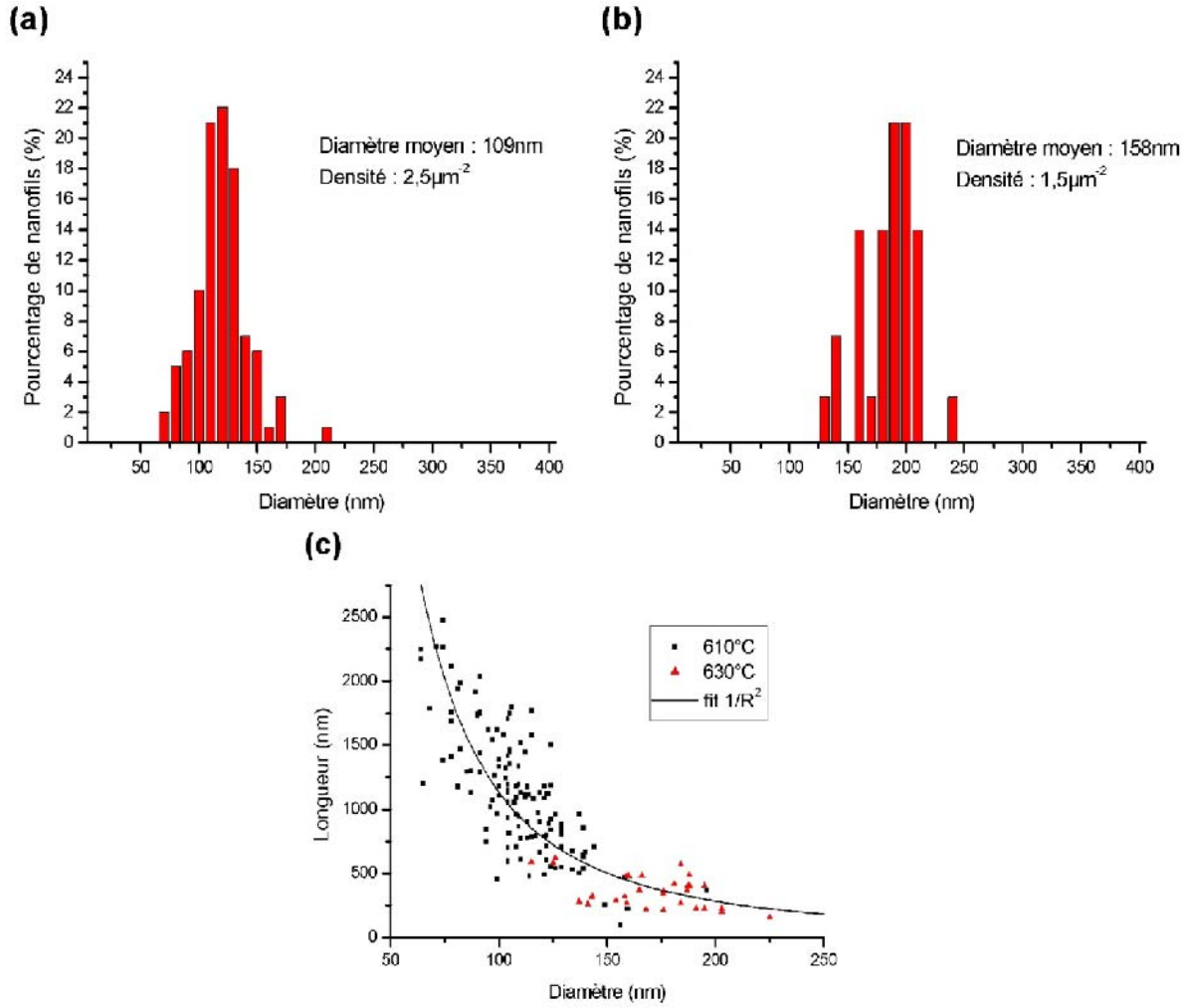

Figure 79 : (a) et (b) Distributions en diamètres des nanofils élaborés sous flux de Mn correspondant à une concentration de 0,15% à (a) 610°C et (b) 630°C. (c) Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre pour les nanofils élaborés à 610°C (carrés noirs) et à 630°C (triangles rouges)

[35] On peut aussi mentionner ici que le comportement observé pour les nanofils de Si élaborés à 550°C sans Mn correspond à une évolution des longueurs en 1/R. Ce changement de comportement peut être lié à l'augmentation de température à 610°C et/ou à la présence de Mn

L'utilisation d'un flux de Mn durant la croissance des nanofils de Si permet donc de diminuer leur diamètre et d'augmenter leur densité. Pour des températures de croissance trop faibles (570°C), la morphologie des nanofils est fortement affectée. Ce problème peut être résolu en augmentant la température de croissance à 610°C. Pour cette température de croissance, le diamètre des nanofils est parfaitement constant sur toute leur longueur. L'existence d'inhomogénéités, néfastes aux propriétés physiques et notamment de transport, est ainsi évitée.

Néanmoins, l'effet de la présence de Mn n'est pas simple à expliquer. Le premier phénomène que l'on peut noter est la diminution considérable du diamètre des nanofils par rapport à une croissance à la même température sans flux de Mn. Pour comprendre cet effet, nous avons étudié les premiers stades de croissance des nanofils.

V.3.3. Effet du manganèse sur les premiers stades de croissance

Nous allons maintenant examiner les modifications liées à la présence de Mn sur les premiers stades de croissance des nanofils et sur le démouillage d'une couche d'or de 2nm sur une surface de Si(111). Pour cela, nous allons nous placer dans les conditions utilisées lors de la croissance des nanofils à 610°C.

Une fois la couche d'or déposée, une première étape de recuit à 550°C durant 15 minutes est effectuée. Ensuite, les conditions sont modifiées. Deux cas sont considérés :

- recuit de la couche d'or à 570°C sous flux de Si ;
- recuit de la couche d'or à 570°C sous flux de Si et de Mn. Le flux de Mn est le même que celui utilisé pour les échantillons précédents.

Les figures 80(a) à 80(c) présentent les observations de la surface de l'échantillon après recuit de 10 minutes à 570°C sous flux de Si. L'épaisseur de Si déposée est donc de 12nm.

Durant le recuit, on observe le cliché RHEED de l'insert de la figure 80(a). Sur celui-ci, on perçoit encore l'existence de reconstructions de surfaces. La figure 80(a) est une image MEB en vue plane de l'échantillon après recuit. On voit bien la formation de gouttes possédant une dispersion en diamètres assez importante. Une étude statistique des diamètres mesurés pour les gouttelettes est proposée sur le graphique de la figure 80(b). On observe clairement une distribution bimodale des diamètres. Le diamètre moyen des gouttes de faible dimension (diamètre inférieur ou égal à 130nm) est de 78nm alors que le diamètre moyen des gouttes de fort diamètre (diamètre supérieur à 130nm) est de 243nm. La densité des gouttes de faible diamètre est de 0,9μm^{-2} alors que celle des gouttes de fort diamètre est de 0,8μm^{-2}. L'image MEB en vue inclinée de la figure 80(c) montre que la forme des gouttes est bien hémisphérique.

Les figures 80(d) à 80(f) présentent les observations MEB d'un échantillon après démouillage sous flux de Si et de Mn.

L'addition d'un flux très faible de Mn fait apparaître un comportement très différent. Le cliché RHEED de l'insert de la figure 80(d) observé pendant le recuit, indique le début de formation d'objets tridimensionnels sur la surface. Cet aspect pourrait indiquer un début de formation des nanofils. L'image MEB en vue plane de la figure 80(d) montre la présence de gouttes en densité élevée. Une étude statistique des diamètres mesurés pour les gouttelettes est proposée sur le graphique de la figure 80(e). Cette fois, le diamètre moyen des gouttes de faible diamètre (diamètre inférieur à 130nm) est de 68nm et leur densité de 7μm^{-2}. Le diamètre moyen des gouttes de fort diamètre (diamètre supérieur à 130nm) est maintenant de 209nm et leur densité de 0,9μm^{-2}. Le pourcentage de gouttes de fort diamètre a considérablement diminué puisque 90% des gouttes possèdent un diamètre inférieur à 130nm. Sur l'image MEB en vue inclinée de la figure 80(f), on peut toujours observer des gouttes de fort diamètre mais surtout le départ de la croissance des nanofils sous les gouttes de faible diamètre.

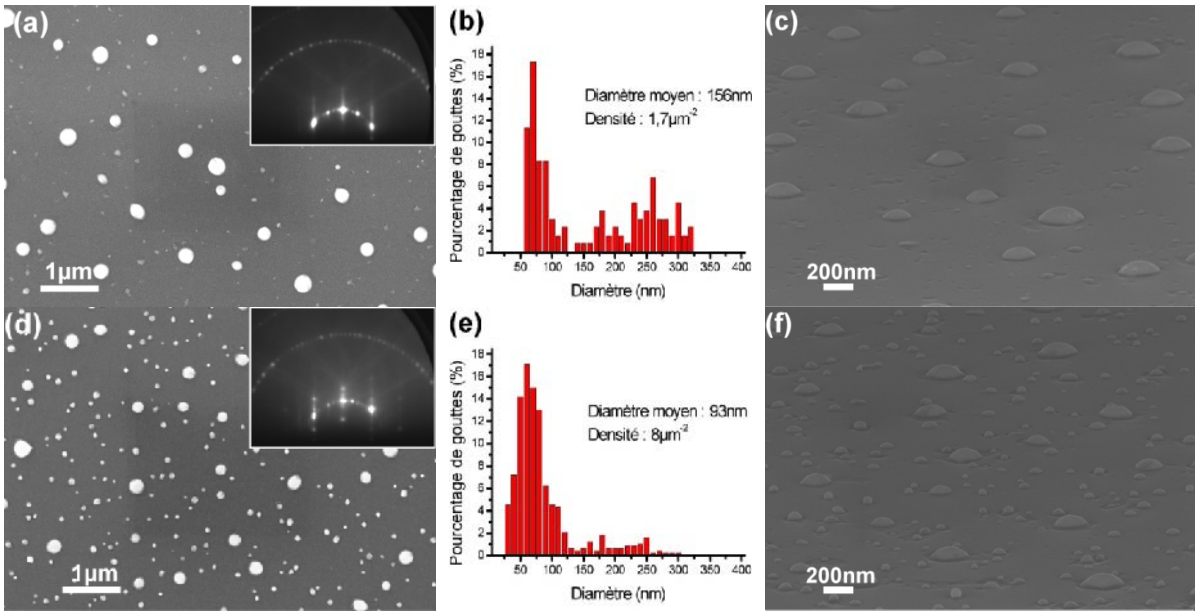

Figure 80 : Images MEB, distributions des diamètres mesurés pour les gouttes et clichés RHEED de couches d'or recuites à 570°C pendant 10 minutes (a), (b) et (c) sous flux de Si seul et (d), (e) et (f) sous flux combinés de Si et de Mn. Les images (a) et (d) sont des vues planes. Les images (c) et (f) ont été acquises avec un angle de 15° par rapport à la surface

Pour résumer les observations effectuées sur les premiers stades de croissance, on peut dire que :

(i) le démouillage d'une couche de 2nm d'or à une température de 570°C engendre la formation de gouttes d'alliage de diamètres relativement élevés (~150nm en moyenne) et présentant une dispersion en taille importante. L'addition de Mn en très faible quantité durant cette étape modifie considérablement les diamètres d'équilibre des objets formés. Un grand nombre de gouttes présentent alors des diamètres réduits (~90nm en moyenne). De plus, la dispersion des diamètres est plus faible dans ce cas ;

(ii) par ailleurs, on peut même penser que la présence de Mn favorise le départ de la croissance des nanofils sous les gouttes de faible diamètre. Ceci pourrait indiquer que le temps d'incubation nécessaire à l'établissement des conditions de sursaturation indispensables à la formation des nanofils est écourté. Il est probable que la modification de la taille des gouttes en soit la cause directe.

Nous pouvons maintenant tenter de corréler nos différentes observations concernant le démouillage, la croissance des nanofils sous flux de Mn et l'effet de la température de substrat.

Comme nous venons de le voir, l'ajout de Mn durant la croissance provoque une diminution du diamètre des gouttelettes. Ceci pourrait expliquer la forte vitesse de croissance des nanofils observée sous flux de Mn. Le phénomène est bien connu et a déjà été décrit au chapitre II : dans le mécanisme de croissance VLS MBE, la vitesse de croissance des nanofils est inversement proportionnelle à leur diamètre.

On peut aussi comparer la croissance réalisée à 570°C (nanofils inhomogènes) avec celle réalisée à 610°C. L'augmentation de la température de croissance de 570°C à 610°C a induit une augmentation du diamètre des gouttes. De ce fait, la vitesse de croissance des nanofils élaborés à 610°C est plus faible que celle des nanofils élaborés à 570°C. Néanmoins, l'augmentation de la température de croissance a permis d'élaborer des nanofils dont la forme est très homogène sur toute leur longueur et dont la qualité cristalline s'améliore considérablement (disparition des macles). Nous discuterons de la cristallinité des nanofils élaborés à 610°C dans le paragraphe V.3.4.2. où seront présentées nos observations HRTEM. Elles confirmeront nos déductions des observations RHEED concernant la disparition des macles.

V.3.4. Propriétés structurales des nanofils de silicium obtenus en présence de manganèse

La cinétique de croissance des nanofils est un aspect très important pour leur synthèse. Lorsque la température de substrat est augmentée, la vitesse de croissance est réduite et l'aspect des nanofils change considérablement. Il est possible que la modification des modes de transport de matière ait un lien direct avec les changements de morphologie observés.

V.3.4.1. Modifications de morphologie

La structuration de la surface des nanofils observée après croissance à 570°C sous flux de Mn est difficile à expliquer. Dans un premier temps, on peut penser à la relaxation de contraintes dans les nanofils. Cependant, l'amplitude des variations de diamètre observées sur les figures 76(b) à 76(e) semble trop importante pour cela.

Il est assez peu fréquent de voir des structures de ce type dans la littérature bien que des nanofils de Si d'aspect similaire à ceux des figures 76(b) à 76(e) aient déjà été observés par quelques groupes.

Givargizov a été le premier à relever l'existence d'une telle morphologie [22]. Dans ses travaux, l'existence d'une structuration périodique constituée de nœuds et de rétrécissements est attribuée à un phénomène oscillatoire résultant d'instabilités au niveau de l'interface liquide-solide. Ce profil est observé pour les nanofils élaborés dans des conditions de forte sursaturation de la phase liquide, c'est-à-dire pour des vitesses de croissance élevées.

Hannon et al. obtiennent aussi des nanofils semblables lors de croissances CVD à 600°C [23]. Ce phénomène est alors attribué à une croissance radiale non catalysée. Celle-ci aurait lieu après la consommation totale ou la migration de la bille d'or présente au sommet des nanofils et conduirait à la formation de facettes à la surface des nanofils.

Sivakov et al., lors de croissances MBE [24], ainsi que Oehler et al., lors de croissances CVD [25], ont, quant à eux, observé l'arrêt de la croissance des nanofils de faible diamètre du fait d'un dépôt tridimensionnel à leur sommet. Les explications avancées sont (i) une migration de la bille d'or des nanofils de faible diamètre vers ceux de diamètre plus élevé (mûrissement d'Ostwald) [24] ou (ii) un dépôt de Si sur le catalyseur inhibant sa faculté d'incorporation de nouveaux adatomes [25].

Bien que toutes deux acceptables, ces explications, résumées sur la figure 81 en tant que modèles dénommés A et B, ne semblent pas suffisantes pour modéliser la morphologie des nanofils observée en présence de Mn. En effet, (i) la migration des particules d'or n'a pas lieu puisque la goutte est toujours présente au sommet du nanofil et (ii) les billes d'or ne sont pas complètement encapsulées car la croissance se poursuit après création des zones de fort diamètre.

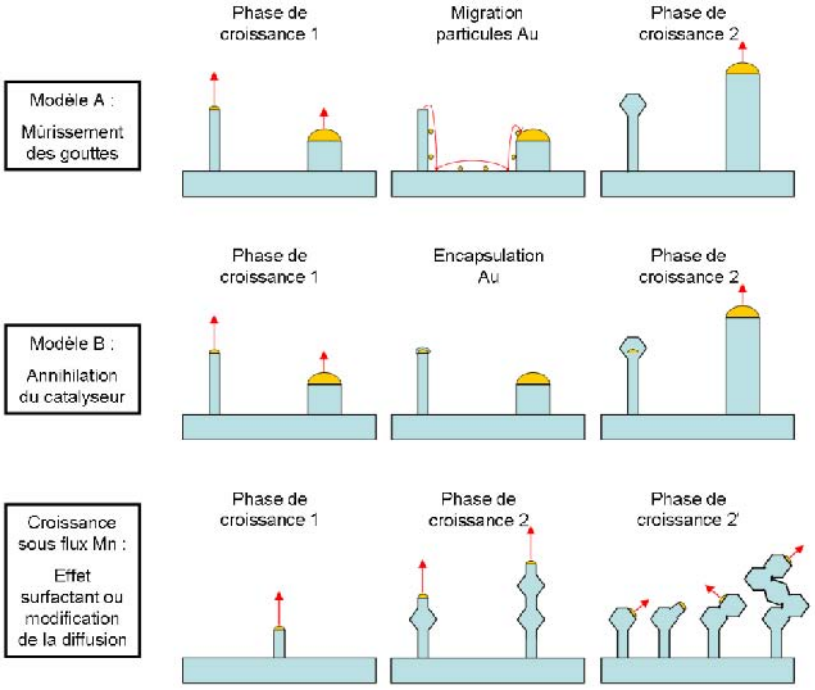

Figure 81 : Différents modèles proposés pour la formation de nanofils inhomogènes en diamètre

▪ *Formation des zones de fort diamètre*

Le premier point à élucider concerne le moment de la formation de ces croissances superflues. Sont-elles formées durant l'extension du nanofil ou alors par croissance radiale ultérieure ? Pour apporter quelques éléments de réponse, nous présentons sur la figure 82 quelques images MEB de nanofils en vue rapprochée.

La base des nanofils ainsi que les nanofils de faible longueur présentent toujours des diamètres homogènes (figure 82(a)). Les zones de fort diamètre ne se forment donc pas durant la phase de croissance initiale (phase 1 sur le schéma du bas de la figure 81). Du fait de l'apport de matière par diffusion de surface, les zones proches du pied des nanofils devraient pourtant être concernées par le phénomène. L'homogénéité de leur diamètre indique donc un régime de croissance dominé par une forte mobilité des adatomes.

L'explication la plus plausible est par conséquent une déstabilisation de la phase liquide menant à une saturation voir un blocage de sa faculté d'incorporation comme schématisé dans le modèle B de la figure 81 (le flux d'adatomes est, par exemple, trop important pour être incorporé).

Pour la croissance sous flux de Mn, en considérant les deux modèles proposés, on peut proposer un mécanisme de croissance incluant :

- une instabilité de la goutte conduisant à son recouvrement partiel avant d'émerger à nouveau pour poursuivre la croissance longitudinale (phase 2) ;
- une migration de la bille d'or vers un des côtés du nanofil. Une croissance latérale pourrait alors avoir momentanément lieu avant un nouveau mouvement de la goutte. Cela expliquerait la structure en « zigzag » observée sur certains fils (phase 2' ; figure 82(c)).

La base des nanofils n'est pas la seule zone pour laquelle le diamètre est homogène. La partie supérieure des nanofils, proche de leur sommet, est elle aussi homogène (figures 82(b) et 82(c)). Dans cette région, le diamètre est compris entre 60 et 80nm et est constant si l'on omet un léger rétrécissement (tapering). L'effet des instabilités est donc moins important dans cette zone.

On peut par ailleurs remarquer une décroissance du diamètre des excroissances en direction du sommet des nanofils (figure 82(c)). Si une consommation du catalyseur peut

être en cause, il est aussi possible d'y voir un effet d'une longueur de diffusion finie : des adatomes plus nombreux finiraient par s'incorporer dans les régions « proches du pied des nanofils » par rapport aux régions « proches du sommet des nanofils ». Si cela est vrai, la croissance de la partie terminale nécessite que les adatomes puissent franchir ces excroissances, ou, que la partie supérieure des nanofils ne croisse que grâce à l'apport de matière par adsorption directe au sommet du nanofil.

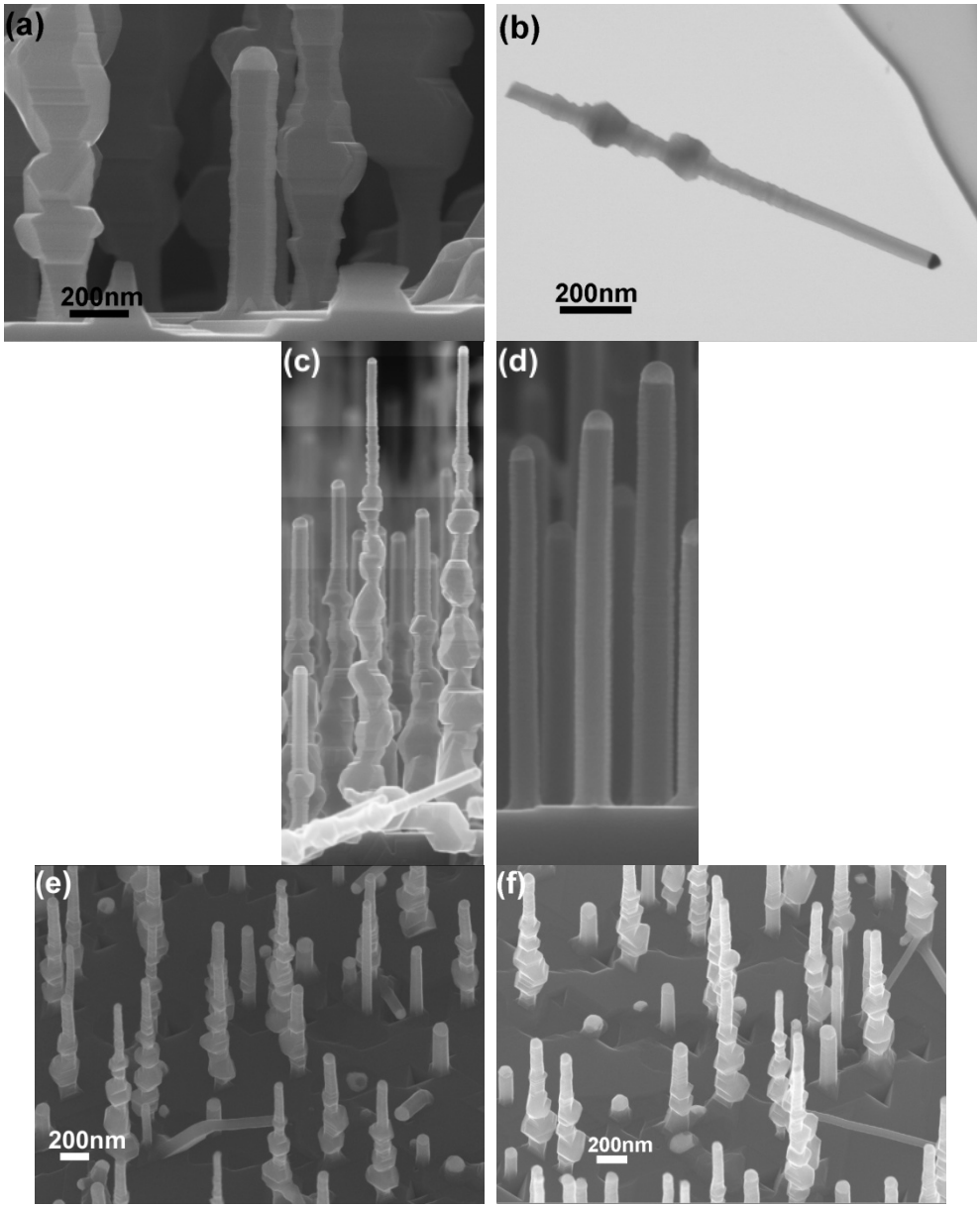

Figure 82 : (a) Images MEB de la base de nanofils élaborés à 570°C. Sur cette zone le diamètre apparaît bien homogène. (b) Image STEM d'un nanofil présentant un diamètre inhomogène. On peut remarquer un contraste d'absorption plus important sur les zones de plus forte épaisseur. La partie terminale du nanofil possède en revanche un diamètre parfaitement homogène. (c) et (d) Morphologie des nanofils observée après croissance à (c) 570°C et (d) 610°C. (e) et (f) Images MEB de nanofils de Si formés en présence de Mn à 570°C acquises avec un angle de 45° par rapport à la surface et selon deux directions d'observation à 180° l'une de l'autre. Les images des figures 82(c) et 82(d) sont reconstituées à partir de différents clichés MEB

L'importance de l'adsorption directe apparaît sur les images des figures 82(e) et 82(f). Nous avons déjà présenté ces images dans ce chapitre. Sur l'image de la figure 82(e), on voit une augmentation de diamètre au niveau des nœuds majoritairement prononcée vers la

gauche de l'image. Pour l'image de la figure 82(f), acquise avec une direction d'observation à 180° de celle de l'image précédente, l'augmentation de diamètre est plus prononcée vers la droite de l'image. Il existe donc une direction selon laquelle l'effet d'augmentation du diamètre est plus important. Il s'agit de la direction correspondant à l'incidence du flux de Si sur la surface de l'échantillon. L'effet d'ombrage dû à la présence du nanofil engendre l'asymétrie de sa morphologie. Par conséquent, la décroissance du diamètre en direction du sommet du nanofil évoquée précédemment pourrait être liée à une simple décroissance du temps d'exposition au flux de Si incorporé de façon directe. Cette observation indique que la diffusion de surface n'est pas le phénomène prépondérant pour la formation de ces excroissances.

La morphologie complexe observée pour les nanofils élaborés en présence de Mn à une température de 570°C est donc le résultat d'une combinaison entre :

- l'apport de matière homogène par diffusion ;
- l'apport de matière asymétrique par adsorption directe sur le nanofil ;
- une déstabilisation de la phase liquide qui provoque l'apparition d'une croissance radiale.

▪ *Modification de la morphologie avec la température*

Comme nous l'avons déjà montré dans ce chapitre et comme on peut le voir sur les figures 82(c) et 82(d), une augmentation de la température de croissance permet d'améliorer la morphologie des nanofils. On peut supposer que l'effet d'augmentation de la température (i) augmente la longueur de diffusion et (ii) peut modifier le taux de désorption des atomes de Si et/ou de Mn.

Aussi, l'augmentation de la température provoque une augmentation du diamètre des nanofils. La phase liquide au sommet d'un nanofil de diamètre élevé est peut être moins sensible aux perturbations pouvant survenir durant la croissance puisque les oscillations de diamètre ne sont plus observées pour les nanofils élaborés à 610°C et dont le diamètre est plus important que pour les nanofils élaborés à 570°C. Cette corrélation entre le diamètre des nanofils et les perturbations locales de croissance a déjà été rapportée par Givargizov pour les nanofils de Si [22].

D'autre part, une élévation de température permet d'augmenter la solubilité en Si dans la phase liquide. La phase liquide peut alors supporter et incorporer un flux d'adatomes plus important. De plus, une sursaturation plus forte est atteinte et la phase liquide s'en trouve stabilisée [26].

V.3.4.2. Propriétés structurales des nanofils de silicium élaborés sous flux de manganèse

Nous allons désormais nous intéresser à la structure cristalline des nanofils de morphologie homogène synthétisés à 610°C sous flux de Mn. La figure 83 présente quelques images TEM acquises après dispersion de nanofils sur une membrane de carbone ultramince (épaisseur de membrane~3nm).

Les figures 83(a) et 83(b) sont des images faible grandissement de nanofils de 125nm et 120nm de diamètre pour des longueurs de 1,6µm et 900nm respectivement. Le diamètre est bien homogène sur toute la longueur de ces nanofils mis à part le facettage « en dents de scie ». Exactement le même facettage a été observé sur des nanofils de Si élaborés sans flux de Mn comme décrit au chapitre IV.

Sur la figure 83(c), on peut observer, en vue rapprochée, la jonction entre la bille d'or et le nanofil de la figure 83(b). L'interface de croissance est parfaitement plane. On peut aussi remarquer un pincement du diamètre proche de l'interface. Ce pincement est sans doute créé durant la phase de « vidange » de la goutte liée au refroidissement de l'échantillon en fin de croissance.

