

Elaboration de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium.

Maelig Ollivier

▶ **To cite this version:**

Maelig Ollivier. Elaboration de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2013. Français. ⟨NNT : 2013GRENI095⟩. ⟨tel-01124268⟩

HAL Id: tel-01124268

https://theses.hal.science/tel-01124268v1

Submitted on 6 Mar 2015

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.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Maelig OLLIVIER

Thèse dirigée par **Mme Edwige BANO**
et codirigée par **Mme Laurence LATU-ROMAIN**

préparée au sein des laboratoires **LTM et IMEP-LAHC**
et de **l'École doctorale I-MEP**^{2}

Élaboration de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium

Thèse soutenue publiquement le **25 octobre 2013**,
devant le jury composé de :

Mr Michel PONS
Directeur de Recherches au SIMaP, Grenoble, Président
Mme Anne HENRY
Professeur à Linköping University, Linköping, Suède, Rapporteur
Mr Georges BRÉMOND
Professeur à l'INSA de Lyon, Rapporteur
Mr Gabriel FERRO
Directeur de Recherches au LMI, Villeurbanne, Examinateur
Mr Mikhael BECHELANY
Chargé de Recherches à l'IEM, Montpellier, Examinateur
Mr Arnaud MANTOUX
Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier, Grenoble, Invité
Mme Edwige BANO
Professeur à Grenoble-INP, Grenoble, Directeur de thèse
Mme Laurence LATU-ROMAIN
Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier, Grenoble, Co-Directeur de thèse

Remerciements

Le principal intérêt d'un manuscrit de thèse selon moi, c'est que c'est sûrement le seul rapport où le nombre de pages n'est pas limité. Partant de là, je vais pouvoir développer mes remerciements sur le nombre de pages que je veux et ça tombe bien : j'ai beaucoup de monde à remercier.

Je vais donc commencer par remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, et tout particulièrement aux rapporteurs Anne Henry et Georges Brémond pour leur patience devant ces quelques 240 pages et leurs remarques pertinentes qui ont permis d'améliorer ce manuscrit. Merci aussi à Michel Pons d'avoir accepté de présider ce jury, à Gabriel Ferro, Mikhael Bechelany pour leurs remarques judicieuses et enfin à Arnaud Mantoux d'y avoir participé, je suis heureux d'avoir eu un tel jury pour juger mon travail, tant les discussions suivant ma présentation de soutenance ont été agréables et constructives.

Bien sûr, mes remerciements vont aussi aux personnes qui ont m'ont encadré pendant ces trois années et demi, à commencer par Edwige Bano. Je te remercie tout particulièrement pour ta grande disponibilité et je souhaite à la petite Estelle —et à sa maman !— tout le bonheur possible. Même si les rapports mensuels l'étaient de moins en moins plus le temps passait, nos discussions m'ont permis de clarifier mes idées et de rester concentré sur mon objectif.

Je ne saurais suffisamment remercier Laurence Latu-Romain pour son implication au quotidien dans le projet qui nous a passionné ces trois années et demi, je la remercie de m'avoir fait confiance dès mon stage et d'avoir accepté de travailler avec moi malgré mon incapacité à répondre au téléphone et à retenir le moindre chiffre. Plus que de l'encadrement c'est une méthode de travail, un enthousiasme et une rigueur que tu m'as apporté et pour cela je t'en suis plus que reconnaissant et j'ai plus qu'apprécié de travailler avec toi. Malgré les échecs et les coups de moins bien tu as toujours été présente et ce manuscrit ainsi que les résultats que j'ai obtenu te doivent beaucoup.

Je souhaite aussi remercier Arnaud Mantoux pour son encadrement officieux lors de mes larges plages de présence au SIMaP, mais aussi pour être venu au laboratoire un 1er août pour faire des corrections de chapitres. Merci de m'avoir aiguillé vers les personnes compétentes à chacune de mes demandes, de m'avoir proposé d'encadrer des stagiaires —j'y reviendrai— et aussi d'avoir apporté tes connaissances et ton approche de chimiste.

J'ai eu la chance de pouvoir enseigner pendant ma thèse et pour cela je dois remercier de nouveau Laurence et Edwige pour m'avoir aidé à monter mon dossier de candidature. Je souhaite aussi remercier les personnes avec qui j'ai eu la chance d'enseigner. Je remercie en premier lieu Céline Darie, ma tutrice, avec qui j'ai pu partager mes inquiétudes et mes idées de pédagogie ; merci de m'avoir permis de réaliser mon propre TD, ça a été une expérience formidable. Merci aussi aux autres encadrants de TP Catherine Tassin-Arques et Paul Carry pour leur soutien, et Christophe Vallée pour les TD de physique, qui m'ont obligé à revoir des notions qui m'avaient sûrement échappées. Enfin je n'oublie pas les autres intervenants de TP grâce à qui ces enseignements ont été un vrai plaisir : Aude Bailly, Thomas Dorin, Audrey Guyon et Aurélien Percheron.

Ma thèse étant financée par un projet Bonus Qualité Recherche de Grenoble-INP, j'ai eu la chance de pouvoir travailler dans quatre laboratoires grenoblois et je tiens donc à remercier

les directeurs de ces différents laboratoires pour m'avoir accueilli : Olivier Joubert du LTM, Michel Pons du SIMaP, Gérard Ghibaudo de l'IMEP-LAHC et enfin Bernard Chenevrier du LMGP. Comme j'ai été présent dans quatre laboratoires, j'ai aussi eu la chance de rencontrer énormément de monde et je souhaite donc tous les remercier. Cette liste sera peut-être fastidieuse pour le lecteur, mais tellement importante pour moi. J'en profite d'ailleurs pour remercier Véronique Soulière et de nouveau Gabriel Ferro pour la collaboration avec le LMI qui a été très fructueuse.

Commençons dans l'ordre alphabétique par l'IMEP-LAHC, où je souhaite remercier Mehdi Daanoune, transfuge du LTM pour sa bonne humeur communicative, Chahla Domenget pour la résolution de mes problèmes administratifs et aussi Aude Bouchard, Antoine Gachon et Xavier Mescot de l'équipe technique. Un grand merci aussi à Ji-Hoon avec qui j'ai pu travailler et partager une partie de mes problèmes, j'espère que tout va bien pour toi en Corée du Sud.

Après le I vient le L du LMGP où je tiens à remercier chaleureusement Odette Chaix que j'ai largement sollicité pour l'utilisation du spectromètre Raman : merci pour tes conseils, ta disponibilité et ta gentillesse. Je remercie aussi Didier Chaussende pour m'avoir laissé faire des tests sur la CF-PVT et aussi pour m'avoir pourvu pendant trois ans en copeaux de Ti-Zr. Merci à Pauline Serre pour les filtres, même si ça n'a pas marché je me suis bien amusé. Enfin je te souhaite Louis Fradetal de réussir ta thèse et te remercie pour les mesures électriques, sans lesquelles mon chapitre 4 serai vraiment minuscule.

J'en viens maintenant au LTM, laboratoire du CNRS (si si, même s'il se trouve au beau milieu du CEA) où j'ai bénéficié au sein de l'équipe matériaux d'un environnement propice à mon sujet de thèse. Merci donc à Mickaël Martin pour m'avoir pourvu en nombreux nanofils sans lesquels je n'aurais rien pu faire ; merci à Thierry Baron, Bassem Salem, Franck Bassani, Thierry Luciani, Guillaume Rosaz, Alexis Potié, Priyanka Periwal et Virginie Brouzet de l'équipe « nanofils » pour leur aide précieuse et leurs connaissances sur la croissance VLS et l'intégration de nanofils. Merci aussi à Geoffroy Auvert, Sylvain David et Sandrine Arnaud pour leur aide et leur disponibilité au FIB ; merci ensuite à l'équipe administrative qui m'a permis de travailler et de voyager dans de bonnes conditions, malgré mon manque d'anticipation pathologique. Enfin je tiens à remercier les personnes qui m'ont permis de passer de bons moments même dans un pré-fabriqué et sur le site du CEA : Martin, Patrice, Alexandru, Pierre, Manuela, Romain (les deux), Camille, Jean-Raoul, John, et bien sûr les « MME » : Alexis, Benoît et Quentin.