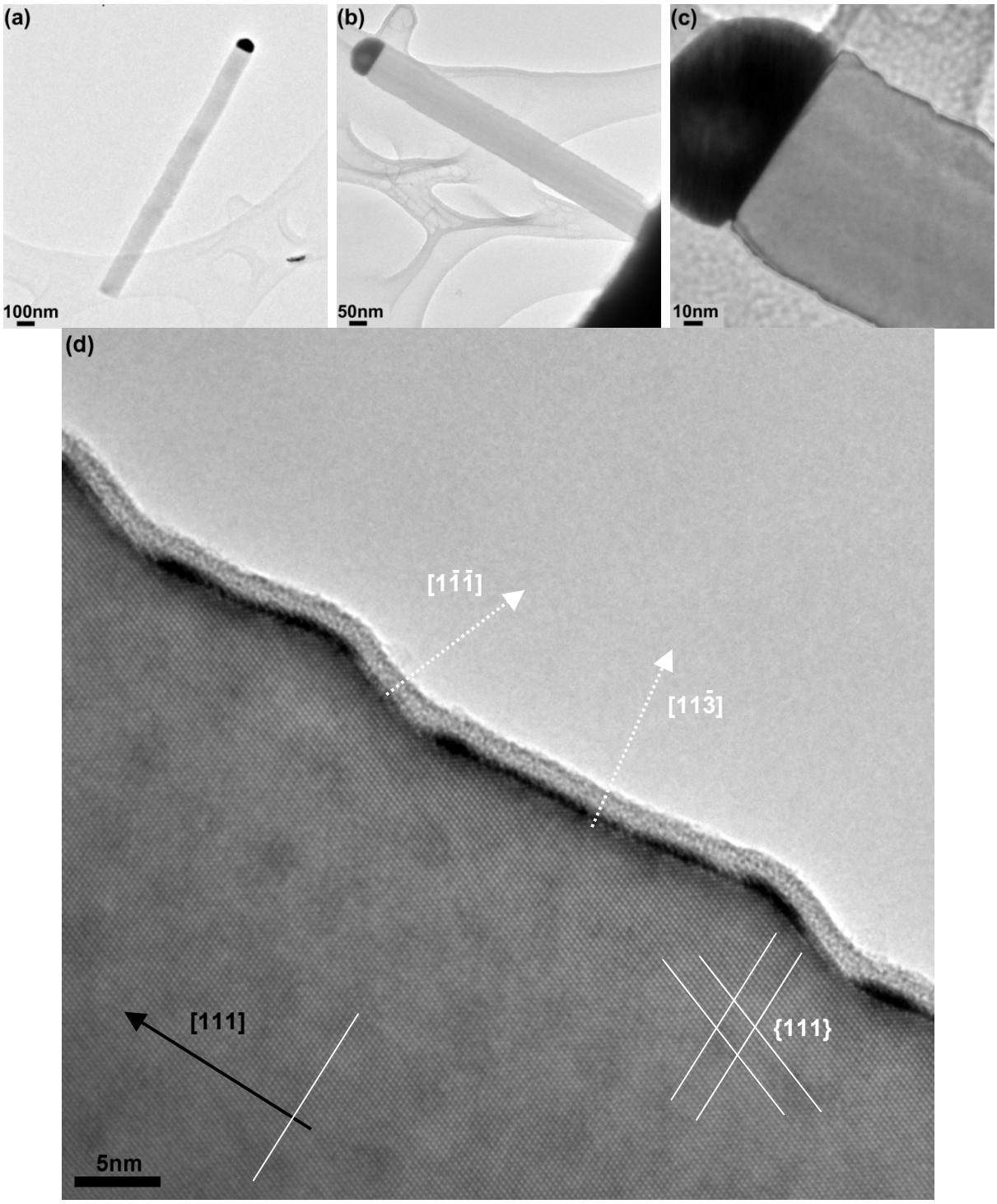

Figure 83 : Images TEM de nanofils de Si élaborés à 610°C sous flux de Mn correspondant à une concentration en Mn de 0,15% en volume et déposés sur une membrane de carbone ultramince. (a) et (b) Images faible grandissement de nanofils de diamètre de l'ordre de 120nm. (c) Image fort grandissement de la jonction entre le nanofil de la figure 83(b) et la bille d'or à son sommet. (d) Image haute résolution à la surface de ce même nanofil. L'axe de zone est [-110]

Enfin, l'image haute résolution de la figure 83(d) est riche en information. La cristallinité du nanofil est d'une grande perfection et son orientation de façon perpendiculaire à un des plans {111} confirme bien une direction de croissance <111>. La surface du nanofil est recouverte d'une couche d'oxyde de 2nm environ. On peut aussi voir, sur les flancs du nanofil, quelques zones circulaires de faibles diamètres apparaissant avec un faible contraste. Il s'agit de nanoclusters d'or dont nous avons déjà parlé au chapitre IV. Les

facettes observées sont soit parallèles à certains plans {111} (leur orientation est [1-1-1]) soit orientées à environ 25° de la direction [1-1-1] (il s'agit de facettes [11-3]). Comme pour les nanofils de Si décrits au chapitre IV, on retrouve un facettage secondaire avec des facettes du type {113} et {111}. On retrouve aussi la présence de clusters d'or (3-4nm) uniquement sur les facettes {113}. Sur les facettes {111}, on trouve plutôt un film continu. La présence de Mn ne semble donc pas modifier la formation des facettes et le mouillage du film d'or sur la surface.

Les nanofils de Si élaborés sous flux de Mn possèdent donc une très bonne qualité cristalline. Sur l'ensemble des nanofils examinés en TEM, la présence de macle n'a pas été observée. Cela confirme les observations faites sur le cliché RHEED de la figure 77(a).

V.4. Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer une grande différence dans le comportement des nanofils de Ge et de Si face à l'ajout de Mn. L'addition d'une faible quantité de Mn durant la synthèse des nanofils de Ge bloque quasiment systématiquement leur croissance alors que l'apport de Mn pendant l'élaboration des nanofils de Si ouvre la voie à la synthèse de nanofils de diamètres réduits et possédant une très bonne cristallinité. Pourquoi une telle différence dans l'influence du Mn sur la formation des nanofils de Ge par rapport à celle des nanofils de Si ?

En étudiant le démouillage d'une couche d'or déposée sur un substrat de Si(111) ou de Ge(111) et les premiers stades de croissance sous flux de Mn, nous avons pu mettre en évidence une diminution du diamètre d'équilibre des gouttelettes AuSi et AuGe. Cette observation permet d'expliquer la réduction du diamètre des nanofils de Si élaborés sous flux de Mn mais n'apporte pas la réponse à la question posée.

Nous avons tenté de faire croître des nanofils de Si en présence d'un faible flux de Mn et d'introduire dans les nanofils de Si des puits de Ge de 3-4 monocouches d'épaisseur. Sans Mn, la réalisation de telles hétérostructures ne pose pas de difficulté particulière [27]. Sous flux de Mn, la croissance n'a pas été possible. Cet aspect pourrait indiquer que le dépôt de Ge en présence de Mn bloque immédiatement la croissance des nanofils de Si.

S'il est possible de discuter l'influence du Mn sur la formation des nanofils de Si, nous n'avons pas d'explication pour l'échec quasi total de la croissance des nanofils de Ge. On peut tout de même évoquer certains aspects bien connus pour la synthèse de couches minces de GeMn et de SiMn :

- dans le cas de l'élaboration de films minces de GeMn par MBE, on observe fréquemment une séparation de phases. Les phases riches en Mn ségrègent pour former différents types de précipités : des clusters [28], des nanocolonnes [29] et même des « cigares » allongés. Pour l'élaboration des nanofils de Ge, l'étape essentielle est la sursaturation des gouttes en Ge. Ainsi, on peut imaginer que la présence de Mn modifie les mécanismes d'incorporation du Ge dans la goutte. Il faudrait alors que ce phénomène se produise même avec des concentrations en Mn très faibles au niveau de la phase liquide puisque nous n'avons jamais réussi à détecter le Mn dans les gouttes par EDX. Par contre, nous avons pu détecter assez facilement la présence de Ge ;
- dans le cas du système SiMn, on observe plutôt la formation de siliciures de Mn [1]. Il n'y a donc pas de séparation de phases.

Il faut cependant rappeler que certains groupes ont rapporté la croissance de nanofils de Ge dopés au Mn dans lesquels la présence de phases riches en Mn peut être évitée [4,12-13]. Il a fallu pour cela utiliser des conditions de croissance très particulières. Nous en avons parlé tout au début de ce chapitre et cet aspect constituait d'ailleurs une des motivations de ce travail.

En ce qui concerne la croissance des nanofils de Si sous flux de Mn, on peut se demander quel est l'effet exact du Mn. Outre la modification du diamètre des gouttes AuSi, le Mn joue-t-il un rôle quelconque tout au long de la croissance ?

Pour apporter une réponse à cette question nous avons initié la croissance des nanofils de Si en présence de Mn et, après dépôt d'une dizaine de nm de Si, nous avons fermé le cache de la cellule Mn. Le diamètre et la densité des nanofils ont dans ce cas été tout à fait comparables avec ceux observés durant la synthèse par codépôt de Si et de Mn tout au long de la croissance. Par contre, la longueur des nanofils s'est avérée considérablement réduite.

Nous avons aussi tenté de faire croître des nanofils de Si à 610°C avec un flux de Mn plus important (donnant une concentration en Mn de 0,5% au lieu de 0,15%). Cette étude n'a malheureusement pas été menée à bien d'une façon systématique. Néanmoins, nos résultats semblent indiquer qu'en augmentant le flux de Mn la vitesse de croissance des nanofils diminue.

Compte tenu de ces résultats préliminaires, on peut penser que le Mn joue un rôle tout au long de la croissance des nanofils et pas seulement dans la phase de la formation de gouttes.

Il se pourrait que l'effet de Mn soit purement cinétique et que l'équilibre entre les taux d'adsorption et de désorption du Mn induise la modification de la longueur de diffusion des atomes à la surface. Si tel était le cas et pour confirmer cette hypothèse, on pourrait tenter de remplacer le Mn par un autre élément possédant une pression de vapeur similaire.

Il est aussi possible que l'action du Mn soit beaucoup plus complexe et qu'il soit bel et bien incorporé aussi bien dans les gouttes que dans les nanofils de Si. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait être en mesure de détecter la très faible quantité de Mn dans les nanofils.

Pendant la durée de cette thèse de nombreux aspects n'ont pu être approfondis mais de nombreuses perspectives ont été ouvertes :

- malgré les difficultés rencontrées pour la synthèse des nanofils de Ge en présence de Mn, la formation de nanofils de faible extension dans quelques cas particuliers laisse présumer de leur possible croissance. Il est possible qu'une modification importante des conditions initiales de nucléation (épaisseur d'or élevée, croissance à température supérieure à 500°C…) et/ou une modification des conditions de dépôt permettraient de trouver des conditions favorables pour l'élaboration de nanofils de Ge dopés Mn.

- dans le cas des nanofils de Si :

(i) nous avons montré que l'addition d'un flux de Mn durant l'élaboration des nanofils à 570°C rend nécessaire l'augmentation de la température de substrat pour obtenir la formation de nanofils de diamètre homogène. Ces observations indiquent probablement la nécessité de l'optimisation du couple de paramètres température/flux de Mn pour obtenir une longueur de diffusion des atomes de Si adaptée pour la croissance. La dégradation de la vitesse de croissance des nanofils avec une concentration en Mn de 0,5% peut être attribuée à une réduction de la longueur de diffusion des adatomes liée à l'augmentation du flux de Mn. Il est donc probable que l'augmentation de la concentration doive être accompagnée d'un ajustement de la température de substrat. Il est aussi envisageable que l'épaisseur de la couche d'or doive être ajustée pour disposer de gouttelettes de diamètre optimisé pour la formation des nanofils ;

(ii) la dispersion en diamètres des nanofils est inhérente à la préparation de billes d'or par démouillage de la couche bidimensionnelle. Si la dispersion des diamètres des nanofils élaborés en présence de Mn est relativement faible, la dynamique des longueurs observée reste importante. Pour limiter cette dispersion sur la longueur des nanofils, il faudrait disposer de billes d'or de dimension calibrée. Pour cela, on pourrait envisager, par exemple, l'utilisation de colloïdes. Dans ce cas, l'addition d'un flux de Mn pourrait être utile pour stabiliser les diamètres durant la phase de croissance et diminuer l'effet de mûrissement d'Oswald. De plus, une meilleure uniformité de la longueur des nanofils permettrait une étude quantitative et précise de l'effet de la concentration en Mn sur la vitesse de croissance ;

(iii) enfin, la qualité cristalline des nanofils est un point d'importance primordiale. Les nanofils de Si et de Ge élaborés sans Mn et présentés au chapitre IV contiennent toujours des macles. Contrairement à cette tendance à la formation de défauts, les nanofils de Si élaborés en présence de Mn possèdent une cristallinité d'une perfection remarquable. La

diminution des diamètres causée par la présence de Mn permet une augmentation de la température tout en conservant des diamètres relativement faibles. Cette augmentation de température peut être la raison principale de l'amélioration de la cristallinité observée. L'utilisation d'un flux de Mn peut donc permettre la synthèse de nanofils de Si à relativement haute température afin d'éviter la formation de défauts structuraux.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

[1] Lian, Y. C., Chen, L. J., Localized epitaxial growth of $MnSi_{1.7}$ on silicon, *Applied Physics Letters,* 1986, *48*, 359-361
[2] Magnano, E., Bondino, F., Cepek, C., Parmigiani, F., Mozzati, M. C., Ferromagnetic and ordered MnSi(111) epitaxial layers, *Applied Physics Letters,* 2010, *96,* 152503
[3] Ferri, F. A., Pereira-da-Silva, M. A., Zanatta, A. R., Evidence of magnetic vortices formation in Mn-based sub-micrometre structures embedded in Si–Mn films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, *42,* 132002
[4] Cho, Y. J., Kim, C. H., Kim, H. S., Lee, W. S., Park, S., Park, J., Bae, S. Y., Kim, B., Lee, H., Kim, J., Ferromagnetic $Ge_{1-x}M_x$ (M = Mn, Fe, and Co) Nanowires, *Chemistry of Materials,* 2008, *20,* 4694-4702
[5] Grossi, V., Bussolotti, F., Passacantando, M., Santucci, S., Ottaviano, L., Mn doping of Ge nanowires by vapour-liquid-solid deposition, *Superlattices and Microstructures,* 2008, *44,* 489-495
[6] Grossi, V., Parisse, P., Passacantando, M., Santucci, S., Impellizzeri, G., Irrera, A., Ottaviano, L., Surface chemistry study of Mn-doped Ge nanowires, *Applied Surface Science,* 2008, *254,* 8093-8097
[7] Seong, H., Kim, U., Jeon, E., Park, T., Oh, H., Lee, T., Kim, J., Choi, H., Kim, J., Magnetic and Electrical Properties of Single-Crystalline Mn-Doped Ge Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C,* 2009, *113,* 10847-10852
[8] Kim, U., Park, T., Kim, I., Seong, H., Kim, M., Chang, J., Park, J., Choi, H., Magnetic anisotropy in vertically aligned diluted magnetic Mn:Ge semiconductor nanowires, *Journal of Applied Physics,* 2009, *106,* 123903
[9] Huang, J., Manganese Doping of Ge Nanowires Seeded from Gold Nanocrystals, 2004 *NNIN REU Research Accomplishments*
[10] Kulkarni, J., Kazakova, O., Erts, D., Morris, M., Shaw, M., Holmes, J., Structural and Magnetic Characterization of $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$ Nanowire Arrays, *Chemistry of Materials,* 2005, *17,* 3615-3619
[11] Kazakova, O., Kulkarni, J. S., Holmes, J. D., Demokritov, S. O., Room-temperature ferromagnetism in $Ge_{1-x}Mn_x$ nanowires, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), APS,* 2005, *72,* 094415
[12] van der Meulen, M. I., Petkov, N., Morris, M. A., Kazakova, O., Han, X., Wang, K. L., Jacob, A. P., Holmes, J. D., Single Crystalline $Ge_{1-x}M_x$ Nanowires as Building Blocks for Nanoelectronics, *Nano Letters,* 2009, *9,* 50-56
[13] Kazakova, O., van der Meulen, M., Petkov, N., Holmes, J., Magnetic Properties of Single Crystalline Ge Mn Nanowires, *Magnetics, IEEE Transactions on,* 2009, *45,* 4085-4088
[14] Berbezier, I., Ayoub, J., Favre, L., Ronda, A., Morresi, L., Pinto, N., Vapor-solid-solid growth of Ge nanowires from GeMn solid cluster seeds, *Surface Science,* 2011, *605,* 7-11
[15] Wang, D., Zou, Z., Formation of manganese silicide nanowires on Si(111) surfaces by the reactive epitaxy method, *Nanotechnology,* 2009, *20,* 275607
[16] Massalski, T., Okamoto, H., The Au-Mn (Gold-Manganese) system, *Journal of Phase Equilibria, Springer New York,* 1985, *6,* 454-467
[17] Schubert, L., Werner, P., Zakharov, N.D., Gerth, G., Kolb, F.M., Long, L., Gösele, U., Tan, T.Y., *Appl. Phys. Lett., 84* (2004), 4968
[18] Seifert, W., Borgstrom, M., Deppert, K., Dick, K.A., Johansson, J., Larsson, M.W., Martensson, T., Skold, N., Svensson, C.P.T., Wacaser, B.A., Wallenberg, L.R., Samuelson, L., *J. Cryst. Growth, 272* (2004), 211
[19] Dubrovskii, V.G. Cirlin, G.E., Soshnikov, I.P., Tonkikh, A.A., Sibirev, N.V., Samsonenko, Yu.B., Ustinov, V.M., *Phys. Rev. B, 71* (2005), 205325
[20] Plante, M.C., LaPierre, R.R., *J. Cryst. Growth, 286* (2) (2006), 394

[21] Dubrovskii, V., Sibirev, N., Suris, R., Cirlin, G., Harmand, J., Ustinov, V., Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires: Vapor pressure versus high vacuum deposition, *Surface Science,* 2007, *601,* 4395-4401
[22] Givargizov, E. I., Fundamental aspects of VLS growth, *Journal of Crystal Growth,* 1975, *31,* 20-30
[23] Hannon, J. B., Kodambaka, S., Ross, F. M., Tromp, R. M., The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires, *Nature,* 2006, *440,* 69-71
[24] Sivakov, V., Heyroth, F., Falk, F., Andrä, G., Christiansen, S., Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology, *Journal of Crystal Growth,* 2007, *300,* 288-293
[25] Oehler, F., Gentile, P., Baron, T., Ferret, P., The effects of HCl on silicon nanowire growth: surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter', *Nanotechnology,* 2009, *20,* 475307
[26] Adhikari, H., McIntyre, P. C., Marshall, A. F., Chidsey, C. E. D., Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid mechanism, *Journal of Applied Physics, AIP,* 2007, *102,* 094311
[27] Dujardin, R., Poydenot, V., Devillers, T., Favre-Nicolin, V., Gentile, P., Barski, A., Growth mechanism of Si nanowhiskers and SiGe heterostructures in Si nanowhiskers: X-ray scattering and electron microscopy investigations, *Appl. Phys. Lett., 89,* 153129 (2006)
[28] Jain, A., Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Yu, I., Porret, C., Bayle-Guillemaud, P., Favre-Nicolin, V., Gambarelli, S., Maurel, V., Desfonds, G., Jacquot, J. F., Tardif, S., Structure and magnetism of Ge_3Mn_5 clusters, *Journal of Applied Physics,* 2011, *109,* 013911
[29] Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Poydenot, V., Dujardin, R., Bayle-Guillemaud, P., Rothman, J., Bellet-Amalric, E., Marty, A., Cibert, J., Mattana, R., Tatarenko, S., High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns, *Nature Materials,* 2006, *5,* 653-659

Chapitre VI

PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE NANOFILS DE GERMANIUM IMPLANTES MANGANESE

Nous avons vu au chapitre V que le codépôt de Ge et Mn inhibe la croissance des nanofils de Ge. Bien que la croissance des nanofils de Si puisse être favorisée par la présence de Mn, les propriétés magnétiques des phases SiMn sont très différentes de celles recherchées. En effet, les phases SiMn ferromagnétiques présentent des températures de Curie trop faibles en vue d'applications [1-3]. Nous avons donc décidé de nous concentrer sur l'étude des propriétés physiques de deux types de structures à base de Ge :

- des nanofils de Ge dopés au Mn par implantation. Cette partie fera l'objet de ce chapitre VI ;
- des nanofils formés par un cœur de Ge enrobé par une coquille de GeMn. Cette partie sera présentée au chapitre VII.

Pour mettre en évidence les propriétés magnétiques des nanofils, il est important de séparer le signal provenant des nanofils de celui du substrat entre les nanofils. Pour cela, deux voies ont été explorées :

- pour des nanofils implantés au Mn, nous avons séparé les nanofils de leur substrat et nous les avons dispersés sur un support approprié pour réaliser des mesures de moment magnétique au SQUID ;
- pour sonder les propriétés de nanofils cœur/coquille Ge/GeMn, nous avons connecté électriquement un nanofil unique pour en observer les propriétés de transport sous champ magnétique.

Ce chapitre VI comportera les résultats de notre étude des propriétés structurales et magnétiques de nanofils de Ge dopés par implantation d'ions Mn^+, après un bref rappel de références bibliographiques.

VI.1. Références bibliographiques

Bien que de nombreux articles décrivant l'implantation de Mn dans le Si et le Ge massifs aient été publiés, on ne peut trouver que très peu de rapports sur l'implantation de Mn dans des nanofils.

Wu et al. ont utilisé le dopage par implantation ionique pour leurs nanofils de Si élaborés par VLS CVD sur un substrat de Si(001) couvert de 2nm d'or [3]. Les nanofils de diamètres compris entre 30 et 80nm sont implantés par des ions Mn^+ d'énergie portée à 300keV et avec des doses comprises entre 1.10^{15} et $2.10^{16}cm^{-2}$ tandis que la température de l'échantillon est fixée à 350°C.

Après implantation, un recuit sous vide à 600 ou 800°C est effectué pendant 30 minutes. Des analyses EDX indiquent une concentration en Mn de 1,35% pour la dose la plus importante utilisée ($2.10^{16}cm^{-2}$). Des observations TEM pour les nanofils recuits à 600°C font apparaître la présence de défauts cristallins (fautes d'empilement) non présents avant implantation. Un recuit à 800°C sous un vide résiduel de 10^{-2}Torr conduit à la ségrégation du Mn sous forme de Mn_3O_4 à la surface des nanofils et à une perte du ferromagnétisme.

De manière similaire, Grossi et al. utilisent l'implantation dans le cas de nanofils de Ge de 40nm de diamètre élaborés par méthode VLS sur un substrat de SiO_2 recouvert de 5nm d'or [4]. Cette fois, l'énergie des ions Mn^+ est fixée à 100keV et la dose à $1.10^{16}cm^{-2}$. La température de l'échantillon durant l'implantation est un paramètre critique.

L'implantation à 240°C mène à une destruction quasi-totale des nanofils. A 350°C, les nanofils sont conservés mais leur densité diminue et leur diamètre moyen est réduit à 19nm. La structure des nanofils subit donc des dommages importants dans ces conditions d'implantation.

Des analyses structurales indiquent bien la présence de Mn à hauteur de 4% environ. Aucun précipité métallique n'est observé. Le Mn apparaît dans son état d'oxydation MnO_2 soit Mn^{4+} ce qui ne correspond pas à du Mn en site substitutionnel.

VI.2. Dopage des nanofils de germanium par implantation

Le dopage par implantation ionique est souvent utilisé pour modifier les propriétés électroniques des matériaux. Ici, nous allons mettre en évidence les propriétés magnétiques des nanofils de Ge implantés avec du Mn.

VI.2.1. Conditions d'implantation

Pour cela, il nous faut d'abord trouver des conditions adéquates pour l'implantation d'ions Mn^+. Le terme « adéquates » désigne des conditions (i) pour lesquelles les nanofils ne seront pas détériorés voir détruits et (ii) pour lesquelles des propriétés magnétiques intéressantes peuvent être obtenues. Pour atteindre les objectifs fixés, on peut jouer sur différents paramètres :

- l'énergie d'accélération des ions. Cette énergie définie la profondeur implantée ;
- la dose d'ions implantés. Elle détermine la concentration en ions implantés dans la structure hôte. Cette dose correspond à une charge électrique en µC qui est déterminée par le courant en µA employé pendant la durée d'implantation. Pour une dose donnée, on peut donc jouer sur la durée d'implantation et sur le courant utilisé ;
- la température de l'échantillon durant l'implantation. C'est un paramètre extrêmement important ;
- un recuit éventuel qui permettrait de « guérir » les défauts cristallins. Tout en sachant qu'une température trop élevée peut induire une diffusion des dopants voir la formation de précipités.

La combinaison de ces paramètres définira le taux de dopage et la qualité cristalline du matériau obtenu. Le résultat, en termes de propriétés magnétiques, dépendra fortement de tous ces paramètres.

Des expériences d'implantation ont été menées sur des nanofils de Ge de diamètres de l'ordre de 30-40nm élaborés par MBE en collaboration avec Olivier Plantevin sur l'implanteur IRMA du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay.

Ces expériences ont été conduites principalement sur des nanofils pour lesquels les particules d'or en surface ont été retirées à l'IKI (voir en annexe pour les détails concernant le retrait de l'or par IKI) avant implantation. Le retrait de la couche d'or permet d'éviter d'éventuelles interactions des ions Mn^+ avec l'or présent sur la surface des nanofils.

Pour définir les conditions initiales d'implantation (énergie/profondeur d'implantation), nous avons utilisé le logiciel TRIM (pour Transport Range Implantation)[36] [5], dont le mode de calcul est basé sur des simulations Monte-Carlo[37].

---

[36] Logiciel développé par J. F. Ziegler et J. P. Biersack, IBM-Research, Yorktown, NY, 10598, USA

Un nanofil est modélisé comme un empilement GeO_2(10Å)/Ge(500Å). L'angle d'incidence du faisceau a été fixé à 30°. Dans ce cas, on obtient les valeurs résumées dans le tableau 2 ci-dessous.

Energie (keV)	50	30	20	10
Profondeur correspondant à la densité d'ions maximale (Å)	253	190	139	86

Tableau 2 : Récapitulatif des simulations d'implantation d'ions Mn^+ dans des nanofils de Ge

A titre d'essais préliminaires, deux échantillons ont été implantés avec une énergie de 50keV et une dose de $1,5.10^{16}cm^{-2}$ (avec une densité de courant de$1,5\mu A.cm^{-2}$). Le premier a été implanté à une température de 260°C et le second à une température de 375°C. Dans ces conditions d'implantation, les nanofils ont été complètement détruits quelle que soit la température utilisée. Nous avons attribué cet échec à une énergie d'implantation trop importante.

Aussi, le choix a été fait de diminuer l'énergie à 10keV de façon à réduire le taux de pulvérisation. Avec cette énergie, il se peut que les nanofils ne soient pas uniformément dopés puisque la profondeur d'implantation à 10keV est seulement de l'ordre de 8nm. Nous avons trouvé que, avec cette énergie d'implantation, la morphologie des nanofils n'est pas affectée si l'on conserve une température supérieure ou égale à 300°C et une dose inférieure ou égale à $1.10^{16}cm^{-2}$.

Les figures 84(a) et 84(b) présentent un exemple de nanofils avant et après implantation à 300°C avec une dose de $7,5.10^{15}cm^{-2}$. La figure 84(c) est une représentation schématique du profil d'implantation attendu pour une énergie de 10keV dans un nanofil de rayon R=20nm. Le parcours projeté Rp vaut 8,6nm et son écart-type ΔRp vaut 4,7nm comme déterminé à l'aide du logiciel TRIM. Cette représentation est indicative et ne prend pas en compte la forme du nanofil ainsi que l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface du nanofil.

Pour nous assurer de la présence de Mn dans les nanofils, nous avons effectué une analyse chimique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) d'un échantillon implanté avec une dose de $1.10^{16}cm^{-2}$ à 10keV et une température de 300°C. Cette analyse permet de détecter la présence de Mn comme on peut le voir sur la figure 85. D'après les cartographies des éléments Ge (figure 85(a)) et Mn (figure 85(b)), on peut déduire que le Mn se réparti de manière assez homogène dans ce nanofil.