Étant donné qu'au SIMaP j'ai fait à peu près 6 bureaux, je vais commencer pour remercier toutes les personnes qui m'ont accueilli, que ce soit dans le groupe SIR ou le groupe TOP, au premier comme au deuxième étage : Elisabeth Blanquet, Yves Wouters, Noël Jakse, Francis Baillet, Alexandre Crisci et Raphaël Boichot entre autres. Merci ensuite à l'équipe technique du groupe TOP, Laurent, Magali, Roman et Colin notamment, pour leur aide dans la mise en place de mon four. Je tiens aussi à remercier particulièrement les gestionnaires de TOP et SIR, Fabienne et Jacqueline, pour leur accueil et leur bienveillance ; un merci tout spécial enfin à Pascale Esteoule pour m'avoir rendu un service inestimable. J'en viens maintenant aux doctorants et postdocs du SIMaP, qui m'ont permis de passer d'excellents moments au laboratoire et en dehors : bien sûr mes collègues de bureau Liang pour sa gentillesse et ses coups de gueule, Thomas pour les soirées studieuses ou non ainsi que pour nous avoir hébergé en Irlande et Julien pour son hospitalité (ainsi qu'à ses colocataires), son enthousiasme et son « appel à volontaires » pour la traque. Je souhaite aussi remercier ceux de « l'autre bureau » : Nicolas, merci pour ton lobbying pro- Haute-Maurienne, ta façon de prendre le café dans notre bureau et, disons, ton décalage de ton ; Adrien, parisien jusqu'au bout des ongles même s'il s'en défend, désolé de t'avoir entrainé dans l'orga de la jdd IMEP^2 et merci pour ça et tout le reste ; enfin Maxime qui depuis un an a bien pris le pli, il faut dire que le terrain était particulièrement fertile chez celui-là. Histoire de ne pas faire trop long, je remercie aussi,

en vrac : Leslie, Marie, Audrey, Emmanuelle, Jérémy, Oleskii, Mathieu, Jérôme, Ludovic, Damien, Vincent, Jean-Marie, et tous les autres.

J'ai eu la chance de travailler et d'encadrer cinq stagiaires au cours de ma thèse je souhaite donc les remercier ici tout particulièrement pour ce qu'ils m'ont apporté, pour leur aide et avant tout pour les bons moments passés ensemble. Tout d'abord merci à Sylvain pour m'avoir suivi lors de mes allers-retours LTM-SIMaP sans broncher, pour avoir accepté de jouer le rôle de régulateur de pression pendant une après-midi, et pour m'avoir supporté pendant tout son stage, même pendant la relecture de son rapport. Bon vent au CEA, je suis sûr que tu y trouveras ta place. Un grand merci à Marine pour son stage d'un mois qui a été plus qu'agréable, et pour ses reportages en immersion au cœur de Belfast ; tu verras, la recherche va te plaire ! Je remercie aussi Vivien pour son excellent travail et pour nos discussions scientifiques : ne perd pas cet enthousiasme pour la recherche, et tiens-moi au courant de l'avancement de ta thèse, même si la cohérence quantique, c'est un peu trop nuageux pour moi. Merci à Rodolphe pour m'avoir fourni des représentations très hypes des polytypes du SiC, et bonne chance pour tes futures études. Enfin je te souhaite Aurélien un bel avenir et te remercie de m'avoir suppléé pendant ma rédaction et d'avoir démontré qu'il allait être possible de les utiliser, ces fameux tubes !

Cette page de remerciement ne serait pas complète et perdrait toute son essence si je ne remerciais pas ma famille au grand complet, famille étendue, qu'elle soit bretonne, savoyarde ou par alliance. Merci donc à vous tous de vous être soucié de moi, de m'avoir soutenu même si huit ans d'études ça fait long. Merci particulièrement maman, sans toi je ne serai jamais arrivé où j'en suis, merci pour ton éducation, ton ouverture d'esprit, ta confiance inexorable... Je pourrai continuer ainsi indéfiniment je crois. Merci à toi Mariwenn ma grande sœur adorée, de m'aider à grandir encore aujourd'hui, de me donner du courage, des conseils et tant d'autres choses sur lesquelles il est difficile de mettre des mots. Je veux aussi te remercier Michèle, pour avoir été présente toutes ses années. Je vais enfin remercier mon filleul Albin, ma nièce Ombeline et bien sûr mon beau-frère Christian pour m'avoir permis de sortir du nano, de remettre les pieds sur terre et de retrouver l'essentiel au cours de tous ces week-ends.

Et enfin, et je vous jure que c'est le dernier, merci à tout ceux qui ont réussi à aller au bout de ces remerciements sans s'endormir, les voilà récompensés !



Figure 1 – La recherche, d'après Charlie Poppins.

Aux trois femmes qui m'ont élevées :
Ma grande tante Michèle,
Ma grande sœur Mariwenn,
Ma maman.

« Scio me nihil scire »
Socrate

Liste des acronymes

1D	:	Une dimension
ADN	:	Acide désoxyribonucléique
AFM	:	Atomic force microscopy
ALD	:	Atomic layer deposition
BARC	:	Bottom anti-reflecting coating
CCD	:	Charge-coupled device
CMP	:	Chemical mechanical polishing or planarization
CVD	:	Chemical vapour deposition
DRX	:	Diffraction des rayons X
EDX	:	Energy dispersive X-ray (spectroscopy)
FET	:	Field effect transistor
FIB/SEM	:	Focused ion beam / scanning electron microscope
FLA	:	Folded longitudinal acoustic
FLO	:	Folded longitudinal optic
FTA	:	Folded transversal acoustic
FTO	:	Folded transversal optic
GSMBE	:	Gas source molecular beam epitaxy
HT-CVD	:	High temperature chemical vapour deposition
ICP	:	Inductively coupled plasma
ITO	:	Indium tin oxide
JFET	:	Junction field effect transistor
LA	:	Longitudinal acoustique
LO	:	Longitudinal optique
MBE	:	Molecular beam epitaxy
MEB	:	Microscope électronique à balayage
MEMS	:	Micro-electro-mechanical systems
MERIE	:	Magnetic enhanced reactive ion etching
MET	:	Microscope électronique en transmission
MET-HR	:	Microscopie électronique en transmission haute résolution
MOSFET	:	Metal oxide semiconductor field effect transistor
NEMS	:	Nano-electro-mechanical systems
PECVD	:	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
PID	:	Proportionnel intégral dérivé
RF	:	Radio-fréquences
RHEED	:	Reflection high energy electron diffraction
RPCVD	:	Reduced pressure chemical vapor deposition
SGPS	:	Solid gas pure substance (database)
SOI	:	Silicon on insulator
SSMBE	:	Solid source molecular beam epitaxy
STEM	:	Scanning transmission electron microscopy
TA	:	Transverse acoustique
TMS	:	Tetraméthylsilane
TO	:	Transverse optique
TRIM	:	TRansport of ions in matter
TSV	:	Through silicon via
UV	:	Ultra-violet
VLS	:	Vapeur liquide solide
VS	:	Vapeur solide
VSS	:	Vapeur solide solide
XPS	:	X-ray photoelectron spectroscopy