[37] Méthode visant à calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes

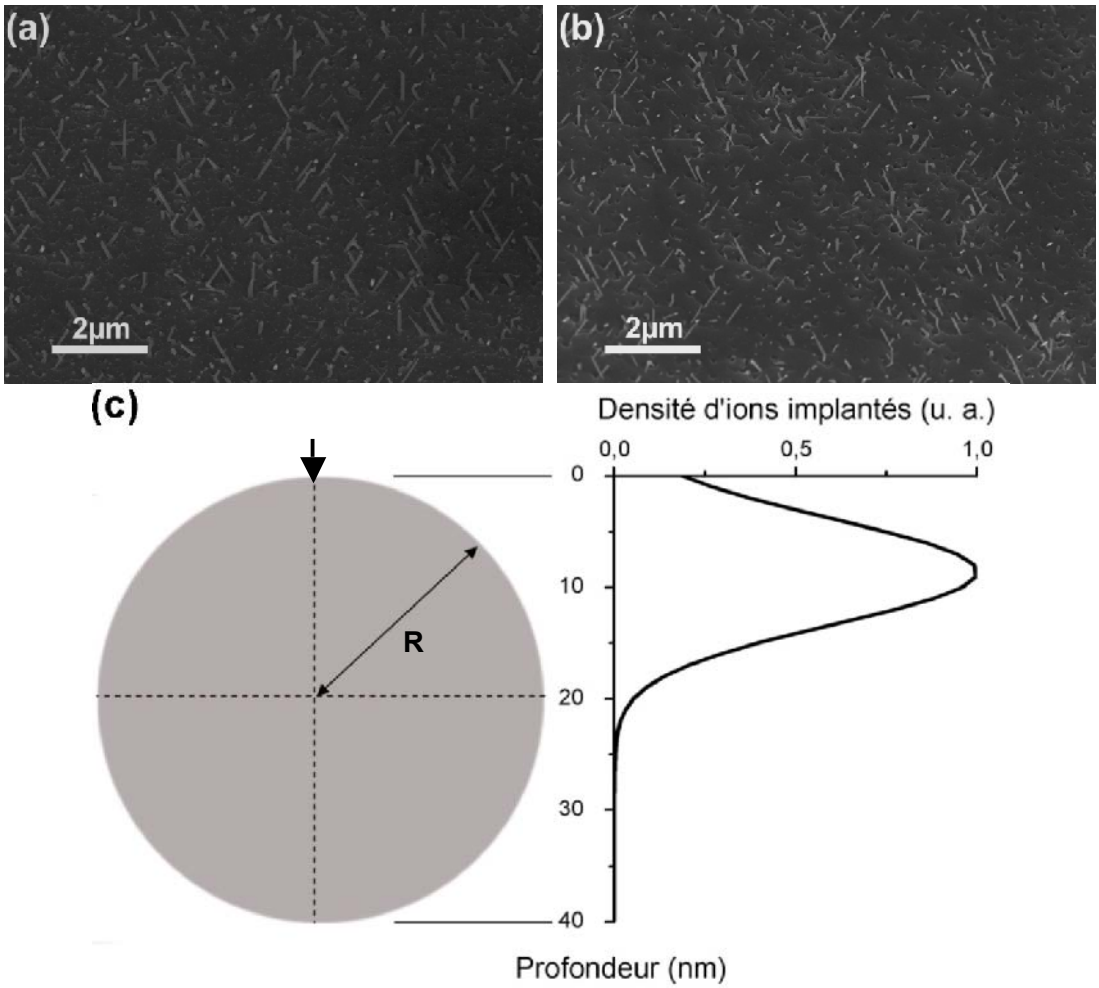

Figure 84 : Images MEB (a) d'un échantillon de nanofils de Ge après croissance et (b) du même échantillon après implantation à 10keV, 300°C et une dose de $7{,}5.10^{15}cm^{-2}$. (c) Représentation schématique du profil d'implantation attendu dans un nanofil de rayon R=20nm. La flèche noire indique l'incidence du faisceau d'ions sur le nanofil

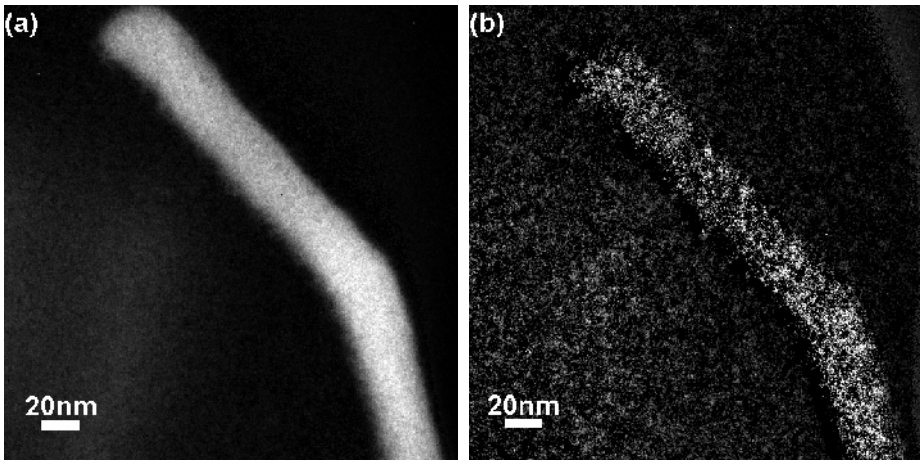

Figure 85 : Cartographie chimique d'un nanofil de Ge dopé au Mn par implantation à 10keV, 300°C et une dose de $1.10^{16}cm^{-2}$. (a) Carte du Ge et (b) carte du Mn.

Pour ces conditions d'implantation et en utilisant le logiciel TRIM, on peut estimer de façon très approximative le taux de dopage attendu.

De manière très simplifiée, en considérant un profil d'implantation carré et pour une surface unitaire de 1cm², le volume implanté vaut approximativement $V_{imp}=1{,}6.10^{-6}cm^3$. Dans ce volume, se répartiraient les $N=1.10^{16}$ atomes implantés ce qui donnerait une densité

moyenne d'atomes de Mn de $N.V_{imp}=6,3.10^{21}cm^{-3}$. Etant donnée la densité atomique du Ge de $4,4.10^{22}at.cm^{-3}$, la concentration en Mn serait de l'ordre de 14,2%. En faisant varier la dose entre $1.10^{15}cm^{-2}$ et $1.10^{16}cm^{-2}$, on devrait accéder à des concentrations locales en Mn s'échelonnant entre 1,4% et 14,2%. Cela implique bien entendu le fait que le Mn soit confiné dans ce volume et que sa répartition soit homogène.

Si celui-ci diffuse dans l'ensemble du volume du nanofil, cette concentration tendra à diminuer. Par exemple, si le Mn se réparti dans tout le volume disponible dans un nanofil de 32nm de diamètre, les concentrations seraient alors comprises entre 0,8% et 7,6%. En outre, cette évaluation de la concentration ne tient pas compte des éventuels effets de bord proche de la surface des nanofils et de la formation éventuelle de précipités.

VI.2.2. Caractérisations structurales des nanofils implantés

Pour avoir des informations sur la structure cristalline, certains échantillons ont été observés en microscopie en transmission. Quelques images HRTEM sont présentées sur la figure 86.

Les images des figures 86(a) et 86(b) ont été acquises sur un nanofil de 35nm de diamètre implanté à une température de 300°C et avec une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$. Avec cette dose, on peut attendre une concentration en Mn de l'ordre de 7% voir inférieure (environ 3,3% si le Mn occupe tout le volume du nanofil). Sur les clichés TEM, la structure semble parfaitement monocristalline. L'implantation n'a donc pas dégradé la qualité du cristal de façon significative. On remarque aussi l'existence de zones contrastées correspondant à la présence de clusters d'or en surface. En effet, l'or n'a pas été retiré pour cet échantillon.

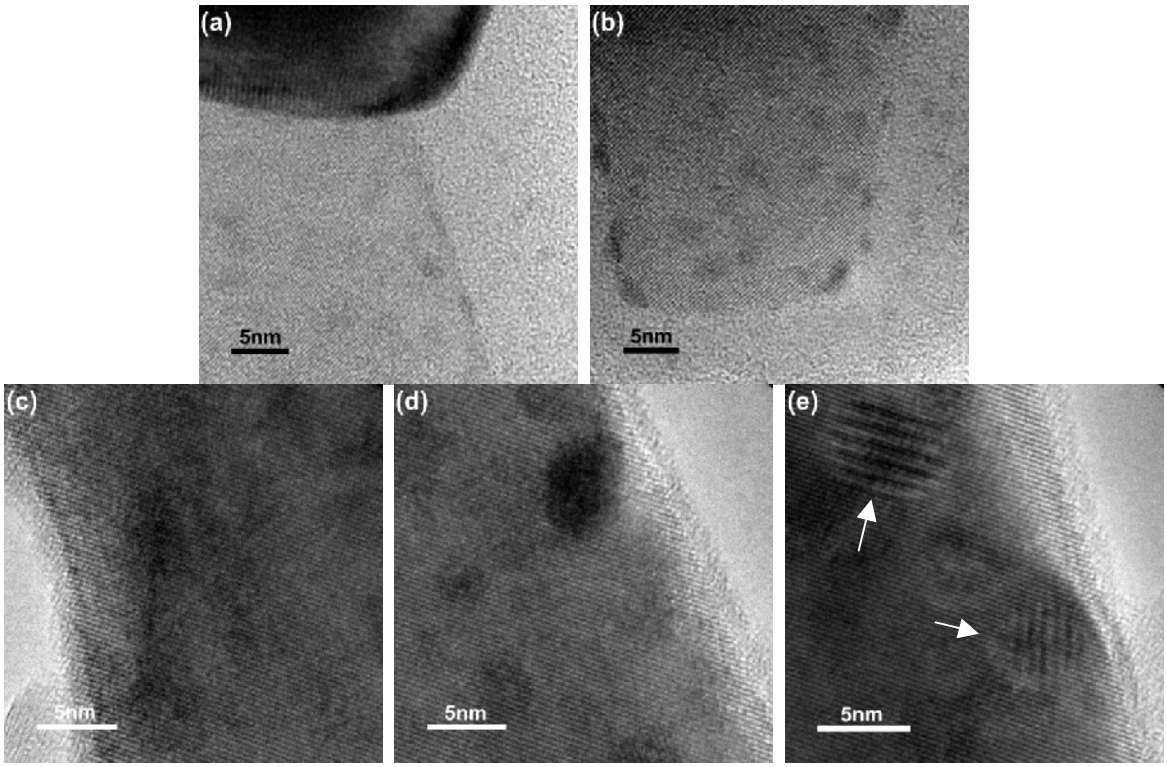

Figure 86 : Images HRTEM de nanofils de Ge dopés au Mn par implantation à (a) et (b) 10keV, 300°C et une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$ et (c), (d) et (e) 10keV, 300°C et une dose de $1.10^{16}cm^{-2}$. Pour la dose de $1.10^{16}cm^{-2}$, on remarque l'apparition de Moirés pouvant correspondre à la présence de précipités. L'axe de zone est [-110]

Les figures 86(c), 86(d) et 86(e) ont été acquises sur un nanofil de diamètre similaire implanté à une température de 300°C et avec une dose de $1.10^{16}cm^{-2}$. Pour cet échantillon, l'or a été retiré à l'IKI avant implantation. Dans ces conditions, on peut voir que la qualité cristalline reste bonne. Cependant, des taches sombres apparaissent sur les images des

figures 86(c) et 86(d). Comme l'or a été retiré, on peut penser que l'origine de ces taches est liée à la présence de Mn. Dans certaines zones, on peut trouver des précipités de quelques nm de diamètre comme indiqué par deux flèches sur la figure 86(e). Au niveau de ceux-ci, un effet de Moiré est visible. La structure apparente ressemble à celle observée après recuit de couches minces de $Ge_{1-x}Mn_x$ (x≤10%) à des températures de 600 à 650°C [6-7]. Il est donc possible que des précipités riches en Mn soient présents dans les nanofils. Par contre, il est très difficile d'en évaluer la quantité.

Le comportement observé indique donc que la formation de clusters est possible à 300°C pour des doses supérieures ou égales à $1.10^{16}cm^{-2}$. Par contre, si la quantité de Mn est plus faible, aucun cluster n'est apparent et on peut supposer que le Mn se trouve sous forme diluée.

VI.2.3. Propriétés magnétiques des nanofils implantés

Nous allons maintenant présenter quelques résultats concernant les propriétés magnétiques des nanofils implantés. Les mesures de moment magnétique présentées dans ce travail ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Le principe de mesure est précisé au paragraphe III.6 du chapitre III. Comme évoqué au tout début de ce chapitre, la difficulté principale est de parvenir à la mesure du signal provenant des nanofils et uniquement de ceux-ci. Pour ce faire, nous avons transféré des nanofils de l'échantillon implanté vers un substrat de suprasil®. Le suprasil est un substrat commercial de SiO_2 haute pureté et présentant une très faible variation de signal diamagnétique en fonction de la température.

Tout d'abord, le substrat de suprasil a été mesuré seul. Les mesures de son moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué[38] sont présentées sur la figure 87(a). Sur cette figure, on voit que le moment magnétique mesuré sous un champ de 0,5T est de l'ordre de 1.10^{-5}emu. La mesure du moment magnétique à saturation sous un champ de 5T en fonction de la température est présentée sur la figure 87(b). Sur ce graphique, on mesure des moments à saturation de $6,7.10^{-5}$emu à 5K et de $2,4.10^{-5}$emu à 300K. La forme du signal, proche d'une évolution en 1/T, laisse supposer un comportement à dominance paramagnétique. Si on trace l'évolution du moment magnétique à saturation en fonction de 1/T, on obtient un coefficient de détermination R² proche de 91%[39]. Les données expérimentales s'écartent donc relativement peu d'un comportement paramagnétique.

La mesure suivant un protocole ZFC-FC[40] permet d'identifier les phases magnétiques en présence. Ces mesures sont présentées sur la figure 87(c). Sur ce graphique, on observe une très faible séparation entre les signaux ZFC (mesuré après refroidissement de l'échantillon sous champ magnétique nul) et FC (mesuré après refroidissement de l'échantillon sous un champ magnétique de 0,015T). Les niveaux de signal sont faibles et restent compris entre 6.10^{-7} et 8.10^{-7}emu.de $1,5.10^{-5}$emu à 5K et de 7.10^{-6}emu à 300K. Sous un champ de 1,1T, le moment magnétique vaut $2,8.10^{-5}$emu à 5K et 1.10^{-5}emu à 300K. Les champs coercitifs sont d'environ 0,025T.

---

[38] Ces mesures ont été corrigées du signal diamagnétique du support utilisé (paragraphe III.6.2.1 du chapitre III)

[39] Le coefficient de détermination R² permet d'évaluer le degré d'association entre deux variables i.e. juger de la qualité de l'ajustement des points par la droite de régression. Pour n couples de variables x et y, il est défini par $R^2 = \frac{[n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - (\sum_{i=1}^{n} x_i)(\sum_{i=1}^{n} y_i)]^2}{[n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2][n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} y_i)^2]}$. Il s'agit d'une mesure de la proportion de la variation de la variable y qui s' « explique » par les variations de la variable x. Plus R² est proche de 1, plus l'ajustement est bon

[40] Le protocole ZFC-FC est décrit au paragraphe III.6.3 du chapitre III

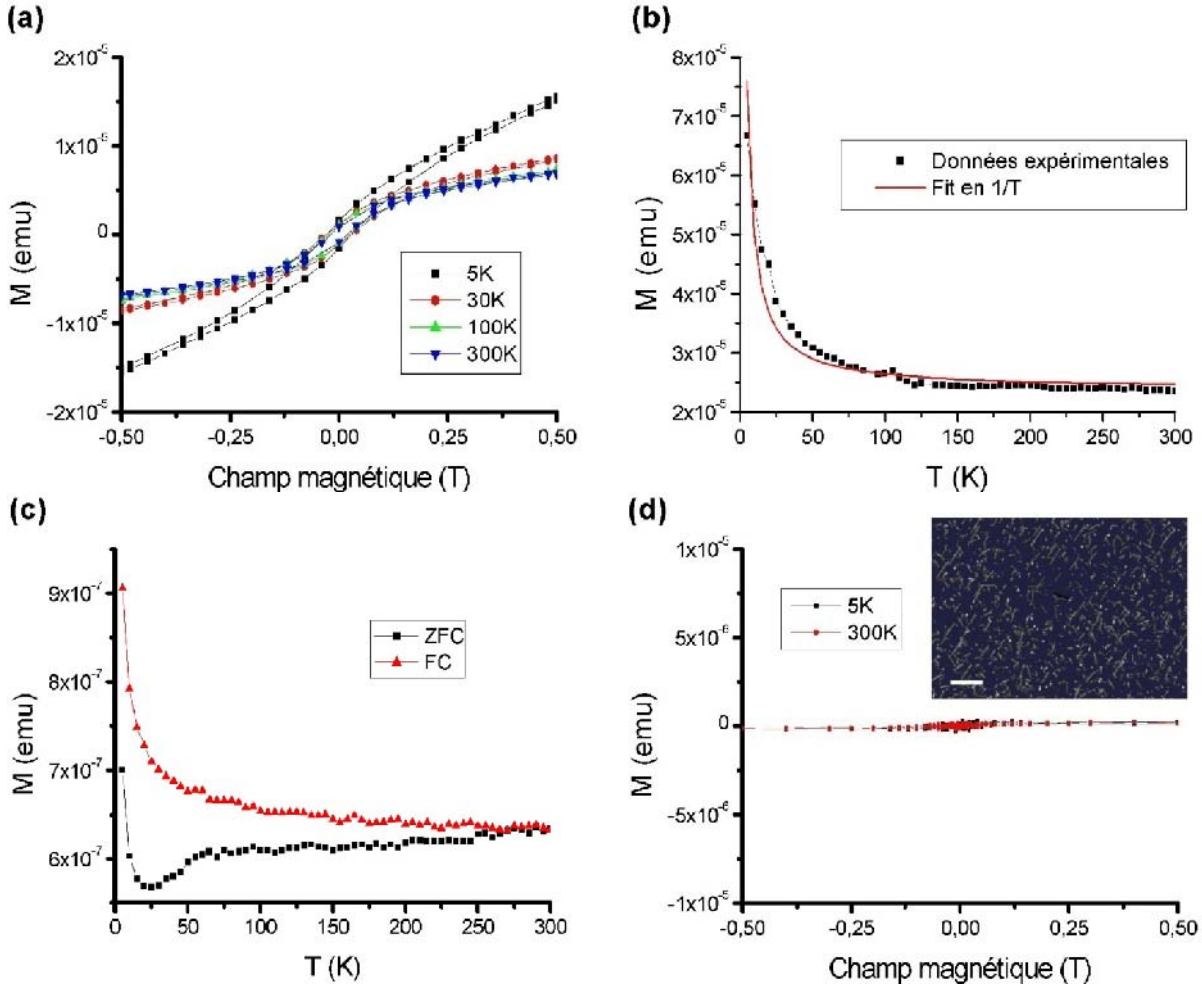

Figure 87 : Mesure du moment magnétique du substrat de suprasil seul. Moment (a) mesuré en fonction du champ magnétique pour différentes températures et (b) à saturation sous un champ de 5T en fonction de la température. (c) Mesures ZFC-FC. (d) Mesures SQUID du moment magnétique d'un échantillon de nanofils de Ge non implantés et non séparés de leur substrat. En insert : image MEB des nanofils de Ge non implantés. Barre d'échelle : 1µm

Pour nous assurer du fait que la présence de Mn dans les nanofils change effectivement leurs propriétés magnétiques, nous avons fait des mesures sur des nanofils non séparés de leur substrat avant leur implantation. Dans ce cas, aucun signal significatif n'a été détecté (figure 87(d)).

Les nanofils présentés en insert de la figure 87(d) ont par la suite été implantés à 10keV, 300°C et une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$. Une forte quantité de ces nanofils a été transférée en frottant[41] plusieurs morceaux d'échantillons sur le substrat récepteur. La quantité de nanofils transférés est très difficile à évaluer par observations MEB puisque le suprasil est isolant.

Les mesures du moment magnétique des nanofils implantés en fonction du champ magnétique appliqué sont présentées sur la figure 88(a). Sur ce graphique, on peut remarquer que toutes les courbes d'aimantation sont pratiquement confondues à faible champ. Le moment magnétique mesuré sous un champ de 0,5T est de l'ordre de 6.10^{-5}emu

[41] L'échantillon a été frotté en ne laissant que son propre poids appuyer sur la surface. De ce fait, seuls les nanofils de longueur suffisante sont transférés. L'inconvénient de cette approche est de consommer beaucoup d'échantillons car il faut transférer une quantité importante de nanofils afin d'obtenir un signal mesurable

à 5K et de 5,5.10^{-5}emu à 300K. Sous un champ de 1,1T, le moment magnétique vaut 7,2.10^{-5}emu à 5K et 5,9.10^{-5}emu à 300K. On remarque donc une augmentation substantielle des niveaux de signal suite au dépôt de nanofils implantés. Surtout, le moment mesuré évolue très peu avec la température. Les champs coercitifs sont d'environ 0,01T. De façon surprenante, on observe donc une diminution du champ coercitif. Etant donnée l'augmentation de signal enregistrée, il semble raisonnable de penser que le signal du substrat est masqué par celui des nanofils. Il est donc possible que ce faible champ coercitif soit celui des nanofils.

Le tableau 3 résume les valeurs relevées pour les deux mesures.

Echantillon	Moment magnétique à 0,5T 5K / 300K (10^{-5}emu)	Moment magnétique à 1,1T 5K / 300K (10^{-5}emu)	Moment magnétique à saturation 5K / 300K (10^{-5}emu)	Champ coercitif (T)
Suprasil	1,5 / 0,7	2,8 / 1,0	6,7 / 2,4	~0,025
Nanofils	6,0 / 5,5	7,2 / 5,9	8,5 / 6,0	~0,01

Tableau 3 : Résumé des valeurs de moment magnétique et de champ coercitif mesurées

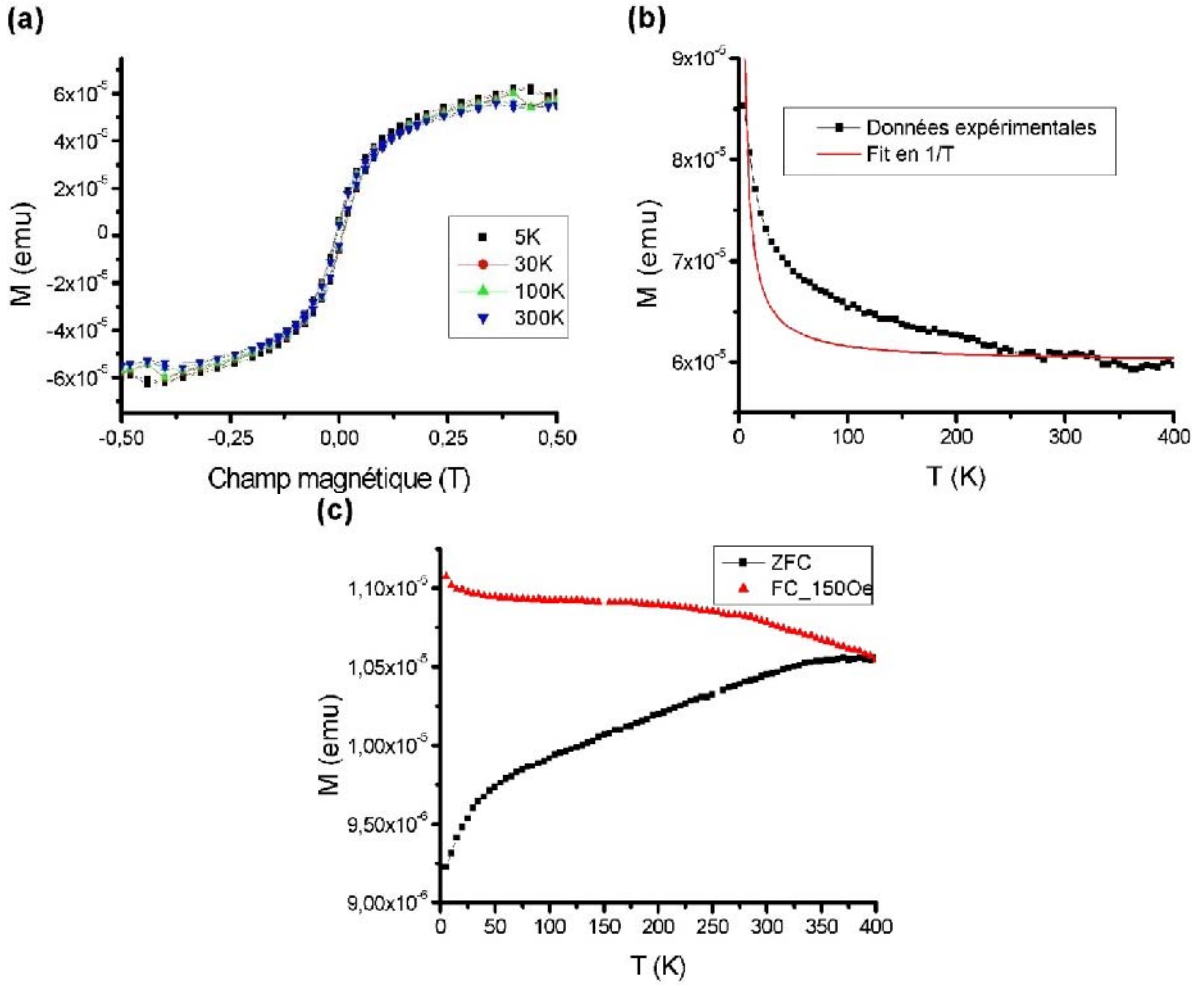

Figure 88 : Mesure du moment magnétique de nanofils de Ge implantés et déposés sur un substrat de suprasil. Moment (a) mesuré en fonction du champ magnétique pour différentes températures et (b) à saturation sous un champ de 5T en fonction de la température. (c) Mesures ZFC-FC

La mesure du moment magnétique à saturation sous un champ de 5T en fonction de la température est présentée sur la figure 88(b). Sur ce graphique, on mesure des moments

à saturation de $8,5.10^{-5}$emu à 5K et de 6.10^{-5}emu à 300K. La différence de niveau de moment à saturation entre 5K et 300K est relativement faible. La forme du signal, s'éloigne de la tendance en 1/T comme l'indique la valeur du coefficient R^2 proche de 70%. Les données expérimentales s'écartent d'un comportement purement paramagnétique de façon notable. Une autre contribution non paramagnétique est donc présente du fait du dépôt des nanofils implantés.

Pour tenter d'identifier cette contribution, nous avons effectué des mesures suivant un protocole ZFC-FC. Ces mesures sont présentées sur la figure 88(c). Sur ce graphique, on observe une séparation nette entre les signaux ZFC (mesuré après refroidissement de l'échantillon sous champ magnétique nul) et FC (mesuré après refroidissement de l'échantillon sous un champ magnétique de 0,015T). Cette séparation indique l'existence d'une phase ferromagnétique divisée et du phénomène de superparamagnétisme (voir paragraphe III.6.3 du chapitre III). On peut raisonnablement supposer que cette phase est présente dans les nanofils implantés. La température de Curie de la phase ferromagnétique est supérieure à 400K et ne peut pas être déterminée à partir de ces mesures. L'évolution continue de la courbe ZFC ne laisse pas apparaître la présence d'objets magnétiques de taille bien déterminée. La jonction entre les courbes ZFC et FC indique habituellement la température de blocage T_B des plus gros objets magnétiques. Ici, il semble que la température de blocage T_B soit supérieure 400K.

La forme de la courbe ZFC (augmentation continue du niveau de signal de la courbe ZFC entre 0 et 350K puis saturation) indique l'existence d'objets magnétiques présentant des températures de blocage réparties entre 0 et 400K voire davantage. On peut donc supposer que la dispersion en taille des objets magnétiques est très importante bien que l'on ne puisse pas exclure une éventuelle dispersion au niveau de l'anisotropie magnétique des objets.

Les mesures présentées sur la figure 88 concernant des nanofils implantés à 10keV, 300°C et une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$ n'indiquent aucune présence de précipité métallique de type Ge_3Mn_5 dont la température de Curie est de 295K [6]. Cela confirme les observations structurales faites sur des nanofils implantés dans ces conditions. Nous avons vu que la formation de clusters peut avoir lieu en augmentant la dose d'ions implantés. La figure 89 présente quelques mesures magnétiques faites sur un échantillon implanté avec une dose élevée ($1.10^{16}cm^{-2}$). Il s'agit cette fois d'un échantillon massif pour lequel à la fois les nanofils et la couche bidimensionnelle contribuent au signal.

Le graphique de la figure 89(a) montre l'évolution du moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Sur ce graphique, on remarque l'existence de cycles d'aimantation largement ouverts à basse température. En revanche, ces cycles se ferment en augmentant la température. Le cycle mesuré à 300K est quasiment fermé. Le champ coercitif vaut environ 0,15T à 5K et moins de 0,01T à 300K. Ce comportement est typique de la présence de particules de Ge_3Mn_5 superparamagnétiques dont le ferromagnétisme disparaît au delà de 295K. Un autre phénomène intéressant relève de la présence d'un double saut d'aimantation sur les cycles d'hystérésis.