Sommaire

Remerciements i

Liste des acronymes ix

Sommaire xi

Introduction générale 3

1 État de l'art du SiC et des nanostructures 1D 7

1.1 Le carbure de silicium - SiC . . . 8

1.1.1 Panorama historique sur le SiC . . . 8

1.1.2 Description cristallographique . . . 9

1.1.2.1 Tétraèdre, unité de base du SiC . . . 9

1.1.2.2 Polytypisme du SiC et notation de Ramsdell . . . 10

1.1.3 Propriétés physico-chimiques du SiC . . . 13

1.1.3.1 Propriétés générales . . . 13

1.1.3.2 Propriétés électroniques . . . 16

1.1.4 Généralités sur l'élaboration du SiC . . . 19

1.1.4.1 Diagramme d'équilibre thermodynamique de phases Si-C et stabilité des polytypes . . . 19

1.1.4.2 Croissance de SiC massif . . . 21

1.1.4.3 Épitaxie - Généralités . . . 23

1.1.4.4 Homoépitaxie de SiC . . . 25

1.1.4.5 Hétéroépitaxie de SiC sur Si . . . 27

1.2 Les nano-objets à une dimension à base de semiconducteurs . . . 33

1.2.1 Classification des nano-objets 1D . . . 33

1.2.2 Propriétés physiques des nano-objets . . . 36

1.2.2.1 Fort rapport surface sur volume et conséquences . . . 36

1.2.2.2 Propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique . . . 39

1.2.3 Élaboration de nano-objets 1D . . . 43

1.2.3.1 Approche descendante . . . 43

1.2.3.2 Approche ascendante . . . 46

1.2.4 Applications des nano-objets 1D . . . 53

1.2.4.1 Nano-électronique . . . 54

1.2.4.2 Micro- et nano-systèmes et capteurs . . . 56

1.2.4.3 Bio-technologies et énergie . . . 58
1.2.5 Cas particulier des nano-objets 1D en SiC . . . 63
1.2.5.1 État de l'art de la croissance de nano-objets 1D en SiC . . . 63
1.2.5.2 Applications des nano-objets 1D en SiC . . . 70
1.3 Conclusion . . . 71
Références bibliographiques . . . 73

2 Techniques expérimentales 85
2.1 Nanofils de silicium utilisés pour la carburation . . . 86
2.1.1 Croissance par mécanisme VLS . . . 86
2.1.2 Élaboration par gravure plasma . . . 89
2.1.3 Comparaison qualitative des deux types de nanofils de silicium . . . 95
2.2 Présentation du bâti de carburation . . . 96
2.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques . . . 100
2.3.1 Spectroscopie Raman . . . 101
2.3.1.1 Principe de caractérisation . . . 101
2.3.1.2 Application au cas du carbure de silicium et aux nano-objets 103
2.3.2 Microscopie électronique à balayage . . . 110
2.3.3 Microscope double colonne FIB/SEM . . . 110
2.3.3.1 Principe de caractérisation . . . 110
2.3.3.2 Application de la sonde ionique focalisée à la caractérisation de nano-objets . . . 115
2.3.3.3 Protocole de préparation d'une lame mince de type coupe transversale sur nanofils . . . 119
2.3.3.4 Protocole de préparation d'une lame mince de type coupe planaire sur nanofils . . . 124
2.3.4 Diffractométrie des rayons X . . . 124
2.3.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X . . . 125
2.3.6 Microscopie électronique en transmission . . . 125
2.4 Conclusion . . . 126
Références bibliographiques . . . 128

3 Élaboration de nanostructures 1D à base de SiC 131
3.1 Études préliminaires . . . 132
3.1.1 Simulations thermodynamiques . . . 132
3.1.1.1 Système Si / H_2 . . . 133
3.1.1.2 Système Si / H_2 / O_2 . . . 136
3.1.1.3 Système Si / CH_4 / H_2 . . . 139
3.1.2 Expériences préliminaires à la carburation . . . 143
3.1.2.1 Préparation des nanofils de Si . . . 143
3.1.2.2 Montée en température sous gaz vecteur . . . 148
3.2 Élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC . . . 152
3.2.1 Caractéristiques expérimentales . . . 152