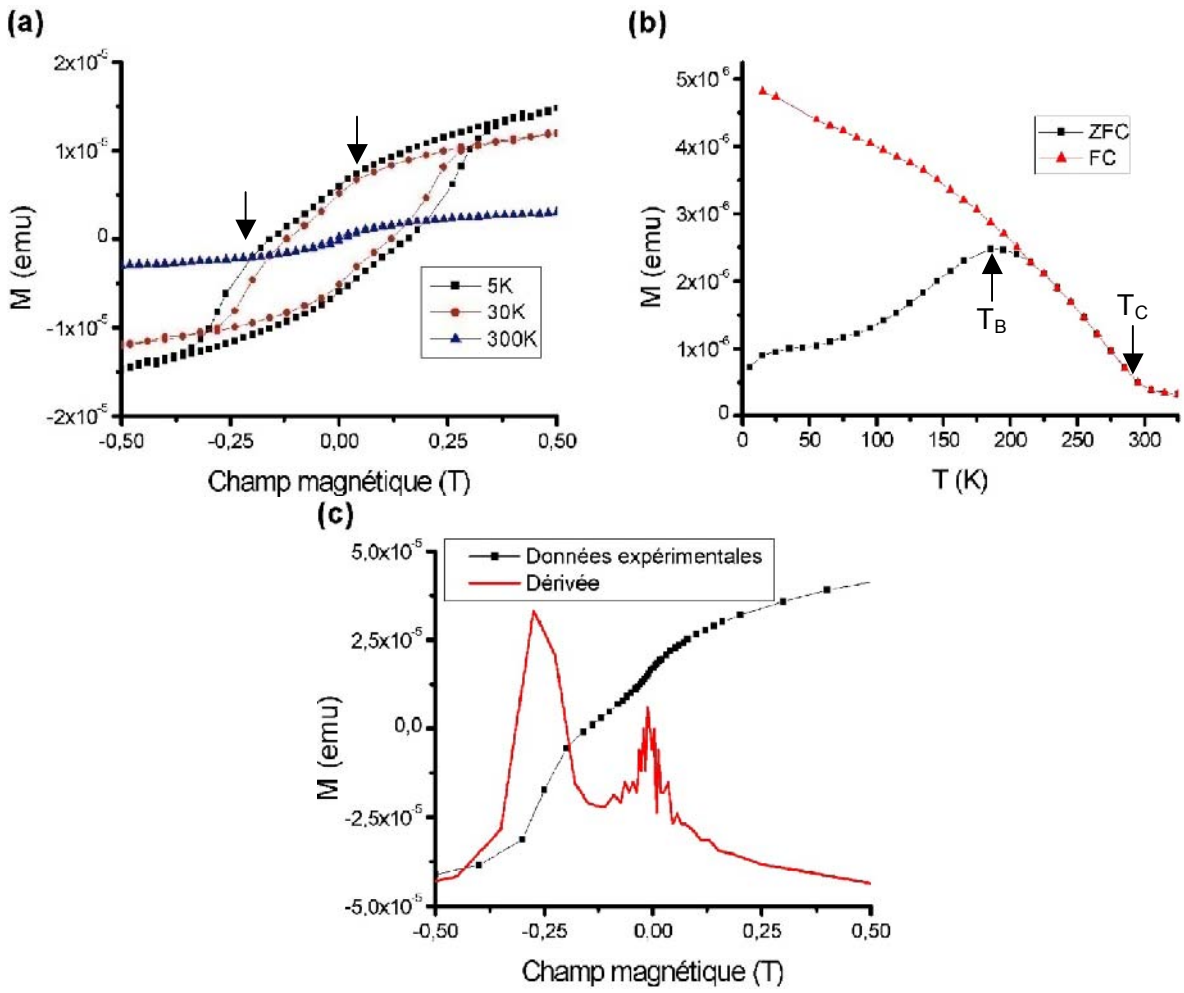

Figure 89 : (a) Mesure du moment magnétique de l'échantillon de nanofils de Ge implantés à 10keV, $1.10^{16}cm^{-2}$ et 300°C en fonction du champ magnétique. (b) Mesures ZFC-FC. (c) Double saut d'aimantation observé à 5K avec une dose implantée de $1,5.10^{15}cm^{-2}$ et dérivée associée

Les mesures ZFC-FC de la figure 89(b) confirment la présence de la phase Ge_3Mn_5 sous forme de précipités nanométriques superparamagnétiques. Pour une température légèrement inférieure à 300K, les courbes ZFC et FC sont confondues et présentent un point d'inflexion correspondant à la température de Curie de la phase ferromagnétique présente. La température de Curie est proche de 295K ce qui permet de certifier la présence de clusters de Ge_3Mn_5 dans l'échantillon. Il est possible que ces clusters soient présents dans la couche bidimensionnelle et/ou dans les nanofils. Toutefois, l'observation de clusters sur l'image de la figure 86(e) indique une forte probabilité de leur présence dans les nanofils.

Discutons maintenant la présence du double saut d'aimantation observé au niveau des cycles d'aimantation de la figure 89(a) et indiqué par des flèches. Une partie d'un cycle d'aimantation à 5K pour un échantillon implanté avec une dose de $1,5.10^{15}cm^{-2}$ est présenté sur la figure 89(c). Ces deux sauts sont observés pour des valeurs de champ magnétique de -0,27T et de 0,01T comme le montre la dérivée du signal mesuré. Si l'origine du saut à faible champ est indéterminée, on peut avancer une hypothèse pour expliquer le saut proche de 0,3T.

Il a été démontré que le champ d'anisotropie $\mu_0 H_a = \frac{2K}{M_S}$ est de 0,8T dans le Ge_3Mn_5 massif [6]. Récemment, ce même champ d'anisotropie a été mesuré égal à 0,6T pour une assemblée de clusters nanométriques de Ge_3Mn_5 dans une matrice de Ge [7]. Dans

ce cas, quasiment tous les clusters (97%) possèdent leur axe c aligné perpendiculairement au plan de la couche déposée.

La valeur de 0,27T mesurée ici est donc proche de la moitié de celle obtenue dans le cas des clusters de Ge_3Mn_5 dans une matrice de Ge. En théorie, la valeur du champ d'anisotropie d'une assemblée de clusters orientés aléatoirement est divisée par 2 [8].

Il est donc probable que la synthèse de clusters par implantation puisse tendre à les orienter de manière aléatoire ce qui diminuerait le champ d'anisotropie. Il est aussi possible que la présence des nanofils joue un rôle dans ce phénomène. Des mesures d'aimantation en fonction de l'angle de l'échantillon par rapport au champ magnétique pourraient permettre de confirmer cette hypothèse.

VI.3. Conclusion

Les observations faites sur les échantillons de nanofils implantés montrent que les conditions d'implantation doivent être adaptées pour ne pas détruire les nanofils. Pour les doses étudiées et pour une énergie de 10keV, la température de substrat durant l'implantation doit être égale ou supérieure à 300°C afin d'éviter une dégradation de la structure cristalline des nanofils [9-10].

Rappelons que l'implantation d'ions Mn^+ dans le Ge massif à de telles températures conduit à la formation de clusters métalliques riches en Mn. Dans le cas des nanofils, le comportement semble différent. Pour une dose implantée de $5.10^{15}cm^{-2}$ avec une énergie de 10keV et une température de 300°C, le Mn semble dilué dans le cristal de Ge. En augmentant la dose au-delà de $1.10^{16}cm^{-2}$, des précipités riches en Mn sont observés.

Les propriétés magnétiques des nanofils implantés sont très difficiles à mesurer du fait des faibles quantités de matières mises en jeu. Cependant, l'implantation d'ions Mn^+ procure bien des propriétés magnétiques aux nanofils élaborés. En effet, la mesure de nanofils non implantés ne donne aucun signal ferromagnétique même pour l'échantillon brut de croissance pour lequel la quantité de nanofils est élevée. De plus, les mesures effectuées sur des nanofils implantés avec une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$ semblent démontrer l'existence de températures de Curie supérieures à 400K. Ce résultat est très prometteur dans l'optique d'applications utilisant des nanofils semiconducteurs et ferromagnétiques à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

[1] Ferri, F. A., Pereira-da-Silva, M. A., Zanatta, A. R., Evidence of magnetic vortices formation in Mn-based sub-micrometre structures embedded in Si–Mn films, Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42, 132002

[2] Magnano, E., Bondino, F., Cepek, C., Parmigiani, F., Mozzati, M. C., Ferromagnetic and ordered MnSi(111) epitaxial layers, Applied Physics Letters, 2010, 96, 152503

[3] Wu, H. W., Tsai, C. J., Chen, L. J., Room temperature ferromagnetism in Mn+-implanted Si nanowires, Applied Physics Letters, 2007, 90, 043121

[4] Grossi, V., Parisse, P., Passacantando, M., Santucci, S., Impellizzeri, G., Irrera, A., Ottaviano, L., Surface chemistry study of Mn-doped germanium nanowires, Applied Surface Science, 2008, 254, 8093 – 8097

[5] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, U., The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985)

[6] Devillers, T., Etude des propriétés physiques des phases de $Ge_{1-x}Mn_x$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin, thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2008

[7] Jain, A., Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Yu, I., Porret, C., Bayle-Guillemaud, P., Favre-Nicolin, V., Gambarelli, S., Maurel, V., Desfonds, G., Jacquot, J. F., Tardif, S., Structure and magnetism of Ge_3Mn_5 clusters, Journal of Applied Physics, 2011, 109, 013911

[8] Aharoni A., Introduction to the Theory of Ferromagnetism, International series of monographs on physics _ 93, Oxford science publications, 1998

[9] Ottaviano, L., Verna, A., Grossi, V., Parisse, P., Piperno, S., Passacantando, M., Impellizzeri, G., Priolo, F., Surface morphology of Mn^+ implanted Ge(100): A systematic investigation as a function of the implantation substrate temperature, Surface Science, 2007, 601, 2623-2627

[10] Verna, A., Ottaviano, L., Passacantando, M., Santucci, S., Picozzi, P., D'Orazio, F., Lucari, F., De Biase, M., Gunnella, R., Berti, M., Gasparotto, A., Impellizzeri, G., Priolo, F., Ferromagnetism in ion implanted amorphous and nanocrystalline Mn_xGe_{1-x}, Phys. Rev. B, 2006, 74, 085204

Chapitre VII

ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DE NANOFILS DE Ge INTRINSEQUES ET DE MAGNETOTRANSPORT DE NANOFILS DE Ge FONCTIONNALISES PAR UN DEPOT DE GeMn (STRUCTURES CŒUR/COQUILLE)

Comme nous l'avons déjà expliqué au chapitre précédant, nous avons décidé, dans le cadre de ce travail de thèse, d'étudier deux types de nanofils de Ge dopés Mn : des nanofils dopés au Mn par implantation (déjà présentés au chapitre VI) et des structures du type cœur/coquille dans lesquelles le cœur est constitué d'un nanofil Ge et la coquille de l'alliage GeMn. Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes étapes indispensables à la réalisation des structures cœur/coquille Ge/GeMn et à la mise en évidence de leurs propriétés magnétiques par des mesures de magnétotransport. Nous avons tenté d'effectuer des mesures magnétiques au SQUID sur des nanofils cœur/coquille (nanofils hétérostructurés) séparés de leur substrat comme nous l'avons fait pour des nanofils de Ge implantés au Mn (chapitre VI). Dans le cas des nanofils hétérostructurés, le niveau de signal s'est avéré trop faible pour le différencier distinctement de celui du support utilisé (suprasil).

Les nanofils de Ge auxquels nous avons fait appel pour élaborer les structures cœur/coquille et pour les mesures de transport sont majoritairement des nanofils synthétisés par CVD[42]. Nous avons tenté de contacter des nanofils de Ge élaborés par MBE mais de nombreuses difficultés techniques ont été rencontrées. Ces difficultés sont surtout liées à leur très faible diamètre (de l'ordre de 40nm). Le diamètre des nanofils élaborés par CVD est plus important et l'obtention de nanofils longs est plus aisée par cette technique.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les propriétés de transport de nanofils de Ge intrinsèques (paragraphe VII.1). Ensuite, nous présenterons la fonctionnalisation de nanofils de Ge par la croissance épitaxiale d'une couche de GeMn à leur surface (paragraphe VII.2). Nous terminerons ce chapitre par une étude de leurs propriétés de magnétotransport. Une partie non négligeable de ce travail a consisté à mettre au point une procédure de prise de contacts sur ce type de nanofils. Nous avons décidé de regrouper toute la partie concernant l'aspect technologique de la prise de contacts dans l'annexe de cette thèse.

VII.1. Transport dans des nanofils de germanium intrinsèques individuels

Dans cette partie, nous nous proposons de présenter des résultats de mesures de transport dans des nanofils de Ge uniques. Avant de présenter les résultats obtenus, intéressons-nous à quelques références bibliographiques qui permettront de se faire une idée sur les comportements auxquels on peut s'attendre.

---

[42] Nanofils élaborés à partir de germane et d'une couche d'or démouillée. Gentile, P., Oehler, F. et al., laboratoire SiNaPS / SP2M / INAC / CEA Grenoble, travail non publié à ce jour. Dans ce chapitre, les quelques résultats portant sur des nanofils élaborés par MBE seront précisés dans le texte

VII.1.1. Références bibliographiques

▪ *Nanofils de Si*

Même si le travail présenté ici concerne exclusivement le comportement électrique des nanofils de Ge, il est intéressant d'évoquer le comportement rapporté dans la littérature au sujet des nanofils de Si.

Pour cela, citons tout d'abord le travail de Cui et al. du groupe de Lieber sur la fabrication de transistors planaires à base de nanofils de Si. Les nanofils concernés sont élaborés par CVD assistée par laser et présentent des diamètres compris entre 60 et 150nm. Les nanofils peuvent être intrinsèques ou dopés p ou n [2]. Les nanofils sont d'abord dispersés sur un substrat de Si de faible résistivité et oxydé en surface sur une épaisseur de 600nm. Ils sont alors contactés par des électrodes définies par lithographie électronique, dépôt métallique et lift-off. Les électrodes sont constituées de 50nm d'aluminium et 150nm d'or évaporés thermiquement. Les électrodes déposées servent de contact de source et drain alors que la face arrière du substrat de Si est utilisée comme électrode de grille. Un dispositif de ce type est présenté sur la figure 90.

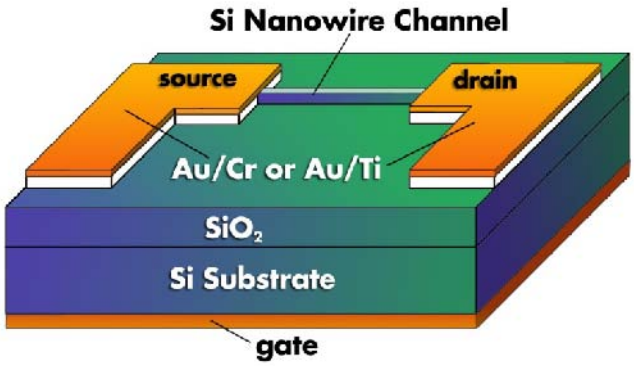

Figure 90 : Schéma d'un transistor planaire utilisant un nanofil de Si. Dans cet exemple, la nanofil constitue le canal de conduction et la couche de SiO_2 le diélectrique de grille. Les électrodes drain et source sont formées par dépôt de couches de chrome et d'or ou de titane et d'or. L'électrode de grille est obtenue en polarisant le substrat de Si qui doit alors être suffisamment dopé pour présenter un caractère métallique

Lors de mesures effectuées sur un dispositif de ce type, le premier constat est celui de la nature des contacts. Aussi, le contact électrique sur les nanofils intrinsèques n'est pas parfaitement ohmique puisque la caractéristique courant-tension n'est pas linéaire sur la gamme de tension utilisée (-1V à 1V). Ce comportement peut être attribué à la barrière Schottky formée au niveau du contact métal/semiconducteur. Par ailleurs, les nanofils intrinsèques présentent un comportement p. En effet, l'application d'une tension de grille positive augmente leur résistivité. Pour une tension de grille nulle, cette résistivité est de l'ordre de 400Ω.cm.

Le comportement des nanofils dopés p diffère selon le rapport des flux de silane et de diborane utilisés pour la croissance. Pour un rapport silane/diborane de 1000, les contacts sont ohmiques. La résistivité mesurée est plus faible, autour de 1Ω.cm. l'application d'une tension de grille permet encore de modifier la résistivité du dispositif. Pour un rapport silane/diborane de 2, la résistivité chute de manière importante et devient de l'ordre de 10^{-2}Ω.cm. L'application d'une tension de grille ne permet plus de modifier leur résistivité. Cela signifie que la concentration en porteurs est très élevée, proche de la limite métallique [3] (pour information, la transition de Mott correspondant à la transition non métal/métal dans un matériau se produit pour une concentration proche de $2.10^{17}cm^{-3}$ dans le Ge dopé Mn [4]).

Pour les nanofils n, le contact n'est pas idéal (ohmique). L'application d'une tension de grille montre tout de même un comportement n. Pour des nanofils faiblement dopés au phosphore, la résistivité vaut 260Ω.cm ce qui suggère un faible dopage et/ou une faible

mobilité électronique. Pour un fort dopage, la résistivité chute et vaut $2.10^{-2}\Omega$.cm. Dans ce cas, elle ne dépend plus de la tension de grille.

Ces différences de comportement et résistivités indiquent qu'un bon contrôle des propriétés électriques des nanofils est possible en ajustant leur dopage.

Un modèle est alors développé pour extraire la mobilité en fonction de la réponse du courant drain-source en fonction de la tension de grille. Les valeurs extraites donnent des mobilités de l'ordre de 6.10^{-3}cm²/(V.s) pour les nanofils intrinsèques et de 3cm²/(V.s) pour les nanofils faiblement dopés p. La valeur obtenue pour les nanofils dopés p est comparable à celle du Si massif dont la concentration en dopants est de 10^{20}cm^{-3}.

Une autre étude avec des nanofils de faibles diamètres (10-20nm) permet d'éliminer les effets liés aux variations de taille [5]. Cette fois, des contacts Ti/Au recuits par traitement thermique rapide ou Rapid Thermal Annealing (RTA) à 600°C pendant 3 minutes sous « forming gas » (mélange à 10%H_2 + He) sont systématiquement utilisés. Le recuit RTA est présenté comme (i) permettant d'améliorer le contact entre le métal et le nanofil par la formation d'un siliciure présentant une faible barrière Schottky avec le Si p et (ii) de passiver les états pièges aux interfaces Si-SiO_x. De plus, une passivation chimique de la surface améliore grandement la réponse à la tension de grille. Cela suggère l'existence d'états pièges en surface peut compenser ou écranter le champ électrique créé par la grille. Il est possible que ces états piègent ou diffusent les porteurs.

▪ *Nanofils de Ge*

L'emploi du Ge en lieu et place du Si ne modifie pas le principe de fonctionnement des transistors. Le but recherché est souvent une simple amélioration des performances du fait des mobilités plus élevées dans le Ge. Cependant, l'utilisation du Ge induit des difficultés technologiques supplémentaires.

Greytak et al. du groupe de Lieber ont travaillé sur la fabrication de transistors à base de nanofils de Ge dopés n et p, orientés [110] et présentant des diamètres de l'ordre de 20nm [6]. Les nanofils sont synthétisés en trois étapes : (i) croissance de nanofils de Ge de très faible diamètre (~10nm) à une température de 285°C, (ii) dépôt d'une couche de dopants (bore ou phosphore) et (iii) croissance d'une couche coquille de Ge de 5nm d'épaisseur à une température de 380°C. Ce type de dopage obtenu par changement abrupt de composition est qualifié de δ-doping. Il permet à la fois de doper les nanofils et d'écranter les états pièges présents à la surface des nanofils.

Après croissance, les nanofils sont dispersés sur un substrat de Si dégénéré[43] couvert d'une couche d'oxyde de zirconium (ZrO_2) de 60nm servant de diélectrique de grille. Les contacts source et drain sont constitués de Ti, la face arrière du substrat de Si servant d'électrode de grille.

Les dispositifs obtenus montrent bien des comportements n et p en fonction du dopage employé. Les courbes courant-tension sont linéaires à faible tension appliquée (<0,5V), signe d'un contact ohmique avec une résistance de contact relativement faible. Une saturation du signal est observée à forte différence de potentiel, au-delà de 2V. Les courants atteints sont de quelques µA pour 1V appliqué entre les électrodes de source et de drain. Comme dans les cas précédents, le dispositif répond bien à la sollicitation de grille en présentant des rapports de courant ON/OFF supérieurs à 10^4 pour les nanofils dopés au bore. La mobilité obtenue est supérieure à 100cm²/(V.s) pour les nanofils dopés au bore.

Wang et al. ont travaillé sur la fabrication de transistors utilisant des nanofils de Ge dopés p présentant des diamètres de l'ordre de 20nm [7]. Une attaque chimique HCl permet

[43] Un semiconducteur est dit "dégénéré" lorsque son niveau de Fermi entre dans une des bandes de valence ou de conduction. Cela se produit pour des très forts taux de dopage et le comportement du matériau est métallique

de retirer l'oxyde de Ge présent à la surface des nanofils avant de les contacter par lithographie. Dans ce travail, le substrat n'est pas utilisé comme électrode de grille. A la place, une électrode est définie en face avant comme présenté sur la figure 91. De ce fait, la distance entre la grille et le nanofil est limitée ce qui permet de concevoir des dispositifs proches d'applications industrielles. Deux configurations différentes sont utilisées pour réaliser les dispositifs :

- La première configuration consiste en l'utilisation de 10nm de SiO_2 comme diélectrique de grille et des contacts en palladium. Les contacts sont recuits sous atmosphère d'Ar à 250°C pendant 1h pour obtenir un comportement ohmique. Un comportement de type p est obtenu avec un courant de l'ordre du µA pour une tension de 1V. La mobilité estimée atteint plusieurs centaines de cm²/(V.s). Un fait intriguant concerne le fait que les nanofils non dopés soient isolants sur une large gamme de tension de grille ;
- L'utilisation de 12nm de HfO_2 comme oxyde de grille (constante diélectrique κ=17) déposé par Atomic Layer Deposition (ALD) à 300°C et de contacts Ti/W ne modifie quasiment pas les propriétés de transport. La seule différence est une légère dégradation de la mobilité. On peut attribuer ce phénomène à d'éventuels états d'interface entre le nanofil et le HfO_2.

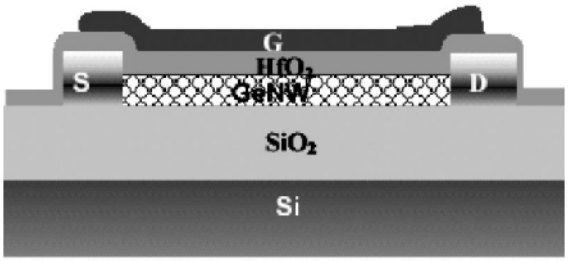

Figure 91 : Schéma d'un transistor planaire fabriqué à partir d'un nanofil de Ge et utilisant une grille en face avant. D'après [7]

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons pu avoir un aperçu des méthodes utilisées pour parvenir à la réalisation de transistors planaires à base de nanofils de Ge. Quelques points ont une influence particulière sur les comportements observés :

- le métal utilisé pour définir les contacts ainsi qu'un éventuel recuit ;
- le taux de dopage du nanofil ;
- la passivation de la surface du nanofil.

La combinaison des deux premiers points cités détermine la hauteur de barrière énergétique pour l'injection de porteurs dans le nanofil. Il est important de disposer de contacts ohmiques pour la réalisation de mesures fiables. Dans ce cas, la résistivité mesurée est effectivement celle du nanofil et la résistance série liée aux contacts est négligeable. Dans le cas contraire, il faut pouvoir réaliser des mesures avec une géométrie 4 contacts pour évaluer l'influence des contacts et extraire seulement la partie du signal correspondant au nanofil.

Le troisième point cité ne modifie a priori pas (ou alors faiblement) le comportement des contacts. En revanche, il peut fortement influencer la réponse à une sollicitation électrostatique liée à l'application d'une tension de grille. Une surface mal passivée présente des états pièges du fait des liaisons pendantes à l'interface air/nanofil. L'application d'une tension de grille peut, dans certains cas, seulement servir à compenser électriquement l'influence des états de surface [5].

VII.1.2. Mesures de transport dans des nanofils de Ge intrinsèques

VII.1.2.1. Comportement électrique

La figure 92 présente des images MEB de l'échantillon de nanofils de Ge élaboré par CVD et du dispositif fabriqué à partir de ces nanofils, ainsi que les caractéristiques courant-tension mesurées.

L'échantillon de nanofils, que l'on peut observer sur la figure 92(a), a été synthétisé à 420°C à partir d'un film d'or démouillé. Les diamètres de nanofils obtenus dans ces conditions sont élevés. Le diamètre moyen est proche de 200nm mais on peut trouver des nanofils de diamètre supérieur à 350nm. La longueur de ces nanofils est de l'ordre de 5µm et leur densité d'environ 2,8µm^{-2}.

Pour effectuer des mesures de transport, l'or présent sur les nanofils a tout d'abord été retiré à l'IKI. Des nanofils ont été déposés à la surface d'un substrat dopé p^{++} recouvert de 110nm de SiO_2. Sur le nanofil de 370nm de diamètre choisi pour la fabrication du dispositif, des contacts ont été formés par dépôt de 50nm de Ti, 200nm d'Al et 50nm d'Au. La longueur de nanofil connectée est de 1,46µm comme on peut le voir sur la figure 92(b).

Nature des contacts et hauteur de barrière

Le graphique de la figure 92(c) présente la caractéristique I(V) du dispositif pour une tension appliquée entre -1V et 1V. Cette caractéristique est quasiment symétrique par rapport à l'origine mais n'est pas linéaire. Cela indique l'existence de barrières Schottky au niveau des contacts. De plus, le dispositif semble proche d'une saturation en courant à un niveau inférieur au µA pour une différence de potentiel de 1V appliquée.

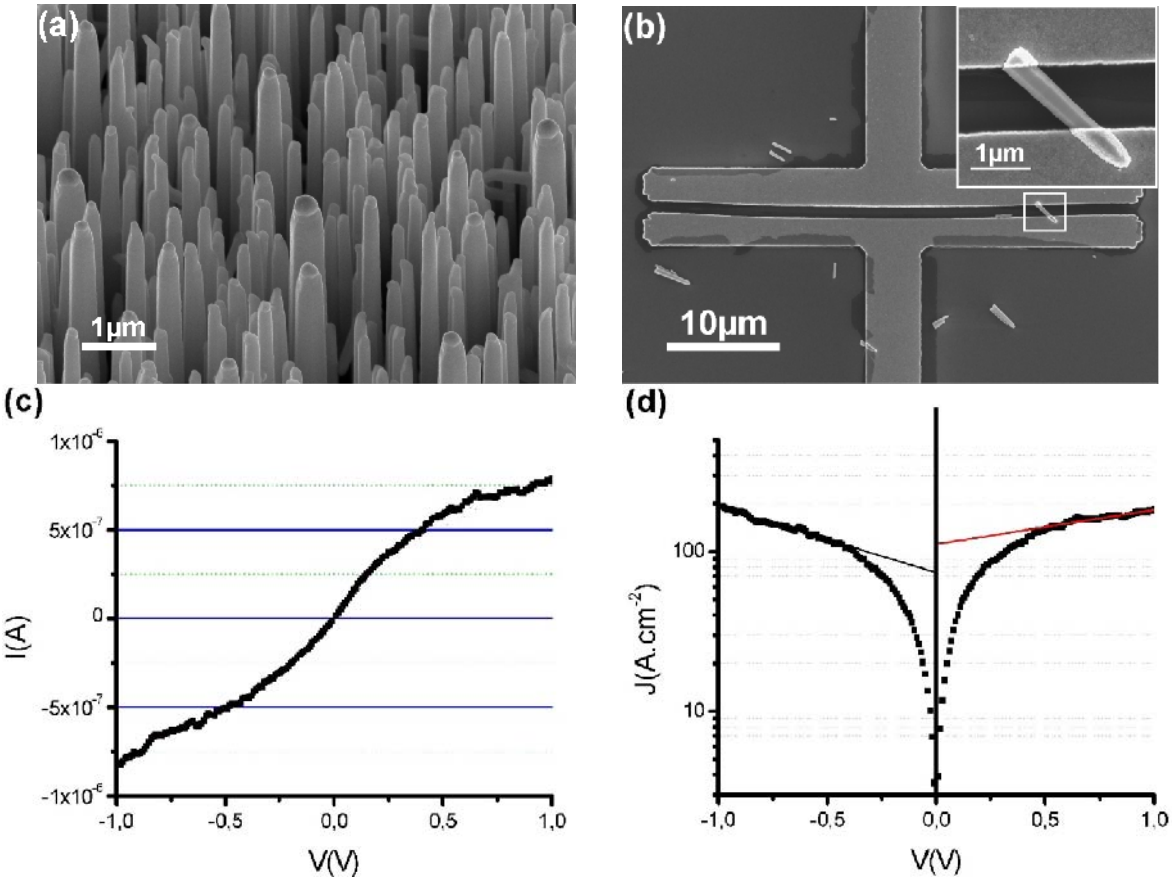

Figure 92 : (a) Caractéristique courant-tension pour le nanofil de Ge intrinsèque de 370nm de diamètre et (b) densité de courant en fonction de la tension appliquée

Il est possible d'évaluer la hauteur de barrière de potentiel pour les porteurs. Pour cela, on trace la densité de courant dans le nanofil en fonction de la différence de potentiel appliquée à ses bornes. La figure 92(d) présente ce tracé. L'expression de la densité de courant en polarisation directe s'écrit :

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B0}}{kT}\right)\exp[\frac{q(\Delta\phi + V)}{kT}] \quad (38)$$

où A^{**} est la constante de Richardson effective, T la température, q la charge de l'électron, Φ_{B0} la hauteur de barrière asymptotique, k la constante de Boltzmann, V le potentiel appliqué sur le semiconducteur et $\Delta\Phi$ la diminution de barrière due à l'émission Schottky [1].

Sur le tracé de la figure 92(d), la densité de courant extrapolée pour une tension nulle est la densité de courant à saturation J_{S0} pour une différence de potentiel appliquée nulle. Ici, on obtient $73{,}8 \leq J_{S0} \leq 110{,}9 A.cm^{-2}$. Cette valeur de J_{S0} peut être reliée à la hauteur de barrière ressentie par les porteurs par $\phi_{Bn} = \frac{kT}{q}\ln(\frac{A^{**}T^2}{J_{S0}})$. En prenant T=293K et A^{**}=128A.cm^{-2}.K^{-2} [8], on obtient une hauteur de barrière proche de 295meV. Si les valeurs de A^{**} trouvées dans la littérature sont variables, l'influence de cette constante est faible. Pour A^{**}=40,8A.cm^{-2}.K^{-2} [1], la hauteur de barrière est proche de 267meV. Cette valeur reste relativement faible par rapport aux hauteurs de barrière obtenues pour d'autres métaux (Ag, Al, Au, Cu, Ni…) sur du Ge qui sont plutôt de l'ordre de 500meV [1].

Résistivité et taux de dopage

La pente de la caractéristique présentée sur la figure 92(c) permet d'estimer grossièrement la résistance du dispositif et la résistivité du nanofil. Elles sont respectivement d'environ 1MΩ et de l'ordre de 30Ω.cm. Le taux de dopage correspondant dans le Ge massif serait de 10^{14}cm^{-3} [44].

Influence de la tension de grille

Le graphique de la figure 93 présente l'évolution du courant source-drain en fonction de la tension de grille V_G pour différentes valeurs de polarisation source-drain V_{SD}. A V_G nulle, on obtient un niveau de courant déterminé par la polarisation V_{SD}. En appliquant une tension V_G négative, le niveau de courant augmente légèrement mais son évolution reste faible. En revanche, en appliquant une tension V_G positive, le niveau de courant diminue rapidement pour tendre vers une saturation pour V_G supérieure à 15V. Cet effet correspond à une déplétion des trous dans le canal de conduction. Ici, le rapport I_{ON}/I_{OFF} atteint une valeur de 8,7 pour une tension V_{SD} de 0,5V. Des effets d'hystérésis importants sont aussi observables. Ils peuvent être attribués au piégeage des porteurs sur les états de surface qui ne sont pas passivés.

[44] http://www.solecon.com/sra/rho2ccal.htm

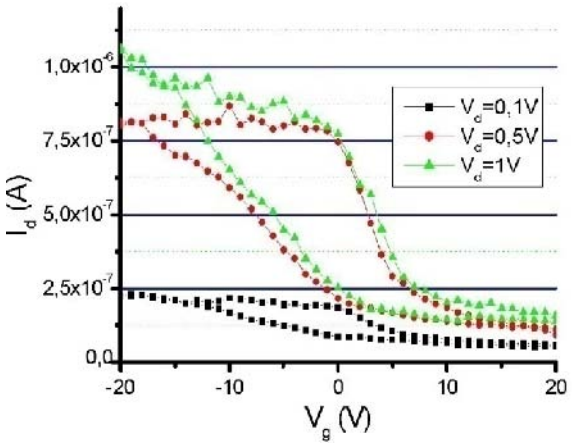

Figure 93 : Evolution du courant source-drain en fonction de la tension de grille appliquée

Nos mesures correspondent à un comportement transistor à canal p fonctionnant en régime de déplétion : (i) une certaine densité de trous est présente initialement dans le nanofil ; (ii) l'application d'une tension V_G négative ne permet quasiment pas d'apporter des trous additionnels pour enrichir le canal ; (iii) par contre, pour V_G positive, il est possible d'attirer des électrons dans le nanofil ce qui équivaut à refouler des trous en dehors de celui-ci.

Il est aussi possible d'évaluer la mobilité des porteurs dans le dispositif. La transconductance g_m dans la gamme où le courant sature (soit entre V_G compris entre -15 et -20V environ) est faible : $g_m = \frac{\partial I_{Dsat}}{\partial V_G} = 4nS$.

En utilisant le modèle d'un cylindre sur un plan, la capacité entre le nanofil et la grille s'écrit [7] $C_{ox} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{SiO_2}L}{\cosh^{-1}(\frac{r+t_{ox}}{r})}$ avec ε_0 la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-12}m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$), ε_{SiO2} la permittivité relative du SiO_2 (3,9), L la longueur du nanofil connecté, r son rayon et t_{ox} l'épaisseur de SiO_2. Avec ce modèle, on obtient C_{ox}≈0,63fF.

En appliquant le modèle du transistor « Metal Oxide Semiconductor » (MOSFET) au cas de notre dispositif, on peut exprimer la mobilité des porteurs μ en fonction de g_m [1] : $\mu = \frac{g_m L^2}{C_{ox}V_{SD}}$. Appliqué à l'exemple présenté ici, on obtient μ≈0,23cm².V^{-1}.s^{-1}. Cette valeur de mobilité est très faible par rapport à la mobilité des porteurs dans le Ge massif (1900cm².V^{-1}.s^{-1} pour les trous[45]).

Les performances associées au contrôle de la densité de porteurs dans le canal sont donc plutôt mauvaises. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que la surface du nanofil n'ait pas été passivée. On peut penser que la présence d'impuretés (restes de résines …) à la surface affecte fortement les propriétés de conduction.

[45] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/electric.html

VII.1.2.2. Comportement électrique après nettoyage de la surface par plasma O_2

Afin d'évaluer l'influence de la propreté de la surface du nanofil, l'échantillon a été traité par plasma O_2 faible puissance pendant 1min dans un bâti TEGAL RIE 915. L'effet de ce plasma est superficiel et peut légèrement oxyder la surface mais ne modifie en aucun cas les propriétés de volume du nanofil. La figure 94 résume les caractéristiques obtenues après nettoyage plasma.

Les caractéristiques I(V) des figures 94(a) et 94(b) montrent un caractère désormais ohmique du dispositif. Les niveaux de courant n'ont rien à voir avec les valeurs précédemment obtenues puisque l'on obtient maintenant pratiquement 3µA pour 0,1V appliqué. La pente de la caractéristique permet d'évaluer la résistance du dispositif à 36kΩ. Cette valeur de résistance correspond à une résistivité de 1,1Ω.cm soit un taux de dopage de $3.10^{15}cm^{-3}$.

La caractéristique densité de courant en fonction de la tension de la figure 94(b) permet d'estimer la hauteur de barrière à environ 280meV pour A^{**}=128A.cm^{-2}.K^{-2} et à environ 251meV pour A^{**}=40,8A.cm^{-2}.K^{-2}. La hauteur de barrière a donc diminué suite au traitement par le plasma O_2.

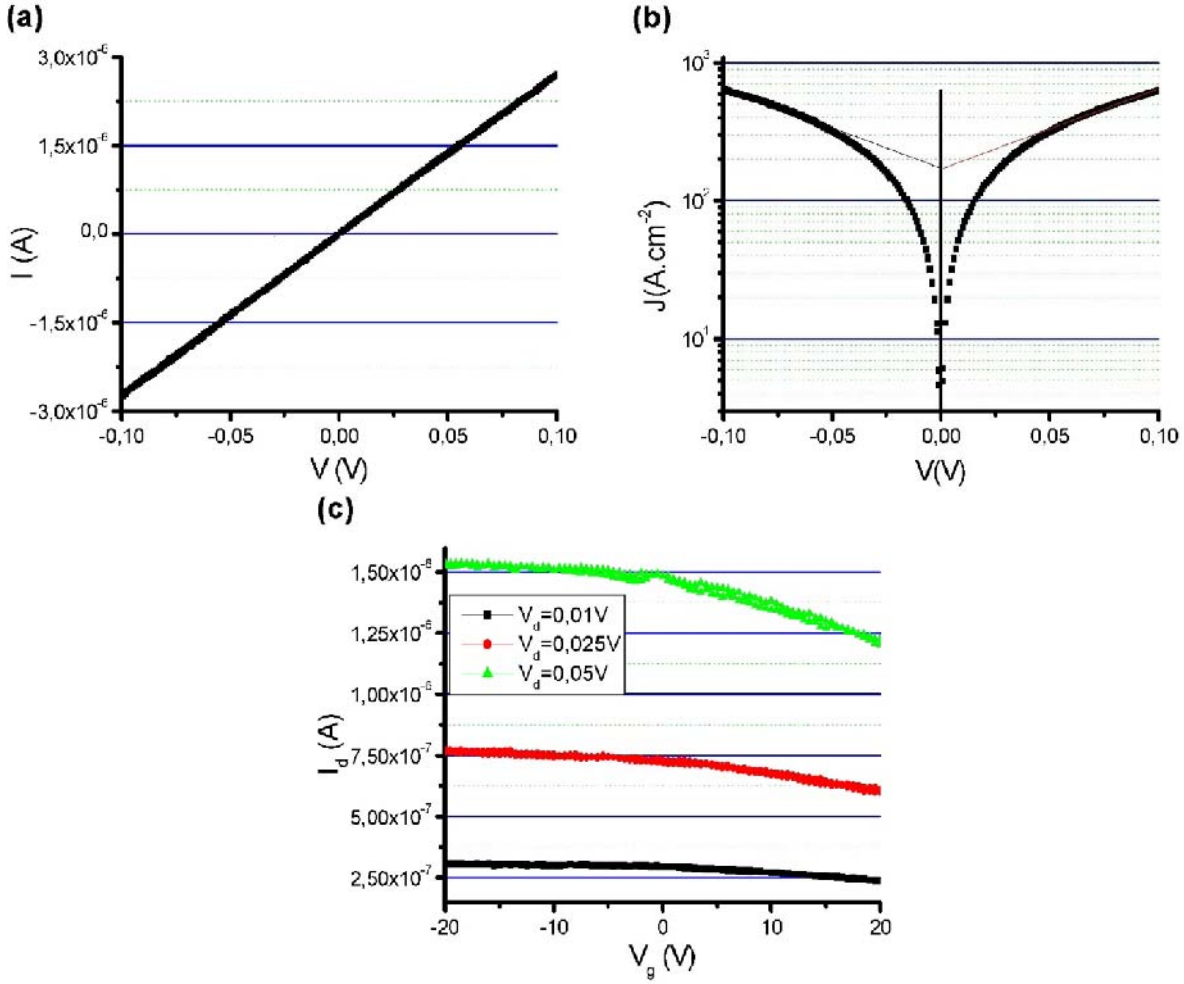

Figure 94 : Caractéristiques obtenues après plasma O_2. (a) Caractéristique I(V), (b) densité de courant en fonction de la tension appliquée et (c) évolution du courant source-drain en fonction de la tension de grille appliquée

Enfin, le graphique de la figure 94(c) montre l'influence de la tension de grille sur les propriétés de transport. Encore une fois, on obtient un comportement de type p en régime de

déplétion. La quantité de charges contrôlée est plus faible que dans le nanofil avant le traitement plasma. Pour une tension V_{SD}=0,05V, une tension de grille V_G=20V permet de réduire la densité de courant d'environ 20% par rapport à sa valeur à V_G=0V. De plus, l'effet d'hystérésis est quasiment nul. L'influence des états de surface est donc fortement réduite. Par ailleurs, le rapport I_{ON}/I_{OFF} diminue (I_{ON}/I_{OFF}=1,3 pour V_{SD}=0,05V) et la mobilité extraite vaut μ=0,9+/-0,4cm².V^{-1}.s^{-1} (selon la valeur de V_{SD}). Bien que la mobilité semble légèrement plus importante suite au nettoyage plasma, la valeur obtenue reste très faible par rapport au Ge massif.

VII.1.3. Conclusion sur le transport dans les nanofils de Ge

Les performances du dispositif présentées dans cette partie sont plutôt mauvaises par rapport aux meilleurs résultats décrits dans la littérature. Il est clair qu'un travail sur l'influence de nombreux paramètres devrait être conduit. On peut donner comme exemple :

- une optimisation des métaux utilisés pour les contacts et de leur traitement thermique pour améliorer le comportement des jonctions. Dans notre cas, nous n'avons pas voulu recuire les contacts puisque, comme nous le verrons au paragraphe VII.2, une température supérieure à 200°C peut provoquer des modifications structurales dans les nanofils cœur/coquille Ge/GeMn ;
- une mise en place d'une passivation efficace de la surface des nanofils de Ge notamment par le dépôt d'un diélectrique à leur surface ;
- une optimisation de la structure cristalline des nanofils pour essayer d'éliminer d'éventuels défauts structuraux ;
- une amélioration des caractéristiques géométriques des nanofils (diamètre, rugosité de surface …) …

L'optimisation de tous ces paramètres et surtout le contrôle du dopage des nanofils permettraient certainement d'améliorer considérablement les performances (résistivité, mobilité, rapport I_{ON}/I_{OFF} …) en vue d'applications.

Ce travail nous a néanmoins permis de mettre en place les procédés et les méthodes de caractérisation que nous allons utiliser pour étudier le magnétotransport de nanofils cœur/coquille (paragraphe VII.2.4). Par ailleurs, il nous a paru indispensable de mener à bien ce travail pour disposer de références pour notre étude sur les structures cœur/coquille.

VII.2. Elaboration des hétérostructures Ge/GeMn et étude de leur magnétotransport

VII.2.1. Conditions d'élaboration

Dans cette partie, nous allons présenter les conditions d'élaboration de la couche coquille de GeMn par la voie MBE sur des nanofils de Ge fabriqués par CVD. La procédure d'élaboration de couches de GeMn présentant une bonne qualité cristalline est assez simple :

- un échantillon de nanofils est observé au MEB pour connaître la densité, le diamètre et la longueur des nanofils ;
- cet échantillon est traité par une solution chimique IKI afin de retirer l'or présent à la surface des nanofils ;
- il est ensuite désoxydé par traitement HCl ou simplement à l'eau déionisée avant son introduction dans le bâti d'épitaxie par jets moléculaires ;
- l'échantillon est dégazé à 600°C pendant 1 heure ;
- la température de substrat est stabilisée à 200°C et la croissance de GeMn est effectuée. La température de substrat est un paramètre déterminant pour la qualité cristalline de la couche de GeMn déposée. Pour une température inférieure à 200°C, la qualité cristalline n'est pas satisfaisante. La croissance à une température supérieure à 200°C peut induire la formation de précipités métalliques de Ge_3Mn_5 [9] ;

- enfin, le dépôt d'une très fine (1nm) couche de Si amorphe[46] est utilisé pour protéger la surface contre l'oxydation (voir annexe). Cette couche de Si est éliminée par gravure au plasma Ar avant la prise de contacts.

Pendant les étapes de dépôt de GeMn et Si, une rotation de l'échantillon est mise en place afin d'homogénéiser au maximum les épaisseurs déposées.

Pour la partie croissance, nous allons considérer deux cas : le dépôt d'une couche de GeMn à la surface de nanofils de Ge élaborés par MBE et le même type de dépôt à la surface de nanofils de Ge élaborés par CVD.

▪ *GeMn sur nanofils MBE*

Tout d'abord, attachons-nous à la formation d'hétérostructures à partir de nanofils MBE. Pour ce système, les difficultés sont liées au faible diamètre des nanofils et à leur orientation. Le faible diamètre rend les nanofils plus fragiles vis-à-vis des divers traitements nécessaires à la réalisation de dispositifs. L'orientation des nanofils non perpendiculaire à la surface de l'échantillon engendre une inhomogénéité dans l'épaisseur de GeMn déposée.

La figure 95 présente un exemple de structure obtenue après dépôt d'une épaisseur équivalente à 20nm de GeMn en couche bidimensionnelle avec 8% de Mn[47] à une température de substrat de 130°C. Si l'aspect des nanofils hétérostructurés laisse supposer un dépôt homogène (figure 95(a)), l'observation de ces mêmes nanofils en transmission montre que ce n'est pas tout à fait le cas (figure 95(b)). La surface du nanofil est bien recouverte mais l'épaisseur déposée varie en fonction de l'exposition au flux de GeMn.

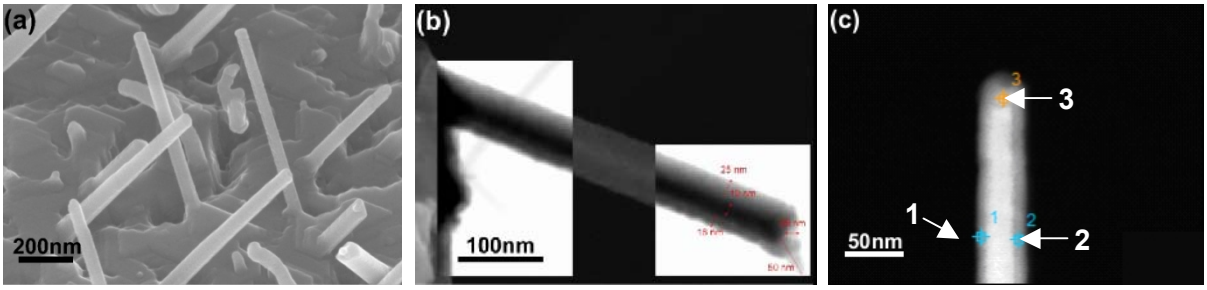

Figure 95 : Hétérostructures Ge/GeMn formées par dépôt de 20nm de GeMn à 130°C. (a) Image MEB de l'échantillon directement après dépôt et (b) image STEM obtenue après dispersion de nanofils hétérostructurés sur une grille de cuivre avec membrane de carbone ultramince. (c) Zones d'analyse EDX de la composition de l'échantillon

Cette inhomogénéité est confirmée par analyse en spectroscopie de rayons X (EDX). L'image de la figure 95(c) présente les différentes zones d'accumulation du signal. La comparaison des signaux obtenus aux différents points indique une épaisseur variable pour la couche de GeMn. De plus, les mesures EDX montrent une concentration en Mn plus importante au point 3 (soit au sommet du nanofil ; 6,9%Mn) qu'au point 2 (4,8%Mn) et au point 1 (0,9%Mn). Le diamètre de la poire d'interaction (voir chapitre 3) entre les électrons (ici à une énergie de 30keV) et la matière peut être plus important que l'épaisseur de la couche de GeMn. Aussi, une partie du signal provient du cœur de Ge dans le nanofil. Il ne faut donc pas tenir compte des valeurs absolues. Néanmoins, la présence de Mn autour des nanofils a pu être confirmée et une tendance à l'inhomogénéité dans le dépôt a pu être mise en évidence.

---

[46] Les raisons d'un dépôt de Si amorphe sont discutées en annexe

[47] Les concentrations en Mn pour les couches déposées ont été déterminées par des mesures de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford ou Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) sur des échantillons de calibration

Nous avons cherché à résoudre ce problème en augmentant la température lors du dépôt. Entre 130°C et 200°C (non présenté ici), le comportement reste sensiblement le même.

▪ *GeMn sur nanofils CVD*

L'emploi de nanofils CVD se justifie par leurs caractéristiques géométriques et leur orientation. Une image MEB d'un échantillon de nanofils de Ge élaborés par CVD sur un substrat de Ge(111) à partir de colloïdes d'or de 100nm est présentée sur la figure 96. Les nanofils sont orientés perpendiculairement au plan de la surface (figure 96(a)), leur diamètre moyen est de l'ordre de 140-150nm et leur longueur de l'ordre de 3,4µm (figure 96(b)).

Le fait de disposer de nanofils orientés perpendiculairement à la surface permet un dépôt plus homogène. Les nanofils sont plus longs (que ceux élaborés par MBE) et leur diamètre est aussi plus important. Ces deux derniers paramètres facilitent considérablement la prise de contact sur des nanofils individuels. Les différentes étapes de fabrication de dispositifs sont moins sensibles aux différents passages en solution.

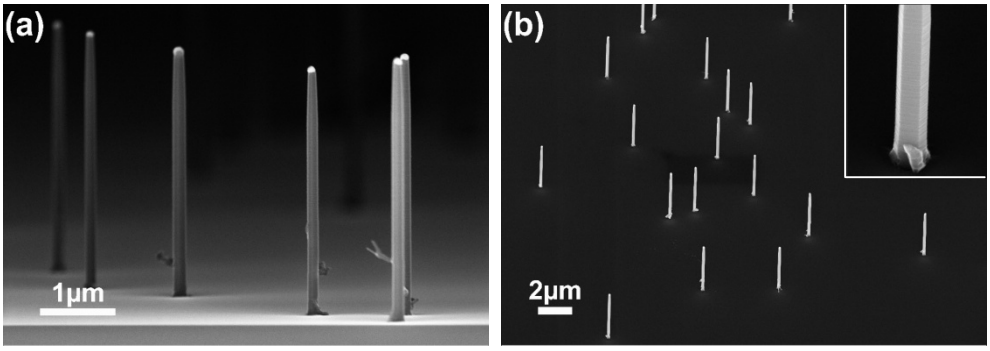

Figure 96 : Images MEB de l'échantillon de nanofils élaborés par CVD sur un substrat de Ge(111) en vues inclinées (a) à 5° et (b) à 45° de la surface. L'insert de la figure 96(b) montre les facettes apparentes à la surface des nanofils

La figure 97 présente des images MEB de deux exemples de structures obtenues après dépôt d'une épaisseur équivalente à 20nm de GeMn à une température de 200°C.

Tout d'abord, l'image d'un nanofil avant dépôt (ayant seulement subi un retrait d'or à l'IKI) est présentée sur la figure 97(a). Cette image montre les facettes caractéristiques des nanofils et une très légère rugosité de surface probablement liée au retrait de l'or par voie chimique.

Les images des figures 97(b) et 97(c) montrent la surface de nanofils après dépôt de 20nm de GeMn (avec des concentrations en Mn respectives de 6% et 10% de Mn) et capping Si amorphe de 1nm. La rugosité de surface apparente des nanofils cœur/coquille Ge/GeMn est plus importante que celle de nanofils avant le dépôt. Ceci peut être dû à la fois au dépôt de Si (comme démontré par Goldthorpe et al. [10]) et au dépôt de la couche de GeMn. L'augmentation de la rugosité de surface avec la concentration en Mn est bien connue en ce qui concerne le dépôt de couches minces de GeMn sur Ge(001) [9].

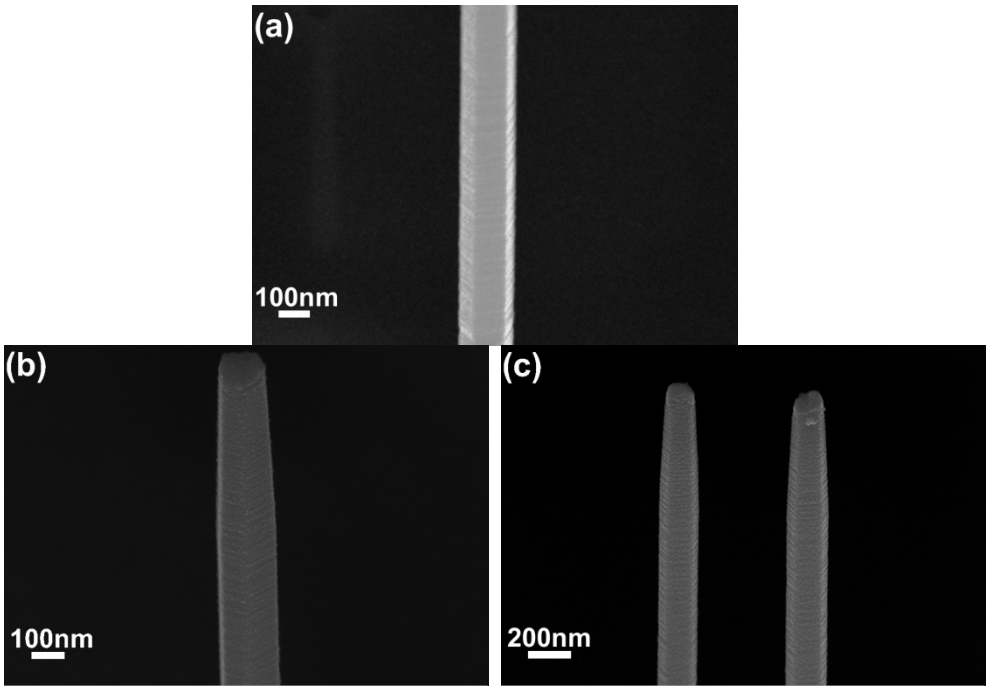

Figure 97 : Images MEB de nanofils au cours du procédé de formation d'hétérostructures Ge/GeMn. (a) Image MEB d'un nanofil après retrait de l'or à L'IKI. Une faible rugosité de surface est apparente sur les flancs du nanofil. (b) et (c) Images MEB de nanofils hétérostructurés Ge/GeMn/Si avec (b) 6% de Mn et (c) 10% de Mn. La rugosité apparente de la surface augmente avec la concentration en Mn

VII.2.2. Caractérisations structurales des hétérostructures Ge/GeMn

Afin d'avoir des informations sur la structure cristalline des nanofils hétérostructurés, nous avons effectué des observations en microscopie électronique en transmission. Ces observations sont résumées sur la figure 98.

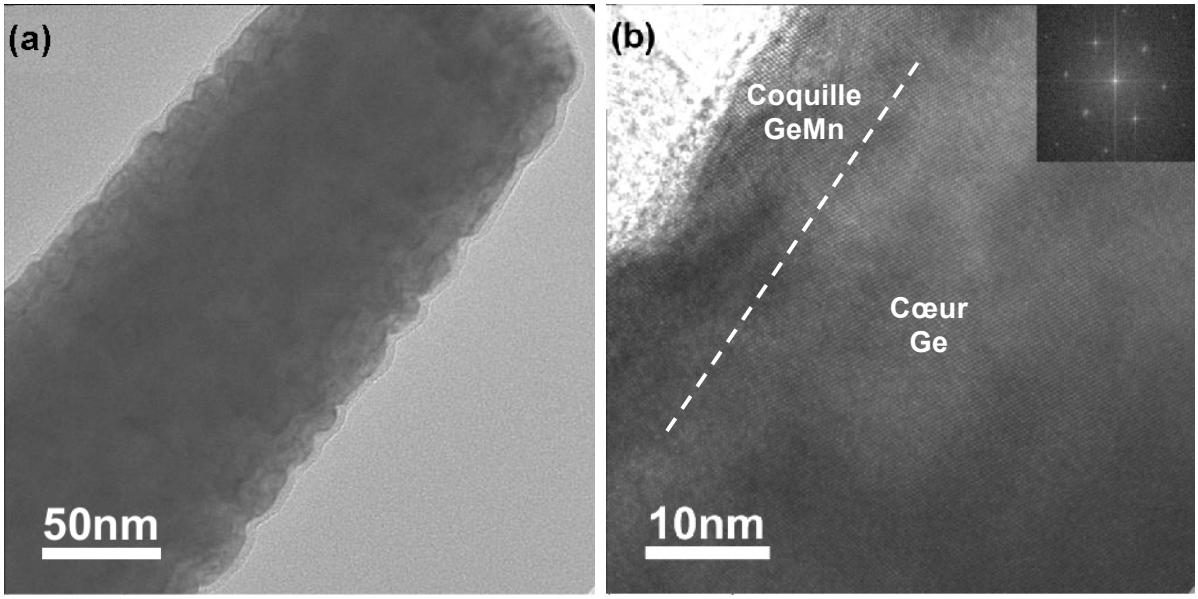

Figure 98 : Images TEM d'un nanofil hétérostructuré Ge/GeMn/Si avec une couche de GeMn à 10% de Mn élaborée à 200°C (a) en faible grandissement et (b) en haute résolution. Le trait en pointillés indique la position supposée de l'interface Ge/GeMn. L'insert de la figure 98(b) est la transformée de Fourier associée à cette image

Des images TEM acquises sur un nanofil hétérostructuré Ge/GeMn/Si avec une couche de GeMn à 10% de Mn déposée à 200°C sont présentées sur les figures 98(a) et 98(b). L'image faible grandissement de la figure 98(a) permet d'apprécier l'importance de la rugosité de surface de ce nanofil hétérostructuré de 135nm de diamètre. Par contre, il n'est pas possible, dans ce cas, d'observer la transition entre le cœur de Ge et la coquille de GeMn. Cela peut être attribué à l'épaisseur relativement élevée que le faisceau d'électrons doit traverser. L'image de la figure 98(b), acquise dans une zone proche de la surface de ce même nanofil, permet d'observer la structure cristalline en haute résolution. Le nanofil et surtout la coquille de GeMn semblent parfaitement monocristallins comme on peut l'observer sur la transformée de Fourier en insert.

VII.2.3. Comportement électrique

La figure 99 présente une image MEB du dispositif ainsi qu'une caractéristique courant-tension mesurée sur un nanofil hétérostructuré $Ge/Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ de 395nm de diamètre. Les nanofils ont été déposés sur un substrat dopé p^{++} recouvert de 110nm de SiO_2 et les contacts ont été formés par dépôt de 50nm de Ti, 200nm d'Al et 50nm d'Au. La longueur de nanofil connectée est de 1,3µm comme on peut le voir sur la figure 99(a).

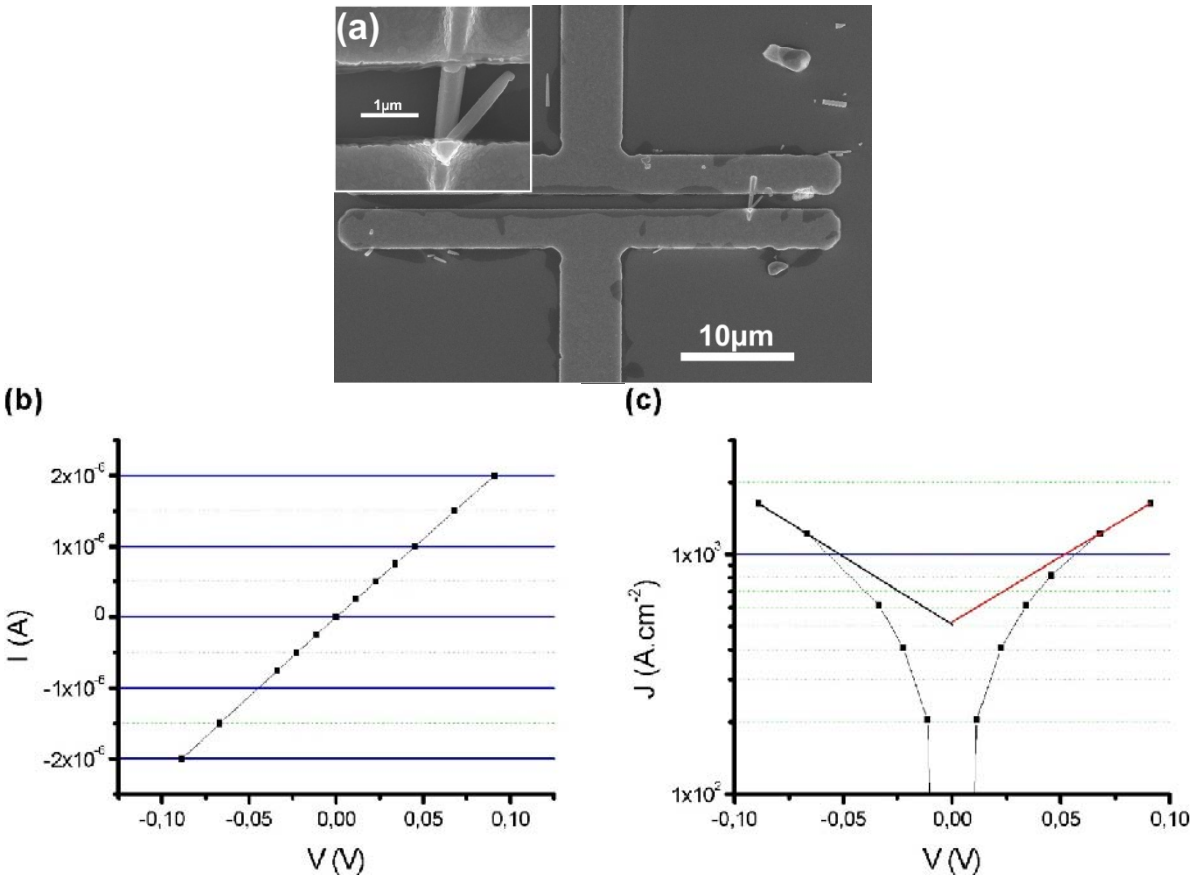

Figure 99 : (a) Image MEB du dispositif, (b) caractéristique courant-tension et (b) densité de courant en fonction de la tension appliquée pour le nanofil de Ge hétérostructuré

Pour ce dispositif, le comportement est ohmique comme on peut le voir sur la figure 99(b). La résistivité extraite est de 0,42Ω.cm (R=45kΩ). Cela correspondrait à un taux de dopage de $9.10^{15}cm^{-3}$ dans le Ge massif. L'addition de la couche de GeMn permet donc de diminuer la résistivité du nanofil. On peut donc supposer que les propriétés de transport seront déterminées par la fonctionnalisation par la couche de GeMn.

Le graphique de la figure 99(c) présentant la densité de courant en fonction de la tension appliquée permet d'extraire une valeur de densité de courant à saturation (à différence de potentiel nulle) J_{S0} de $4,13.10^2 \leq J_{S0} \leq 4,25.10^2 A.cm^{-2}$. La hauteur de barrière

est alors proche de 250meV en prenant A^{**}=128A.cm^{-2}.K^{-2} et T=293K. Il est à noter que cette hauteur de barrière correspond à une valeur maximale puisqu'il n'est pas certain que le régime de saturation soit atteint pour une tension appliquée de 0,1V (voir figure 99(b)). J_{S0} pourrait par conséquent être plus élevée et la hauteur de barrière plus faible.

Nous avons aussi fait des mesures $I_d(V_G)$ afin d'évaluer l'effet d'une tension de grille. Pour le dispositif présenté, cet effet sur la conductivité des nanofils est faible (non présenté ici). S'il ne semble pas possible d'accumuler des trous dans le nanofil par l'application d'une tension V_G négative, il semble en revanche que l'application d'une tension V_G positive permette de dépléter en partie le canal de conduction. Ces observations confirment un comportement de type p pour le nanofil.

Avant d'effectuer des mesures de transport sous champ magnétique, il faut abaisser la température de l'échantillon. Durant la descente en température, il est possible d'enregistrer les variations de la résistivité du dispositif. La figure 100(a) présente l'évolution de la résistivité de deux dispositifs à nanofil (triangles rouges : nanofil hétérostructuré Ge/$Ge_{0,94}Mn_{0,96}$; carrés noirs : nanofil de Ge intrinsèque) en fonction de la température.

Sur ce graphique, on voit bien que la résistivité des nanofils croît en diminuant la température. Sur toute la gamme de température de mesure, le nanofil hétérostructuré Ge/$Ge_{0,94}Mn_{0,96}$ possède une résistivité plus faible que le nanofil de Ge non fonctionnalisé. Ces observations confirment les mesures effectuées à 300K sous pointes (paragraphe VII.1.2.2).

La dynamique de variation de la résistance n'est pas la même pour ces deux nanofils :

- pour le nanofil hétérostructuré Ge/$Ge_{0,94}Mn_{0,06}$, la résistivité augmente d'environ un ordre de grandeur entre 300K et 100K ;
- pour le nanofil de Ge intrinsèque, le gel des porteurs est plus rapide et la résistivité est multipliée par environ 1300 entre 300K et 100K avec une augmentation rapide proche de 100K.

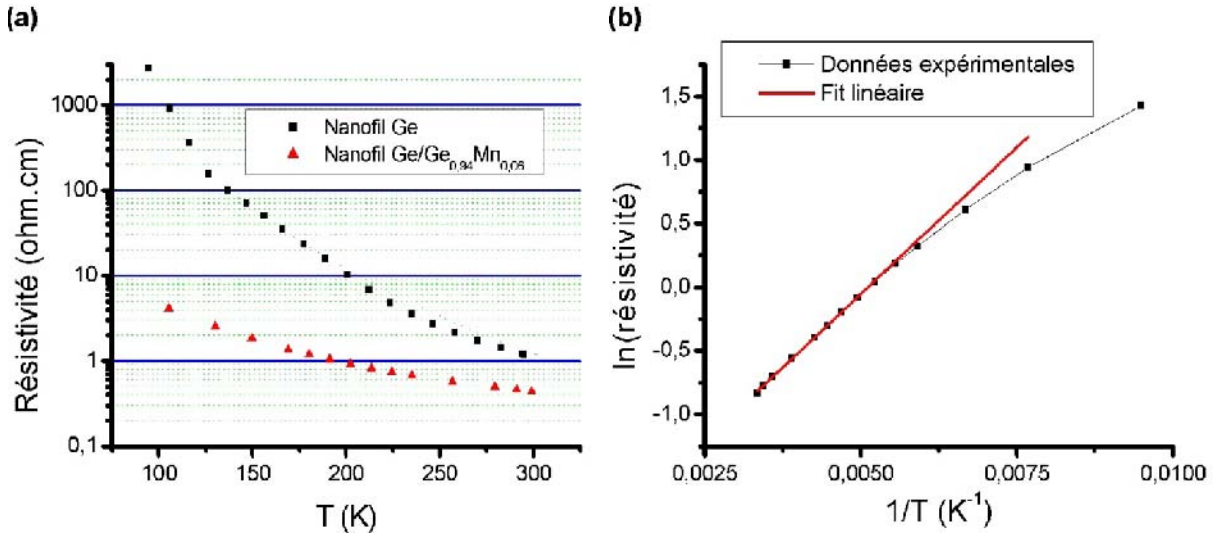

Figure 100 : (a) Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un nanofil de Ge de 370nm de diamètre et pour un nanofil hétérostructuré $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ de 395nm de diamètre. (b) Tracé du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température pour le nanofil hétérostructuré $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$

La résistivité du nanofil hétérostructuré Ge/$Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ est inférieure à celle du nanofil de Ge intrinsèque. Le rapport entre les résistivités du nanofil de Ge (ρ_{Ge}) et du nanofil de hétérostructuré (ρ_{GeMn}) vaut environ $\frac{\rho_{Ge}}{\rho_{GeMn}} \approx 2{,}6$ à 300K et $\frac{\rho_{Ge}}{\rho_{GeMn}} \approx 570$ à 100K. Les

propriétés de transport sont donc dominées par la couche de GeMn surtout à basse température.

La figure 100(b) montre que le logarithme de la résistivité évolue linéairement avec l'inverse de la température pour le nanofil hétérostructuré $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ sur une page allant d'environ 180K à 300K. Cette dépendance indique un comportement expliqué par l'activation des dopants dans cette gamme de température[48]. En utilisant une loi d'Arrhenius ($\ln(\rho_{GeMn}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$ avec E_a l'énergie d'activation des dopants, R la constante des gaz parfaits (R= 8,314J.mol^{-1}.K^{-1}), T la température et A une constante), on obtient une énergie d'activation E_a=39meV que l'on peut attribuer à l'activation des ions manganèse. Cette valeur est plus élevée que les énergies d'activation des dopants classiques, plutôt de l'ordre de 10meV[49]. En revanche, le comportement est modifié aux basses températures (T<180K). Ce changement de comportement peut indiquer un transport par saut ou « hopping » aux basses températures.

VII.2.4. Magnétorésistance

Rentrons maintenant dans la description des comportements observés sous champ magnétique pour le dispositif utilisant le nanofil composé d'un cœur de Ge intrinsèque et d'une coquille de GeMn contenant 6% de Mn. Etant donnée la géométrie de l'échantillon, il a été possible d'appliquer seulement un champ dans le plan de la surface de l'échantillon, perpendiculairement aux nanofils (résistivité transverse ρ_T). Quelques mesures effectuées sous champ magnétique sont présentées sur la figure 101.

Si à 300K le comportement est quasiment parabolique (figure 101(a)), la forme du signal (mesuré avec un courant injecté de 2µA) diffère fortement à 100K (figures 101(b) à 101(d)).

Les figures 101(b) et 101(c) présentent des résultats obtenus par mesure directe de résistance pour un courant d'excitation de 500nA. La figure 101(d) présente les résultats obtenus par mesure différentielle de la résistance du dispositif. Pour cela, pour chaque valeur du champ magnétique appliqué, deux mesures de tension sont effectuées avec des courants de I_1=50nA et I_2=100nA. On obtient alors deux couples (I_1,V_1) et (I_2,V_2). Ensuite, la résistance est déterminée comme $R = \frac{(V_2 - V_1)}{(I_2 - I_1)}$. Cette dernière approche permet de s'affranchir d'éventuels effets liés à l'existence d'une barrière Schottky à basse température.

Sur ces graphiques, on retrouve une dépendance parabolique avec le champ magnétique pour des valeurs élevées de celui-ci (|B|≥2,5T). Par contre, aux faibles champs, on observe des changements de pente dans le signal mesuré. L'apparition de ces changements de pentes dépend du sens selon lequel le champ est balayé. Pour un cycle aller (balayage de 5T à -5T), on observe tout d'abord une décroissance de la magnétorésistance en diminuant l'intensité du champ. Pour une valeur proche de 0,5T, la magnétorésistance est minimale. Ensuite, celle-ci augmente de nouveau jusqu'à un champ d'environ -0,2T où un nouveau point d'inflexion est observé. La magnétorésistance peut alors décroître avant de reprendre son augmentation aux fortes valeurs de champ. Lors du cycle retour, un comportement quasiment symétrique est observé.

---

[48] Le comportement est similaire pour le nanofil de Ge intrinsèque mais sur l'ensemble des températures comprises entre environ 100K et 300K

[49] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html#Donors

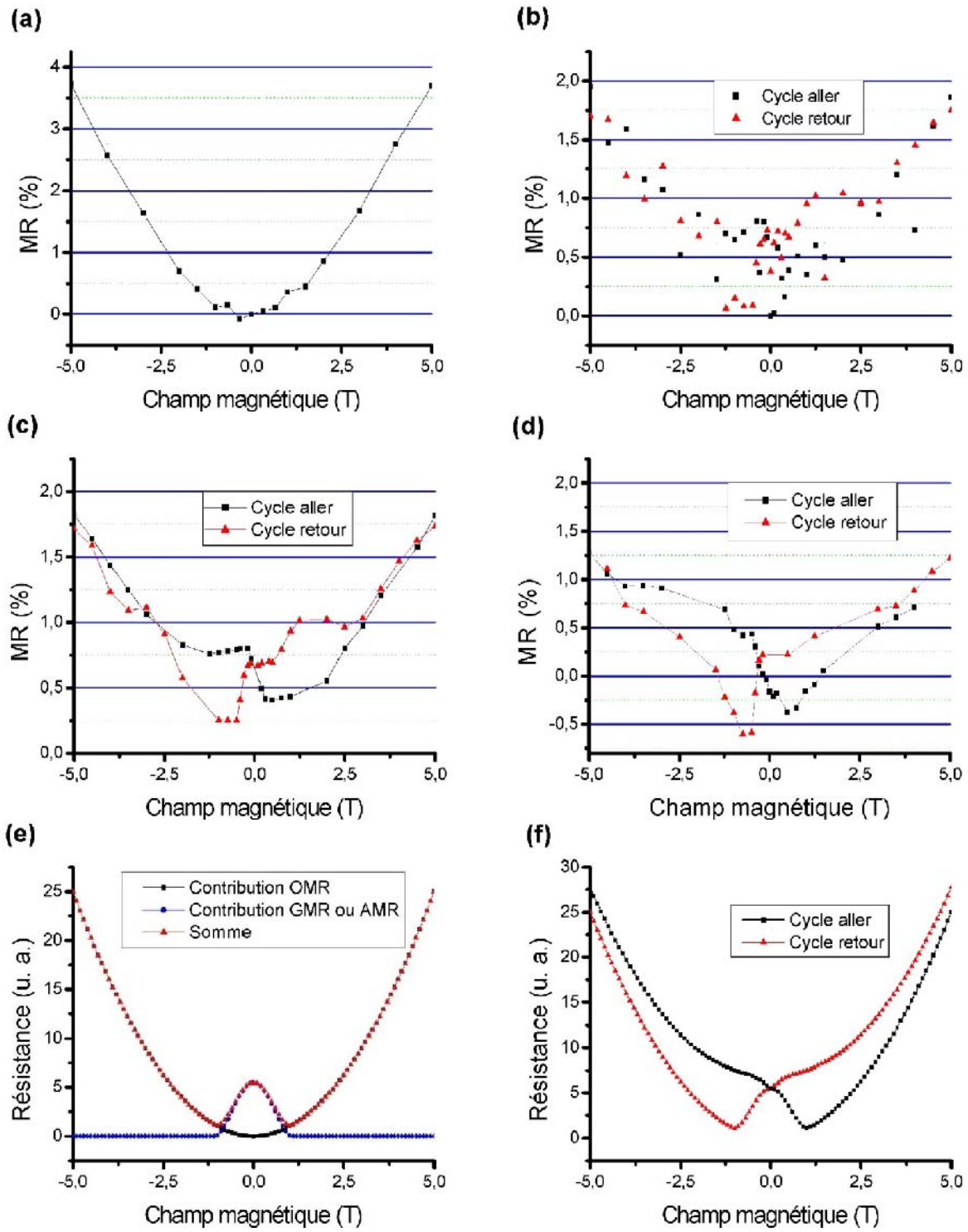

Figure 101 : Mesures de magnétotransport effectuées sur un nanofil hétérostructuré $Ge/Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ à (a) 300K et (b) à (d) 100K. (a) Seul un cycle aller a été effectué à 300K. (b) et (c) Mesures (b) brutes et (c) après retrait de quelques points et lissage de la courbe obtenue. (d) Mesure différentielle pour la détermination de la résistance après retrait de quelques points et lissage de la courbe obtenue. (e) Représentation schématique des différentes contributions au signal et (f) représentation schématique d'une somme de contributions OMR et AMR avec rémanence due aux propriétés ferromagnétiques

Nos mesures montrent que des effets liés à la présence d'objets ferromagnétiques sont bien présents. On peut les attribuer à des effets de magnétorésistance anisotrope ou Anisotropic MagnetoResistance (AMR) ou de magnétorésistance géante ou Giant MagnetoResistance (GMR) (voir figures 101(e) et 101(f)). Les minima de magnétorésistance

observés pour les cycles aller et retour devraient correspondre au champ coercitif de la phase ferromagnétique. Les valeurs de champ coercitif mesurées ici semblent élevées par rapport au champ coercitif mesuré pour les nanofils implantés du chapitre VI. Il est cependant délicat à ce stade d'expliquer l'origine des différentes contributions observées dans les courbes de magnétorésistance.

On peut aussi souligner le fait que l'application d'une tension de grille égale à -20V (accumulation de porteurs dans le nanofil) ne semble pas modifier de façon notable l'amplitude des contributions non ordinaires à la magnétorésistance (figure 102(a)). En revanche, l'application d'une tension de grille égale à +20V (déplétion de porteurs dans le nanofil) semble atténuer le phénomène (figure 102(b)).

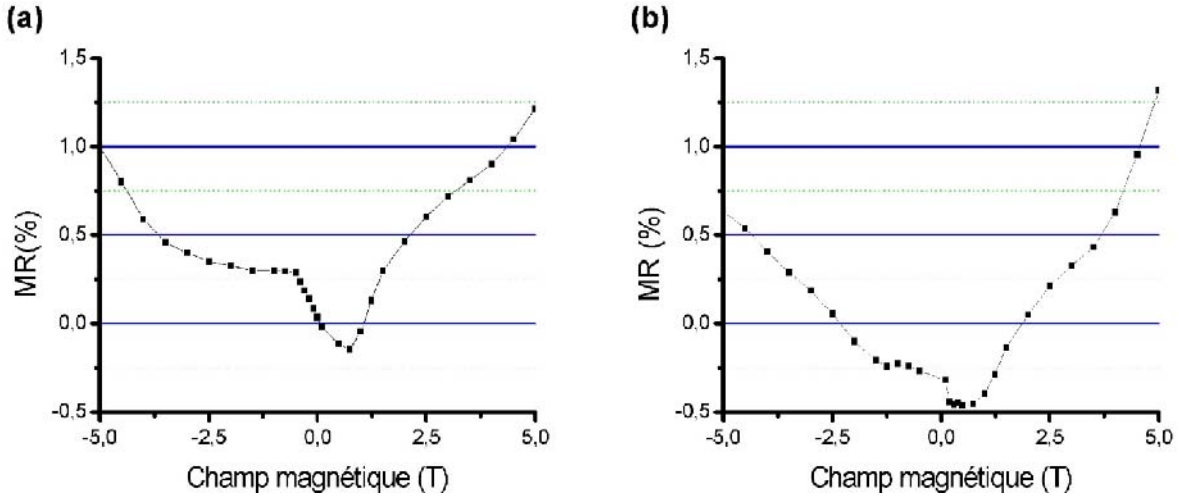

Figure 102 : Mesures de magnétotransport effectuées sur le nanofil hétérostructuré $Ge/Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ à 100K en appliquant une tension de grille de (a) -20V et (b) +20V. Ici, seul les cycles aller ont été mesurés

VII.3. Conclusion sur l'élaboration et le magnétotransport de nanofils hétérostructurés Ge/GeMn

Dans cette partie, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer par MBE des hétérostructures cœur/coquille Ge/GeMn possédant une bonne qualité cristalline, aussi bien dans le cas de nanofils de faible diamètre (MBE) que pour des nanofils de diamètres plus élevés (CVD).

Sur ces nanofils, nous avons pu obtenir des contacts ohmiques par dépôt d'un empilement Ti/Al/Au. Les caractéristiques électriques montrent que les propriétés de transport sont dominées par la présence de la couche coquille de GeMn surtout à basse température.

Des mesures de magnétotransport à 100K ont pu être menées à bien. Le comportement observé peut indiquer l'existence d'effets de magnétorésistance anisotrope.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

[1] Sze, S. M., Physics of Semicondutor Devices 2nd edition, Wiley-Interscience publication, (1981)
[2] Cui, Y., Duan, X., Hu, J., Lieber, C., Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires, Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104, 5213-5216
[3] Mott, N. F., Metal-Insulator Transition, Rev. Mod. Phys., American Physical Society, 1968, 40, 677-683
[4] Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Poydenot, V., Dujardin, R., Bayle-Guillemaud, P., Rothman, J., Bellet-Amalric, E., Marty, A., Cibert, J., Mattana, R., Tatarenko, S., High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns, Nature Materials, 2006, 5, 653-659
[5] Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W. U., Lieber, C. M., High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors, Nano Letters, 2003, 3, 149-152
[6] Greytak, A. B., Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Lieber, C. M., Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors, Applied Physics Letters, 2004, 84, 4176-4178
[7] Wang, D., Wang, Q., Javey, A., Tu, R., Dai, H., Kim, H., McIntyre, P. C., Krishnamohan, T., Saraswat, K. C., Germanium nanowire field-effect transistors with SiO2 and high-k HfO2 gate dielectrics, Applied Physics Letters, 2003, 83, 2432-2434
[8] Crowell, C. R., The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes, Solid State Electronics, 1965, 8, 395-399
[9] Devillers, T., Etude des propriétés physiques des phases de $Ge_{1-x}Mn_x$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin, thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2008
[10] Goldthorpe, I. A., Marshall, A. F., McIntyre, P. C., Synthesis and Strain Relaxation of Ge-Core/Si-Shell Nanowire Arrays, Nano Letters, 2008, 8, 4081-4086

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'explorer le potentiel de nanofils de silicium et surtout de germanium en vue de d'applications dans le domaine de l'électronique de spin. L'ensemble de ce travail peut se diviser en trois parties.

- **L'élaboration :**

Elle a consisté tout d'abord en une étude de la croissance des nanofils de silicium et de germanium par épitaxie par jets moléculaires (MBE). La synthèse des nanofils est obtenue à partir du démouillage d'une fine couche d'or et par croissance via le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS).

Les résultats présentés montrent que la croissance des nanofils est une combinaison complexe de nombreux paramètres. Les plus importants sont la température de substrat et la quantité d'or déposée. La combinaison de ces deux paramètres détermine la taille et la densité des gouttelettes d'or formées sur la surface. Dans le cas des nanofils de silicium, la température de synthèse est plus élevée que pour les nanofils de germanium. Par conséquent, les nanofils de silicium présentent des diamètres plus importants (supérieurs à 100nm) que les nanofils de germanium (diamètres inférieurs à 70nm et très majoritairement compris entre 20 et 50nm). Le diamètre des nanofils gouverne leur direction de croissance et les nanofils de germanium s'orientent selon des directions <110> et <112> par opposition à la direction [111] largement préférentielle pour les nanofils de silicium.

Outre les paramètres température et quantité d'or déposée, les effets cinétiques sont aussi très importants. Nous avons vu qu'une diminution du flux de germanium permet d'agir sur la cinétique des processus de croissance des nanofils de germanium. Avec un flux de germanium plus faible, la longueur des nanofils est augmentée et, dans une moindre mesure, leur densité l'est aussi.

- **Effet du manganèse sur la croissance des nanofils de silicium et de germanium :**

Nous avons consacré beaucoup de temps à l'étude du dopage des nanofils de germanium au manganèse. Malheureusement, la présence de manganèse semble bloquer leur croissance. Pour contourner les difficultés rencontrées, nous avons décidé de travailler sur la fonctionnalisation des nanofils de germanium par des voies alternatives, à savoir (i) l'implantation ionique et (ii) la réalisation d'hétérostructures du type cœur/coquille Ge/GeMn.

Nous avons observé que l'ajout d'un faible flux de manganèse diminue le diamètre d'équilibre des gouttes AuGe. Un phénomène similaire est observé dans le cas des gouttes AuSi. En augmentant la température de substrat, il est alors possible d'élaborer des nanofils de silicium de longueurs plus élevées et de diamètres plus faibles que lors de croissances sans manganèse. De plus, la qualité cristalline des nanofils est considérablement améliorée.

- **La démonstration des propriétés magnétiques des objets élaborés :**

Nous avons pu mesurer les propriétés magnétiques de nanofils de germanium implantés au manganèse, par des mesures d'aimantation. Pour les hétérostructures cœur/coquille Ge/GeMn, le signal magnétique provenant des nanofils s'est avéré trop faible. Afin de sonder leurs propriétés magnétiques, nous avons décidé à mener à bien une étude de magnétotransport dans ces nanofils.

Le dopage de nanofils de germanium par implantation semble être une solution très prometteuse. Le comportement ferromagnétique observé au-delà de la température ambiante ouvre la voie vers des applications dans le domaine de la spintronique. Pour l'instant, les essais réalisés ont été limités à des nanofils de faible diamètre, de l'ordre de 40nm. Il pourrait être intéressant de parvenir à l'obtention du même comportement dans des nanofils de diamètre plus élevé. De cette manière, il serait possible de connecter les nanofils et de réaliser des dispositifs fiables de manière à accéder à leurs propriétés de magnétotransport en parallèle à des mesures d'aimantation.

Les mesures de magnétotransport effectuées à 100K sur des nanofils hétérostructurés Ge/GeMn ont révélé des effets de magnétorésistance liés aux propriétés ferromagnétiques des nanofils à cette température. Pour ces expériences, la géométrie de mesure ne nous a pas permis de vérifier l'influence de l'angle entre le champ magnétique et le flux de porteurs dans l'échantillon. Une étude de ce type pourrait être très intéressante afin de déterminer l'existence d'une anisotropie magnétique particulière dans ces nanofils de germanium fonctionnalisés par le dépôt d'une couche de GeMn

Le mécanisme exact intervenant dans la formation des nanofils de germanium et de silicium par la voie VLS MBE est, à ce jour, encore très mal compris. Dans ce mémoire nous avons rapporté quelques phénomènes surprenants se produisant dans certaines conditions de croissance. Nous pouvons ici évoquer deux types de comportement intéressants observés durant l'étude de la synthèse des nanofils de germanium et dont nous n'avons pas parlé.

Le premier phénomène surprenant concerne la longueur exceptionnelle des nanofils de germanium élaborés sur des substrats de Ge(001) et de Si(001). Sur ces substrats, la croissance des nanofils de germanium de 20-30nm de diamètre et de longueurs supérieures à 2 voire 3µm a été observée comme on peut le voir sur la figure 103(a). A ce stade de nos recherches, il est impossible de donner une explication de ce phénomène.

Un autre phénomène est lié à la présence de défauts à la surface des échantillons. En effet, des zones de défauts que l'on pourrait qualifier de « défauts ovales » peuvent être observées sur des échantillons de nanofils de germanium. Ce type de défaut est visible sur la figure 103(b). Ces défauts sont formés d'une particule riche en or à leur centre. Cette particule est entourée d'une couronne de quelques dizaines de µm de diamètre sur laquelle on peut observer une forte densité de nanofils (figure 103(c)). L'origine de ces défauts peut être liée à la projection locale d'une quantité d'or importante ou à une accumulation d'or sur un défaut présent dans la couche buffer. Durant la croissance, l'or présent au centre du défaut semble diffuser sur la surface pour former une zone favorisant la croissance des nanofils. Dans ces zones, la rugosité de surface semble plus importante que sur la surface de l'échantillon. Ces observations peuvent constituer des indices expliquant la stabilité de croissance des nanofils. En effet, le flux de diffusion d'or est proportionnel à la différence de concentrations entre le sommet du nanofil et sa base. Sur ces zones de défauts, la concentration en or à la surface (donc proche de la base des nanofils) est plus importante que sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Par conséquent, la tendance des billes d'or à la migration est réduite.

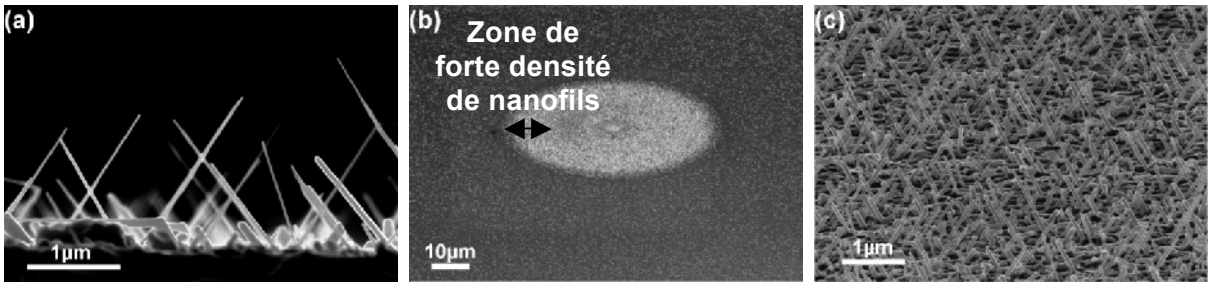

Figure 103 : Images MEB de particularités de croissance. (a) Nanofils de germanium de longueur de l'ordre de 2 à 3µm obtenus par croissance VLS sur Si(001). (b) et (c) Croissance sur défaut ovale. (b) Image faible grandissement montrant la forme du défaut et (c) image fort grandissement sur une zone où les nanofils de germanium sont présents en forte densité. L'image de la figure 103(c) a été acquise avec un angle de 15° par rapport à la surface.

Les deux derniers chapitres de ce manuscrit ont été dédiés au dopage des nanofils de germanium par implantation d'ions manganèse et à la fonctionnalisation de nanofils de germanium par la formation d'hétérostructures Ge/GeMn. Pour parvenir à l'étude des

propriétés de magnétotransport dans des nanofils uniques, nous avons développé une méthode de prise de contacts sur des nanofils de germanium. L'aspect technologique de cette prise de contacts est présenté en annexe de cette thèse.

Nous avons vu que de nombreux points-clefs restent encore à améliorer pour disposer de méthodes de caractérisations fiables et adaptées. On peut penser par exemple au développement de la technique de lithographie électronique pour la prise de contacts sur des objets de faibles dimensions. De plus, pour le cas spécifique de la surface des nanofils de germanium, il semble que la mise au point d'une procédure de passivation efficace soit une étape indispensable à l'amélioration non seulement de la fiabilité des dispositifs mais aussi de leurs comportements électriques et, éventuellement, magnétiques.

A terme, l'idéal serait d'être en capacité de combiner les mesures des propriétés structurales, électriques et magnétiques d'un même nanofil. A l'heure actuelle, cela semble très difficile à cause des faibles signaux à mesurer (surtout pour les nanofils uniques) et à cause de la fragilité des nanofils de germanium durant l'étape de prise de contacts. Ces quelques remarques montrent qu'il est absolument nécessaire de développer des techniques et procédures adaptées spécifiquement à la manipulation et aux mesures des propriétés physiques des nanofils (techniques de champ proche, sondes locales…).

Annexe

ASPECTS TECHNOLOGIQUES DE LA PRISE DE CONTACTS SUR DES NANOFILS DE GERMANIUM ET DIFFICULTES RENCONTREES

Dans cette annexe, nous allons présenter les étapes permettant de connecter des nanofils de Ge. Cela passe par le retrait de l'or présent à la surface des nanofils, la dispersion de ces nanofils sur un substrat adapté et la prise de contacts par lithographie.

A.1. Prise de contacts sur des nanofils de germanium individuels

A.1.1. Retrait de l'or présent sur les nanofils

Avant de connecter les nanofils, nous avons systématiquement retiré les particules d'or présentes sur leur surface. Pour retirer l'or, la solution usuelle consiste à effectuer une attaque chimique sélective permettant de dissoudre l'or sans graver le Ge. La raison principale de ce retrait est d'éviter une éventuelle conduction par la couche d'or de surface.

Dans le cas des nanofils de Si, une attaque avec une solution d'eau régale ($HCl:HNO_3$ 3:1) est fréquemment utilisée comme nous l'avons dit au chapitre IV. Dans le cas des nanofils de Ge, une attaque à l'eau régale s'avère trop corrosive. Le retrait de l'or à l'aide d'une solution iodée est donc plus approprié comme cela a été proposé par Woodruff et al. [1]. Notons que dans cette procédure les retraits de l'or et de l'oxyde de Ge sont effectués de manière simultanée en ajoutant à la solution iodée (mélange de iodure de potassium et de diiode, nommé IKI) une solution de HCl. L'oxyde de Ge est soluble dans l'eau mais il a été montré à plusieurs reprises qu'il est préférable de faire appel à une solution de HCl pour le retirer. Dans ce cas la surface est mieux passivée [2] et présente une faible rugosité [3].

Aussi, la solution utilisée pour ce travail de thèse est obtenue par mélange de la solution d'IKI (40g de KI + 10g de I_2 dans 250mL d'eau déionisée (EDI)) à une solution d'HCl (37%) dans des proportions IKI:HCl 9:1. La vitesse de gravure de cette solution est de l'ordre de 200nm/min à température ambiante. Pour tous les échantillons sur lesquels l'or a été retiré, la procédure utilisée est la suivante (inspirée de [1]) :

- attaque IKI de durée ajustée en fonction du diamètre des nanofils (de 20 à 60s) ;
- rinçage HCl pendant quelques s ;
- rinçage EDI 10-15s ;
- rinçage à l'isopropanol (IPA) pendant quelques s. Le but de ce rinçage est de limiter la sur gravure [1] ;
- rinçage EDI 15s ;
- séchage sous azote à l'aide d'une soufflette.

Dans la suite de ce document, lorsque nous parlerons d'attaque IKI, référence sera faite à l'ensemble de la procédure décrite ci-dessus. A la suite d'une attaque chimique de ce type, il a été montré qu'environ 99% de l'or présent sur le nanofil est efficacement retiré [4]. Les images MEB de la figure 104 montrent des nanofils après retrait de l'or à la surface de nanofils de Ge. La surface ne semble pas endommagée et on n'observe aucune trace d'or résiduel, aussi bien pour les nanofils MBE de faible diamètre (figures 104(a) et 104(b)) que pour les nanofils CVD de diamètre plus élevé (figures 104(c) et 104(d)).

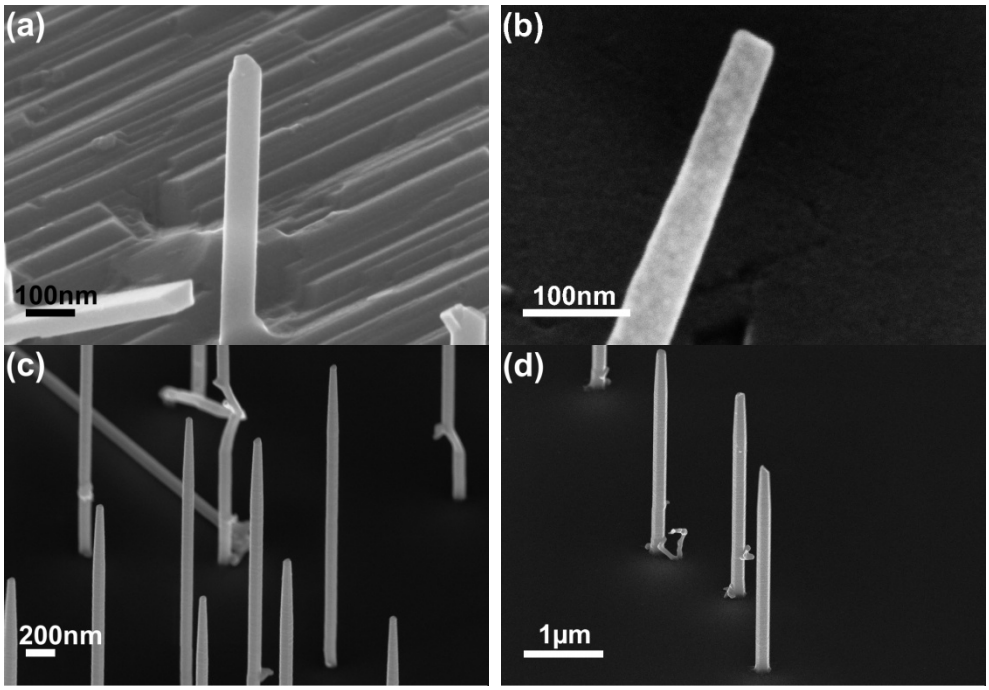

Figure 104 : Images MEB de nanofils après retrait de l'or à l'IKI. (a) et (b) Nanofils MBE de diamètre de l'ordre de 40-50nm ; (c) et (d) Nanofils CVD de diamètre de l'ordre de 150-180nm

A.1.2. Dispersion des nanofils sur le substrat récepteur

Une fois l'or retiré des nanofils, on les disperse sur un substrat de Si dopé p dégénéré (i.e. très fortement dopé p ou p^{++})[50] et recouvert d'une couche de SiO_2 d'épaisseur contrôlée de 110nm ou de 420nm. Plusieurs options sont envisageables pour la dispersion des nanofils :

- plonger l'échantillon dans un bécher contenant un solvant tel que l'éthanol ou l'IPA et placé dans un bain à ultrasons. Les ondes ultrasonores transmises à la solution fracturent les nanofils dans une zone proche de leur base et les libèrent dans le solvant. Ensuite, on prélève quelques gouttes de cette solution que l'on évapore sur le substrat récepteur où l'on retrouve alors les nanofils. Il est ainsi possible de faire varier la concentration en nanofils selon la densité initiale sur l'échantillon et la quantité de solvant utilisée. Il est alors aisé d'obtenir une densité de nanofils adaptée à la prise de contacts sur des nanofils uniques. Cependant, l'utilisation de cette méthode pour les nanofils de Ge présente un inconvénient. Comme nous l'avons expliqué au chapitre IV, les nanofils de Ge sont très sensibles à l'oxydation dès qu'ils sont au contact d'un liquide ;

- arracher mécaniquement les nanofils par frottement d'une lame de scalpel sur la surface en direction du substrat. Durant cette étape, le port d'un masque, de gants et d'une tenue de protection appropriée sont absolument indispensables car des nanofils peuvent être projetés et éventuellement inhalés. Un problème majeur de cette technique concerne la répartition des nanofils sur la surface. Par cette méthode d'arrachage mécanique, on retrouve très peu de nanofils isolés. Ils se trouvent souvent sous forme de « fagots » ou « bundles » ce qui n'est pas du tout propice à la connexion d'un nanofil individuel (figure 105(a)) ;

- frotter simplement la surface de l'échantillon contenant les nanofils contre la surface du substrat récepteur. Comme dans le cas précédent, des mesures de sécurité sont nécessaires. Cette technique de transfert est la plus intéressante. Tout d'abord, le trajet des

[50] Nous avons fait appel à ce type de substrat dans le but d'appliquer ultérieurement une tension de grille en face arrière.

nanofils est « maîtrisé » puisqu'il s'agit dans ce cas d'un transfert par contact. Si le risque de formation de fagots existe (figure 105(b)), il est considérablement moins important que dans le cas précédent (utilisation d'une lame de scalpel). Des nanofils isolés peuvent être repérés sur la surface (figure 105(c)). De plus, il est possible de « localiser » le dépôt des nanofils sur le substrat de réception en frottant seulement cette zone.

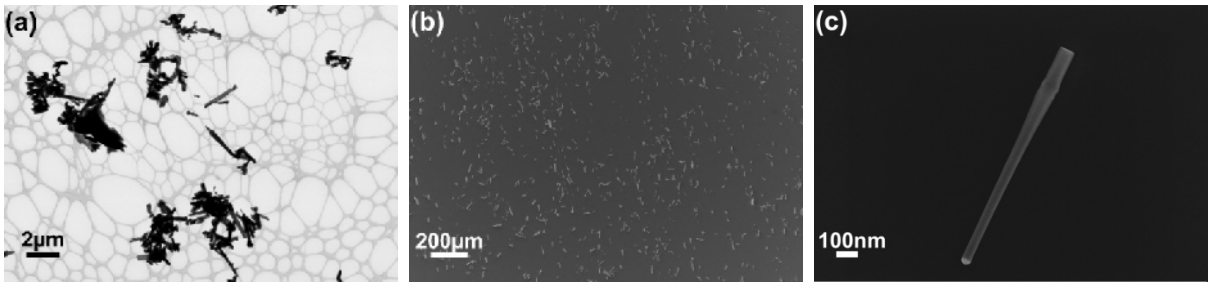

Figure 105 : Images MEB de nanofils dispersés (a) par arrachement mécanique des nanofils à l'aide d'une lame de scalpel et (b) et (c) par transfert direct par frottement

Pour la suite, l'approche privilégiée sera donc le frottement des échantillons obtenus par croissance directement sur le substrat récepteur.

A.1.3. Définition des contacts par lithographie

Une fois les nanofils dispersés sur la surface, il est possible de les contacter. Pour cela, deux techniques de lithographie ont été utilisées : la lithographie optique ou photolithographie et la lithographie électronique.

Les recettes concernant l'utilisation de résines photosensibles et leur insolation présentées dans cette partie sont le fruit du travail collaboratif de plusieurs chercheurs travaillant sur la Plateforme Technologique Amont (PTA) du CEA Grenoble. Parmi ceux-ci, on peut citer notamment Jean-Luc Thomassin, Nicolas Pauc et Thomas Charvolin bien que d'autres utilisateurs aient apporté leurs contributions.

A.1.3.1. Lithographie optique ou photolithographie

La photolithographie est une technique utilisable pour connecter des nanofils possédant des longueur et diamètre suffisants. Comme limite basse, on peut évoquer un diamètre de l'ordre de 60-70nm. En dessous de cette valeur, on ne peut pas voir les nanofils et leur connexion est irréalisable.

Pour la lithographie optique, une résine photosensible est déposée sur l'échantillon. La résine est étalée par centrifugation à l'aide d'une tournette (spin coating). L'épaisseur finale obtenue est de l'ordre du µm. La procédure consiste alors à venir aligner le masque souhaité sur le nanofil d'intérêt avant de réaliser l'insolation. Cette insolation est faite à l'aide d'un aligneur optique MJB4 (Karl Suss™) fonctionnant dans l'UV profond (longueur d'onde comprise entre 280 et 350nm). La résine est ensuite développée par une solution commerciale AZ326MIF[51]. L'échantillon est finalement rincé à l'eau déionisée.

Un exemple de prise de contacts par photolithographie sur un nanofil est présenté sur la figure 106. La figure 106(a) est une image de la résine après son insolation et son développement acquise au microscope optique. La figure 106(b) est une image MEB du dispositif formé après dépôt des contacts métalliques.

[51] Le développeur AZ326MIF (Metal Ion Free) contient notamment 2,38% d'hydroxyde de tétraméthyle ammonium ou TetraMethylAmmonium Hydroxide (TMAH) dilué dans l'eau. Le TMAH est un composé basique utilisé pour la gravure anisotrope du Si

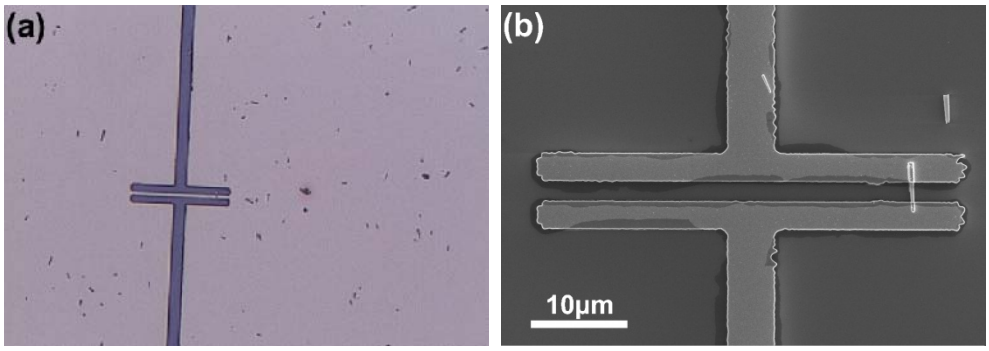

Figure 106 : Prise de contacts sur un nanofil de Ge CVD de 400nm de diamètre par photolithographie. Images acquises (a) sous binoculaire après développement de la résine et (b) au MEB après dépôt de métal et lift-off

A.1.3.2. Lithographie électronique

L'utilisation de la technique de lithographie électronique se justifie lorsque les dimensions des nanofils à connecter deviennent faibles ou lorsque l'objectif est la définition de motifs fins et complexes.

Dans ce cas, la procédure diffère de celle utilisée pour la photolithographie. La prise de contacts consiste en :

(i) la définition de croix d'alignement sur le substrat ;
(ii) la dispersion de nanofils sur ce substrat ;
(iii) la localisation des nanofils d'intérêt par rapport aux croix d'alignement ;
(iv) la définition d'un masque logiciel[52] ;
(v) l'insolation.

Pour ce travail, deux types de résine on été utilisées :

- la résine positive PMMA (polyméthyle méthacrylate) diluée à 4% dans du lactate d'éthyle (MicroChem™) ;
- la résine positive UV5 (Rohm & Haas™).

La résine PMMA est une résine utilisable en faible épaisseur et permettant l'obtention de très bonnes résolutions (~10nm). Son étalement permet d'obtenir une épaisseur comprise entre 300 et 350nm. L'insolation sous faisceau d'électrons accélérés à 100keV est effectuée dans un système de lithographie électronique Jeol JBX-6300FS. Pour la résine PMMA 4% les temps d'insolation sont relativement longs puisque environ 10 à 20min sont nécessaires selon les motifs (comprenant 2 ou 4 contacts de 200*200µm²).

La résine UV5 permet l'utilisation d'épaisseurs plus importantes. La dose nécessaire à 100keV est, pour cette résine, beaucoup plus faible que pour la PMMA. Comme il s'agit d'une résine à amplification chimique[53], les temps d'exposition sont fortement réduits. La résolution accessible est, en revanche, légèrement moins bonne mais reste, en théorie, inférieure à 150nm. L'étalement de cette résine permet d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 900nm. Le développement s'effectue dans le développeur AZ326MIF suivi d'un rinçage à l'eau déionisée.

Du fait des différences mentionnées, le choix de la résine se fera en fonction des besoins. Pour la réalisation de motifs très fins, il est préférable d'utiliser la PMMA 4%. Quand l'épaisseur de métal déposé est importante, l'utilisation de la résine UV5 est préférable. En

[52] La lithographie électronique n'utilise pas de masque physique. On dessine un masque grâce à un logiciel informatique que l'on va transférer au masqueur. Durant l'insolation, le faisceau d'électrons balaie l'échantillon suivant ce masque

[53] Les résines photosensibles utilisées pour les faibles longueurs d'ondes nécessitent l'utilisation d'une amplification chimique afin d'accroître leur sensibilité à l'exposition. Des acides relâchés durant le procédé d'exposition diffusent dans la résine et rendent le polymère d'entourage soluble dans le révélateur. Une seule molécule d'acide peut catalyser de nombreuses réactions de déprotection. Par conséquent, beaucoup moins de photons ou d'électrons sont nécessaires.

effet, il est important de conserver un facteur 3 entre l'épaisseur de métal et l'épaisseur de résine pour que le lift-off se déroule dans de bonnes conditions.

Des exemples de prise de contacts par lithographie électronique sur des nanofils sont présentés sur la figure 107. Les figures 107(a) et 107(b) sont des images MEB de croix d'alignement préparées sur l'échantillon préalablement au dépôt des nanofils. Les figures 107(c) à 107(f) sont des images de microscopie optique et MEB acquises lors de la prise de contacts sur des nanofils.

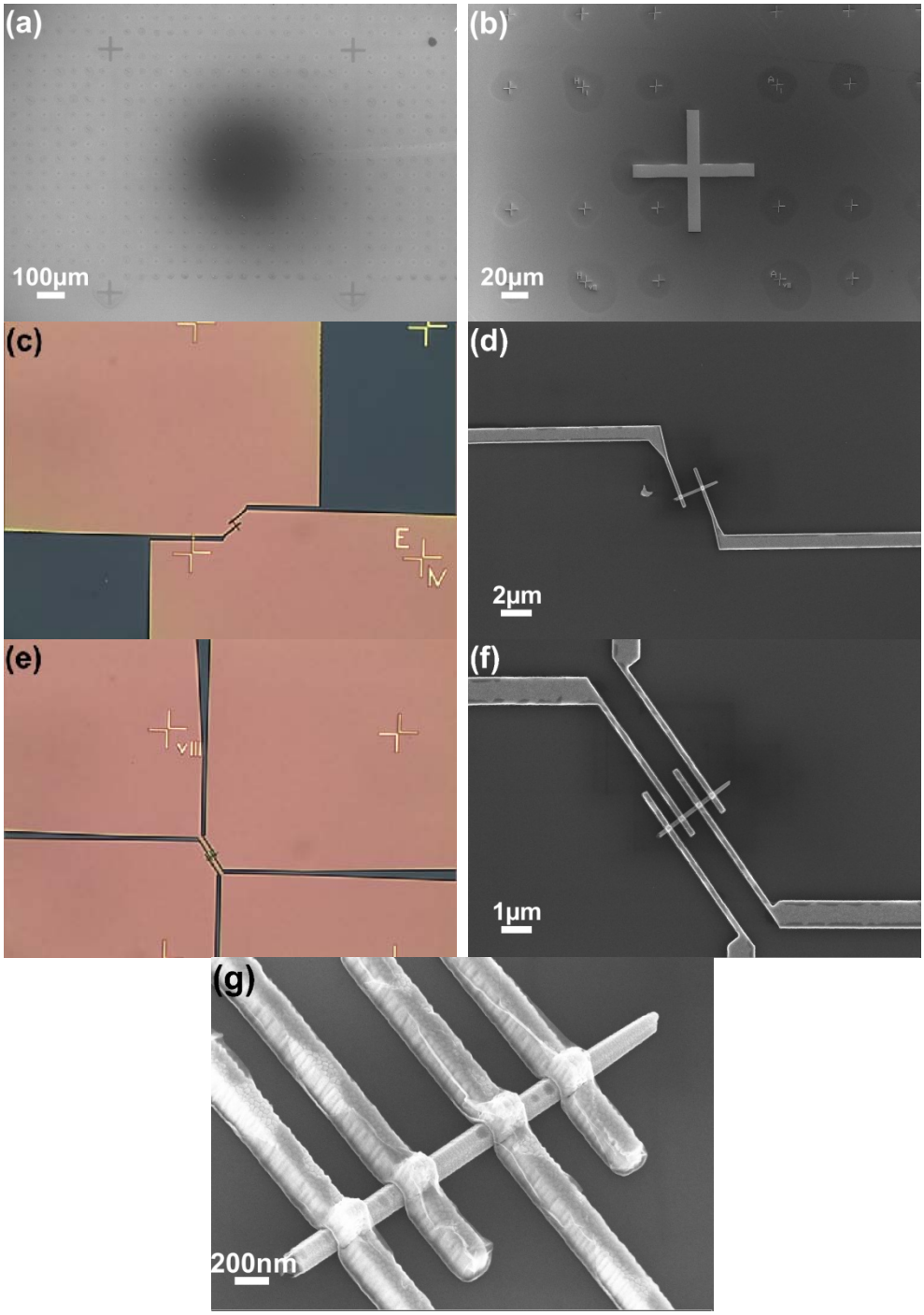

Figure 107 : (a) et (b) Préparation d'un réseau de croix d'alignement et (c), (d), (e), (f) et (g) prise de contacts sur des nanofil par lithographie électronique. Pour la prise de contacts, les images (c) et (e) ont été acquises sous binoculaire après développement de la résine ; les images (d), (f) et (g) ont été acquises au MEB après dépôt de métal et lift-off.

A.1.4. Métallisation et lift-off[54]

Après lithographie des zones d'intérêt pour la formation des contacts, vient l'étape de métallisation. Cette étape est effectuée dans un bâti de dépôt par évaporation Plassys MEB 550S. Lors d'un dépôt par évaporation, les flux de matière sont très directifs. Cela permet d'obtenir de très bonnes résolutions pour la définition des contacts. Le dépôt par évaporation est donc préférable à un dépôt par pulvérisation cathodique. Avant le dépôt de métal, un plasma Ar peut être utilisé pour nettoyer la surface des résidus de résine et éventuellement retirer une fine couche d'oxyde à la surface des nanofils. La vitesse de gravure du plasma Ar utilisé a été mesurée à environ 1nm/min pour du SiO_2 thermique. Nous verrons que ce paramètre aura une importance par la suite.

Les métaux choisis pour former les contacts sont le titane (Ti) et l'or (Au). Le Ti étant déposé directement sur le nanofil, il déterminera les propriétés des contacts. Par ailleurs, le Ti sert de couche d'accroche sur la surface de SiO_2. Le dépôt d'Au permet d'éviter une oxydation des contacts. Comme le Ti et l'Au sont des matériaux coûteux, une couche d'aluminium (Al) est introduite entre le Ti et l'Au dans certains cas pour augmenter l'épaisseur de métal déposée.

L'étape de lift-off est réalisée en plongeant l'échantillon dans une solution d'acétone pendant au moins 30min. L'acétone va alors dissoudre la résine restante ce qui conduit à un décollement de la couche de métal déposée sur les zones ne correspondant pas aux contacts définis par lithographie. Le lift-off n'est jamais totalement effectif par un simple bain statique. On peut alors favoriser le décollement en instaurant un mouvement dans la solution.

Il est important de mentionner que les images présentées dans cette partie correspondent à des prises de contacts « réussies ». Des échecs durant cette étape technologique ont été nombreux.

Nous allons maintenant décrire les problèmes « technologiques » rencontrés lors de la connexion des nanofils de Ge et les solutions proposées pour y remédier.

A.2. Difficultés rencontrées pour la prise de contacts sur des nanofils de germanium

A.2.1. Réduction du diamètre vers les contacts

Le premier problème rencontré concerne une réduction du diamètre des nanofils au niveau des contacts. Cet effet que l'on peut observer sur la figure 108, est d'autant plus visible que le diamètre du nanofil est faible. Pour l'exemple présenté ici, le diamètre initial du nanofil est de 65nm (figure 108(a)). Après connexion, ce diamètre reste de l'ordre de 60nm entre les contacts mais diminue de façon importante à leur approche (figures 108(b), 108(c) et 108(d)). Sur l'image de la figure 108(c), on peut mesurer un diamètre de 30nm à la jonction du nanofil avec le contact et il est même difficile d'évaluer l'état du nanofil sur la figure 108(d). Cet effet peut avoir des conséquences sur la continuité électrique du dispositif et sur l'obtention de caractéristiques reproductibles. Il est donc important d'en comprendre l'origine.

[54] Le lift-off est un procédé permettant de créer de structure d'un matériau donnée sur la surface d'un substrat par l'utilisation d'une couche sacrificielle. Par exemple, un métal est déposé sur la surface d'un substrat présentant certaines zones protégées par de la résine. Le passage de l'échantillon dans l'acétone va dissoudre la résine et décoller le métal sur ces zones. On obtient donc des pistes métalliques seulement sur les zones initialement exemptes de résine

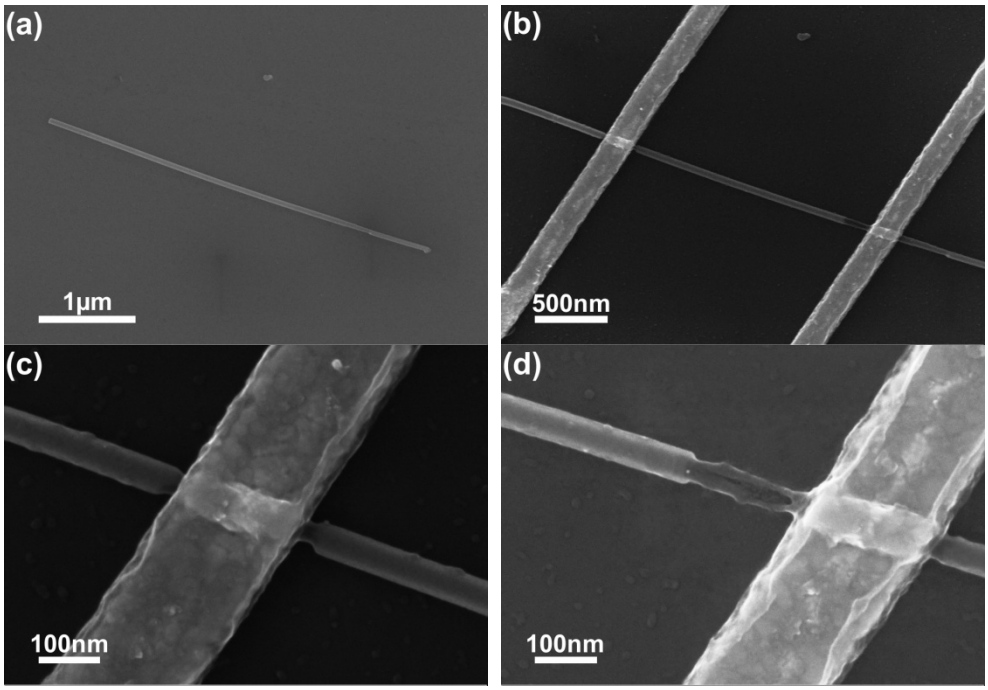

Figure 108 : Images MEB de la réduction du diamètre des nanofils de faible diamètre observée autour des contacts. Images (a) du nanofil avant connexion, (b) du dispositif obtenu après connexion et (c) et (d) fort grandissement sur les zones proches des contacts

Cette réduction de diamètre est probablement due à une dissolution de la couche d'oxyde présente à la surface du nanofil durant l'étape de développement de la résine. Comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, l'oxyde de Ge est soluble dans l'eau et est attaqué par bon nombre de solutions chimiques même peu corrosives. Jusqu'à l'étape de lithographie permettant de définir les contacts, l'ensemble du nanofil est protégé par la couche de résine déposée. Durant le développement de la résine, seule les parties situées au niveau des futurs contacts sont éliminées. La surface du nanofil est alors exposée au développeur. Durant l'étape de lift-off, toute la surface du nanofil est en contact avec une solution d'acétone. Cela peut expliquer la légère diminution du diamètre sur l'ensemble du nanofil.

Une autre explication à ce phénomène pourrait être une réaction entre le Ti (voir l'Au) et le nanofil. Toutefois, étant donné que le dépôt de métal s'effectue à température ambiante, il est peut probable qu'un effet de ce type ait une telle importance.

Si l'origine de ce problème reste assez obscure, il est important de trouver une parade afin de disposer d'un procédé stable. Une manière de contourner le problème est de d'effectuer la prise de contacts sur des nanofils de fort diamètre. Ainsi, une faible réduction de diamètre reste négligeable et n'influe que de manière relativement peu importante sur les propriétés de transport du nanofil. Une solution plus rigoureuse serait de mettre en place une procédure de passivation efficace de la surface. De nombreux travaux ont été menés sur le sujet sans réel succès. La meilleure solution semble être le greffage de molécules organiques à la surface du nanofil avant la lithographie [2].

Avec les outils de croissance et de dépôt à notre disposition, nous avons opté pour la mise en place d'une procédure de formation d'hétérostructures cœur/coquille Ge/Si pour protéger la surface des nanofils de Ge. Cette procédure sera décrite par la suite.

A.2.2. Discontinuité électrique

Outre la réduction de diamètre observée dans les zones proches des contacts, un autre facteur peut altérer la continuité électrique des dispositifs. Le phénomène concerne cette fois les nanofils de fort diamètre. Dans l'exemple présenté sur la figure 109, le diamètre du nanofil est de 115nm. Pour la prise de contacts, une épaisseur totale de métal de 100nm a été déposée. Si sur l'image MEB en vue plane de la figure 109(a) aucun problème n'est

apparent, l'inclinaison de l'échantillon fait apparaître l'existence d'un vide entre les contacts métalliques et le nanofil (figure 109(b)). Cet effet explique la discontinuité électrique observée lors des mesures effectuées sur ce dispositif.

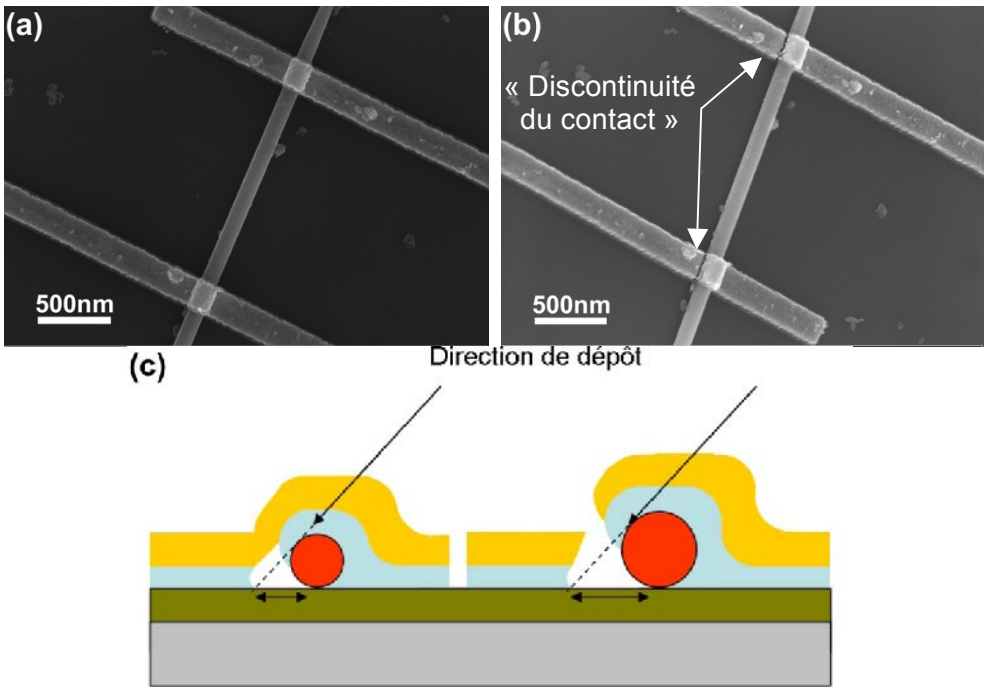

Figure 109 : Problème de continuité électrique lié à un effet d'ombrage lors du dépôt de métal. Images MEB de la prise de contacts sur un nanofil de 115nm de diamètre (a) en vue plane et (b) en inclinant l'échantillon de quelques °. (c) Schéma expliquant le phénomène de discontinuité par un effet d'ombrage

Cette discontinuité est causée par un effet d'ombrage durant le dépôt de métal. Selon la position de l'échantillon durant le dépôt de métal, le flux de matière incident peut ne pas être tout à fait normal à la surface. Il est alors possible qu'une surépaisseur se forme rapidement sur le nanofil et masque une zone à sa base comme le montre la figure 109(c). Pour les nanofils de faible diamètre, la zone masquée n'est pas très étendue et le contact électrique est effectif. Pour les nanofils de fort diamètre, cette zone est plus étendue et le contact peut être inexistant ou très fin (donc fragile !). Une des manières de se prémunir de ce problème est de déposer une épaisseur de métal au moins équivalente au rayon voir au diamètre du nanofil.

A.2.3. Destruction des nanofils

Un problème plus grave peut survenir. Dans certains cas, un nanofil semblant fonctionnel peut être complètement détruit au moment de sa mesure ou de sa connexion vers un plot extérieur par microsoudure. Les images présentées sur la figure 110 montrent des destructions observées pour certains dispositifs lors de microsoudures (figure 110(a)) ou après mesures des échantillons (figures 110(b), 110(c) et 110(d)).

Comme on peut le constater sur les images, plusieurs comportements peuvent être observés.

Dans le cas de la microsoudure (figure 110(a)), l'intégralité du nanofil a disparu. Même les parties situées à l'extérieur des contacts ont subi une forte dégradation. Dans ce cas, on peut supposer que destruction du nanofil est liée à une décharge électrique directe

sur un des contacts. Cette décharge peut provenir d'une erreur de manipulation[55] ou simplement de l'écoulement de charges stockées à la surface du nanofil[56].

Ce type de décharge est fatal au nanofil et démontre qu'aucun droit à l'erreur n'est toléré pour l'étape de microsoudure.

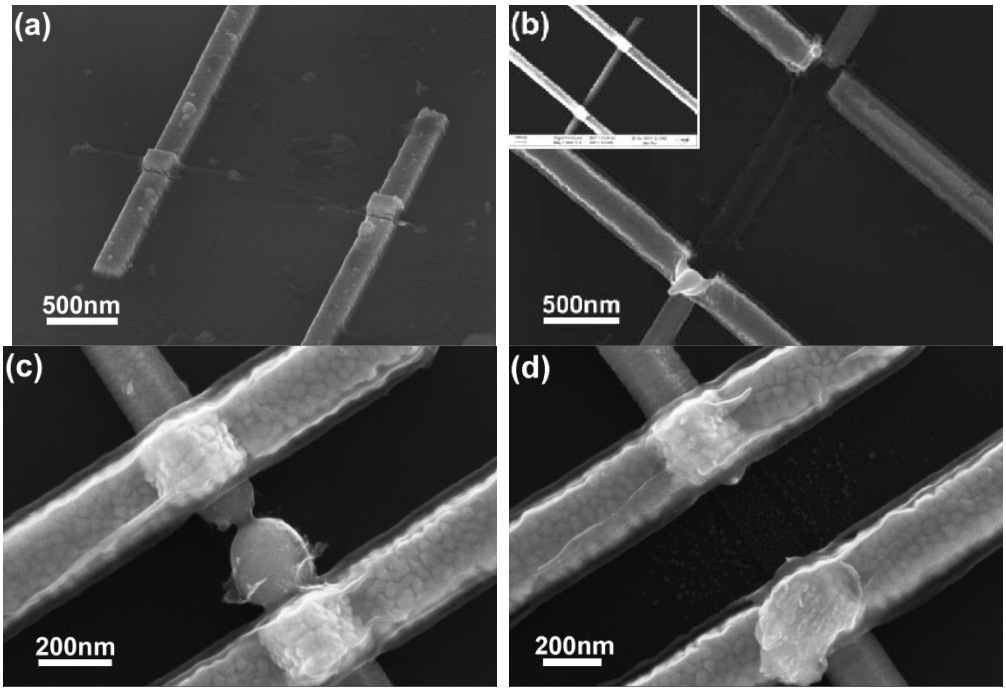

Figure 110 : Destruction du nanofil contacté (a) par microsoudure et (b), (c) et (d) par simples mesures sous pointes. L'insert de la figure 109(b) est une image du même nanofil avant sa destruction

Une autre situation qu'il est possible de rencontrer concerne la destruction des nanofils durant leur mesure (figures 110(b), 110(c) et 110(d)). Sur la figure 110(b), la partie du nanofil située entre les électrodes a disparu et les électrodes elles-mêmes ont été détériorées. On peut aussi remarquer une « projection de matière » sur les zones proches des électrodes. Sur les figures 110(c) et 110(d), seule la partie du nanofil située entre les électrodes a subi une dégradation (les électrodes sont intactes dans ce cas). On observe d'abord une réduction du diamètre du nanofil (figure 110(c)) puis une disparition complète de celui-ci. Cette disparition est accompagnée d'une « projection de matière » autour du nanofil (figure 110(d)).

Si les comportements observés sont très complexes, on peut en discuter l'origine et surtout les solutions qu'il est possible d'apporter pour les éviter. On peut attribuer ces phénomènes à des décharges électrostatiques ou à un chauffage des nanofils par effet joule :

(i) pour le nanofil de la figure 110(b), la décharge électrostatique est l'explication la plus probable car aucune mesure n'a pu être effectuée. On peut donc supposer

[55] Après la microsoudure d'un fil d'or micrométrique sur l'une des deux électrodes (soudure 1), le fil d'or est normalement sectionné par ultrasons. Il est alors séparé de la bobine de fil. Le nouveau fil arrivant de la bobine pour la prochaine soudure (soudure 2) est alors soumis à une décharge électrique afin de le fondre localement et former une boule d'or. Si le fil d'or de la soudure 1 n'adhère pas au contact, il reste connecté à l'ensemble de la bobine et subit la décharge électrique qui est répercutée sur le nanofil

[56] Le nanofil est isolé électriquement. Il ne peut donc pas évacuer les charges pouvant être présentes à sa surface. Une fois l'une des deux électrodes connectée, l'égalité des potentiels à ses bornes n'est plus assurée

l'établissement d'une différence de potentiel entre les deux électrodes du fait de la manipulation de l'échantillon. Cette tension conduirait alors à un « claquage » du nanofil.

(ii) la séquence de destruction du nanofil des images 110(c) et 110(d) laisse supposer un scénario différent. Ce nanofil a tout d'abord été mesuré une première fois avec succès. Cependant, sa structure a tout de même subi une forte dégradation. La figure 110(c) montre alors une réduction du diamètre du nanofil que l'on peut attribuer à un phénomène de fusion et/ou d'électromigration[57]. Du fait de la réduction du diamètre, la résistance du dispositif augmente. Lors d'une seconde mesure, la puissance dissipée est donc plus importante ce qui aggrave le problème et conduit à la rupture du nanofil (figure 110(d)). La « projection de matière » observée fait penser à une projection de gouttelettes liquides. Il est donc possible que la température du nanofil ait suffisamment augmenté pour qu'il se trouve liquide au moment de sa décomposition.

Il est assez difficile d'anticiper ces problèmes avant d'avoir observé les phénomènes. Pourtant, Wu et Yang ont déjà montré la rupture de nanofils de Ge par recuit [5]. Par ailleurs, Hanrath et Korgel ont observé la dissolution de nanofils de Ge connectés par lithographie électronique et dépôt de chrome et d'or, sans en discuter la cause [6]. Afin de se prémunir contre ce risque, il est possible d'appliquer quelques règles simples :

- toujours porter un bracelet connecté à la terre lors de la connexion des nanofils vers le monde extérieur ;
- court-circuiter les électrodes jusqu'au moment de la mesure des propriétés électriques du dispositif de manière à conserver une différence de potentiel nulle aux bornes de celui-ci ;
- limiter le courant parcourant le nanofil (compliance) pour éviter un chauffage par effet joule trop important.

A.2.4. Passivation de la surface par la formation d'hétérostructures

Nous avons vu que la mesure des propriétés de transport des nanofils de Ge est délicate. Un des problèmes inhérent à l'utilisation du Ge concerne l'oxydation de la surface et la mauvaise stabilité de l'oxyde formé. Dans cette partie, nous nous proposons d'apporter une solution à ce problème. Pour cela, les nanofils sont protégés par une couche de Si avant de les contacter.

A.2.4.1. Dépôt d'une coquille de silicium cristalline ou amorphe

Une fois l'or retiré des nanofils et avant de les séparer de leur substrat, l'échantillon est désoxydé en le plongeant dans de l'eau déionisée pendant environ 30s[58]. L'échantillon est ensuite réintroduit dans la chambre d'épitaxie où il est dégazé à 600°C pendant 30min. L'échantillon est alors prêt pour un dépôt de Si qui permettra de protéger la surface des nanofils. Le dépôt de Si est effectué à un flux relativement faible (environ 0,5nm/min) en

---

[57] L'électromigration est un phénomène de déplacement d'atomes induit par un flux d'électrons. Ce phénomène apparaît dans les interconnexions en cuivre pour des densités de courant élevées (~10^6A.cm^{-2}).
Dans le cas des nanofils de Ge, pour ordre de grandeur, un courant de l'ordre de 1µA est obtenu en appliquant une tension de 1V aux bornes d'un nanofil de 100nm de diamètre. Cela donne une densité de courant de l'ordre de $\frac{10^{-6}}{\pi.(50.10^{-7})^2} \approx 10^4\ A.cm^{-2}$. Cette densité de courant semble trop faible pour supposer que l'électromigration soit le phénomène prépondérant. Par contre, une estimation de la puissance dissipée dans le nanofil montre qu'une liquéfaction voir une évaporation du nanofil est possible durant certaines mesures à fort courant

[58] Il est aussi possible de le plonger dans une solution HCl avant de le rincer à l'eau déionisée pour éventuellement observer un effet de passivation de la surface

prenant soin d'effectuer une rotation de l'échantillon. Ainsi, la répartition du Si sur la surface est plus homogène. Deux possibilités sont offertes pour le dépôt de Si :

- effectuer le dépôt de Si à 400°C pour obtenir une croissance épitaxiale du Si sur la surface des nanofils (figure 111). L'échantillon présenté sur la figure 111 a été synthétisé par dépôt d'une couche de Si suffisamment épaisse (30nm) pour bien la distinguer par rapport au cœur de Ge. Les images TEM des figures 111(a) et 111(b) ainsi que les images EFTEM des figures 111(c) et 111(d) indiquent une bonne homogénéité de l'épaisseur de Si déposée. Sur ces images, on peut aussi remarquer des effets de Moiré au niveau du cœur de Ge. Cela peut s'expliquer par une relaxation au moins partielle dans la couche coquille [7]. Enfin, les images haute résolution des figures 111(e) et 111(f) montrent que la couche de Si est bien cristallisée.

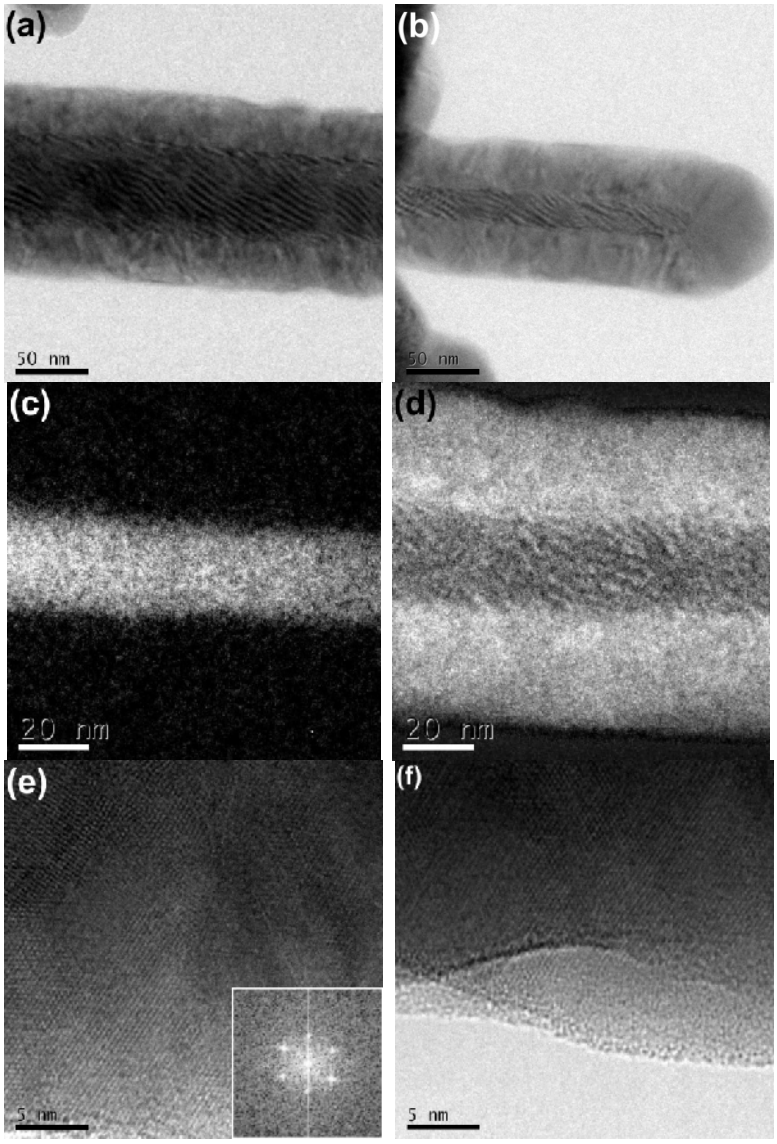

Figure 111 : Nanofils hétérostructurés Ge/Si par dépôt de 30nm de Si à la surface de nanofils de Ge de diamètres initiaux de (a) 55nm et (b) 20nm environ. (c) et (d) Cartographie chimique EFTEM des éléments présents dans un nanofil hétérostructuré Ge/Si. (c) Carte du Ge et (d) carte du Si. (e) et (f) Images HRTEM de zones correspondant au Si déposé en surface du nanofil. L'insert de la figure 110(e) est la transformée de Fourier associée à la figure 110(e)

- effectuer ce dépôt à température ambiante. Le Si déposé est alors amorphe. C'est l'approche qui a été choisie pour la passivation des nanofils de Ge.

Une couche de Si amorphe de 1nm d'épaisseur est donc déposée à la surface des nanofils. Par la suite, cette épaisseur de Si est complètement oxydée et il est possible de la supprimer par gravure plasma Ar d'une durée de 60s comme expliqué au paragraphe A.1.4. La couche de Si déposée permet donc de protéger le nanofil sur toute sa longueur tout en conservant la possibilité de la retirer au niveau des contacts avant métallisation.

A.2.4.2. Modification de la tenue des nanofils à une exposition aqueuse

Du fait de la faible épaisseur de Si déposée, on peut se poser des questions quant son efficacité pour protéger la surface des nanofils. Nous allons ici apporter une réponse à cette question légitime.

Les nanofils présentés sur la figure 112 ont été protégés par dépôt de Si selon la procédure décrite au paragraphe précédent. Pour évaluer l'efficacité de la passivation, les nanofils ont été plongés dans une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) ou de développeur AZ326MIF durant 60s. Ce test est adapté dans la mesure où l'exposition de nanofils non protégés à ce type de solution les dissout complètement. D'autre part, le test au développeur AZ reproduit bien la situation de développement de la résine.

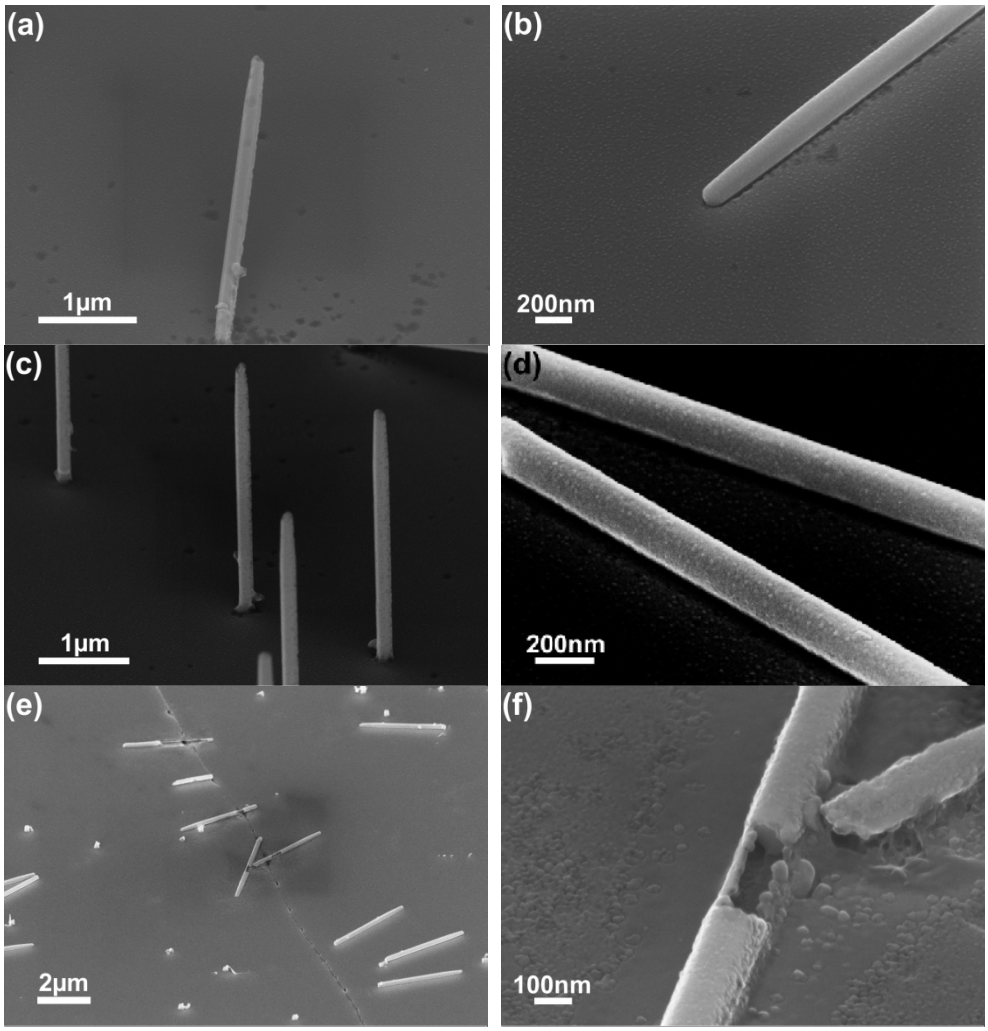

Figure 112 : Nanofils de Ge protégés par une coquille de Si amorphe d'environ 1nm d'épaisseur. (a) et (b) Etat des nanofils après exposition à une solution H_2O_2 pendant 1min. (c) à (f) Etat des nanofils après exposition au développeur AZ pendant 1min

Comme on peut l'observer sur les figures 112(a) et 112(b), les nanofils sont toujours intègres après leur exposition à une solution de H_2O_2. On peut cependant constater des points d'attaque sur la surface du substrat. Ce phénomène est aussi visible sur la figure 112(b) sous le nanofil couché sur la surface. On peut supposer que ce nanofil était couché

avant le dépôt de Si. La surface masquée par la présence du nanofil n'a donc pas été protégée et a subi une gravure par H_2O_2. Le constat est semblable pour les nanofils des figures 112(c), 112(d), 112(e) et 112(f) exposé au développeur AZ. L'intégrité des nanofils observés sur les figures 112(c) et 112(d) ne semble pas dégradée. Sur la figure 112(e), on peut observer une rayure sur la surface probablement créée durant la manipulation de l'échantillon après dépôt de Si. Cette manipulation avec une pince a sans doute endommagé la surface de ces quelques nanofils. Le long de cette rayure, on peut voir que les nanofils ont subi une gravure importante. La figure 112(f) est une image MEB acquise avec un plus fort grandissement. On voit bien sur celle-ci que la coquille de Si n'est pas gravée alors que le cœur de Ge est fortement dégradé. On peut donc conclure que la protection de la surface des nanofils de Ge par dépôt d'une fine couche de Si amorphe est efficace mais qu'une couverture insuffisante de la surface pourra conduire à une dégradation importante et rapide de la structure.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE

[1] Woodruff, J. H., Ratchford, J. B., Goldthorpe, I. A., McIntyre, P. C., Chidsey, C., Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal, Nano letters, 2007, 7, 1638-1642
[2] Hanrath, T., Korgel, B. A., Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, 15466-15472
[3] Klesse, W. M., Scappucci, G., Capellini, G., Simmons, M. Y., Preparation of the Ge(001) surface towards fabrication of atomic-scale germanium devices, Nanotechnology, 2011, 22, 145604
[4] Ratchford, J. B., Goldthorpe, I. A., Sun, Y., McIntyre, P. C., Pianetta, P. A., Chidsey, C. E. D., Gold Removal from Germanium Nanowires, Langmuir, 2009, 25, 9473-9479
[5] Wu, Y., Yang, P., Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes, Advanced Materials, 2001, 13, 520-523
[6] Hanrath, T., Korgel, B. A. Germanium nanowire transistors: a comparison of electrical contacts patterned by electron beam lithography and beam-assisted chemical vapour deposition, Proc. IMechE, 2005, 218, Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems
[7] Goldthorpe, I. A., Marshall, A. F., McIntyre, P. C., Inhibiting Strain-Induced Surface Roughening: Dislocation-Free Ge/Si and Ge/SiGe Core Shell Nanowires, Nano Letters, 2009, 9, 3715-3719

Résumé

Ce mémoire présente une étude de la synthèse par la méthode Vapeur-Liquide-Solide (VLS) de nanofils de silicium et de germanium par Epitaxie par Jets Moléculaires ainsi que de l'effet de la présence de manganèse sur leur croissance. La croissance des nanofils est fortement modifiée par la présence de manganèse.

Les nanofils de silicium élaborés sous un faible flux de manganèse présentent des propriétés morphologiques et structurales remarquables. La présence de manganèse modifie le diamètre d'équilibre des gouttes AuSi utilisées pour la croissance par voie VLS et permet l'élaboration de nanofils de silicium de longueurs élevées et de faibles diamètres. De plus, leur qualité cristalline est considérablement améliorée par rapport aux nanofils de silicium formés sans apport de manganèse. Dans ce mémoire nous proposons quelques explications à ce phénomène.

Dans le cas des nanofils de germanium, l'incorporation de manganèse n'a pu être obtenue par codépôt. Aussi, (i) le dopage par implantation ionique de nanofils de germanium et (ii) la fonctionnalisation de nanofils de germanium par la formation d'hétérostructures type cœur/coquille Ge/GeMn ont été considérés :

- les mesures d'aimantation effectuées sur des nanofils de germanium implantés au manganèse démontrent l'existence de propriétés ferromagnétiques avec des températures de Curie supérieures à 400K. Il s'agit d'un résultat très prometteur en vue d'applications utilisant des nanofils de germanium ferromagnétiques à température ambiante ;
- pour accéder aux propriétés magnétiques des nanofils de germanium fonctionnalisés par dépôt de GeMn, nous avons mis au point une procédure de prises de contacts adaptée à la mesure de leurs propriétés de magnétotransport. Les caractéristiques électriques de ces dispositifs montrent que les propriétés de transport sont dominées par la présence de la couche coquille de GeMn, surtout à basse température. Des mesures de magnétotransport effectuées à 100K indiquent l'existence d'effets de magnétorésistance liés aux propriétés ferromagnétiques des nanofils de Ge ainsi fonctionnalisés.

Mots clefs : Epitaxie par jets moléculaires, nanofils de silicium et germanium, manganèse, semiconduteur magnétique, propriétés magnétiques et magnétotransport

Abstract

This thesis presents a study of the Vapour-Liquid-Solid (VLS) synthesis of silicon and germanium nanowires by Molecular Beam Epitaxy and the effect of the presence of manganese on the growth properties. The addition of manganese strongly modifies the growth of nanowires and observed behaviours are very different for AuSi and AuGe systems.

Silicon nanowires grown under a low manganese flux exhibit very interesting morphological and structural properties. The presence of manganese modifies AuSi droplets' diameter and allows manufacturing long nanowires with relatively small diameters. Moreover, the crystalline quality is dramatically improved as compared to that of silicon nanowires grown without manganese. In this manuscript we propose some explanation for the growth phenomena.

In the case of germanium nanowires, manganese incorporation could not be obtained by concomitant deposition of germanium and manganese. Consequently, (i) the doping of germanium nanowires by ion implantation as well as (ii) germanium nanowires functionalization by core/shell Ge/GeMn heterostructures formation were considered:

- magnetization measurements performed on implanted germanium nanowires demonstrate ferromagnetic properties with Curie temperatures above 400K. This result is very promising for the processing of devices using room-temperature ferromagnetic germanium nanowires ;
- in order to access Ge/GeMn nanowires magnetic properties, we processed samples to probe nanowires magnetotransport properties. Electrical resistivities of devices show that transport properties are dominated by GeMn shell layer even more at low temperature. Magnetotransport measurements done at 100K indicate magnetoresistance effects linked with nanowires ferromagnetic properties.

Keywords: Molecular beam epitaxy, silicon and germanium nanowires, manganese, magnetic semiconductor, magnetic and magnetotransport properties