3.2.2 Évolution de la structure des nanofils cœur-coquille Si-SiC en fonction de la température du palier . . . 153
3.2.3 Évolution de l'épaisseur carburée en fonction du temps de palier . . . 159
3.2.3.1 Observations expérimentales . . . 159
3.2.3.2 Interprétation physique . . . 160
3.2.3.3 Comparaison avec la littérature . . . 163
3.2.3.4 Utilisation du propane C_3H_8 comme précurseur du carbone . . . 165
3.2.4 Lissage et facettage des nanofils . . . 167
3.2.5 Reprise d'épitaxie . . . 171
3.2.6 Comparaison avec la littérature . . . 174
3.2.7 Conclusion sur l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC . . . 175
3.3 Élaboration de nanotubes de SiC par variation de la pression . . . 176
3.3.1 Caractéristiques expérimentales . . . 177
3.3.2 Résultats et commentaires . . . 178
3.3.2.1 Optimum du jeu de paramètres $[P_1 ; P_2]$ . . . 178
3.3.2.2 Comparaison avec la littérature . . . 185
3.3.3 Conclusion sur l'élaboration de nanotubes de SiC . . . 187
3.4 Maîtrise de l'ensemble des nanostructures 1D à base de SiC . . . 187
3.4.1 Établissement d'un diagramme de prédominance . . . 187
3.4.2 Épaississement du SiC sur les nanofils cœur-coquille Si-SiC . . . 191
3.4.2.1 Diminution de la durée du palier de carburation . . . 191
3.4.2.2 Autres stratégies d'épaississement de la coquille de SiC . . . 194
3.4.3 Vers le nanofil SiC . . . 194
3.5 Résumé graphique . . . 195
3.6 Perspectives d'utilisation des nano-objets 1D élaborés . . . 197
3.6.1 Utilisation des nanofils cœur-coquille Si-SiC . . . 197
3.6.2 Utilisation des nanotubes de SiC . . . 198
3.6.3 Conclusion . . . 199
3.7 Conclusion du chapitre . . . 200
Références bibliographiques . . . 202

4 Perspectives de travail 207
4.1 Perspectives côté élaboration . . . 208
4.1.1 Ouverture des nanotubes de SiC . . . 208
4.1.1.1 Plasma Ar seul. . . . 209
4.1.1.2 Plasma Ar/SF_6. . . . 210
4.1.1.3 Plasma Ar seul suivi d'un Plasma Ar/SF_6. . . . 212
4.1.2 Croissance d'une couche complète de SiC . . . 212
4.2 Intégration des nanostructures 1D à base de SiC et mesures électriques . . . 216
4.2.1 Protocole d'intégration . . . 216
4.2.2 Caractérisation électrique des transistors à effet de champ . . . 220
4.2.3 Résultats des mesures électriques réalisées . . . 222
4.2.3.1 Nanofils de silicium comme référence . . . 222

4.2.3.2 Nanofils cœur-coquille Si-SiC . . . 224
4.2.3.3 Nanotubes de SiC . . . 227
4.2.4 Interprétation physique des mesures électriques . . . 230
4.2.4.1 Type de dopage . . . 230
4.2.4.2 Caractéristiques $\mathbf{I_{DS} = f(V_G)}$ . . . 230
4.2.5 Perspectives d'amélioration . . . 234
4.3 Conclusion du chapitre . . . 236
Références bibliographiques . . . 237

Conclusion générale **239**

A Schémas du four de carburation **241**

B Système Si / CH_2 / H_2 / O_2 **243**
B.1 Effet de la température. . . . 243
B.2 Effet de la pression totale. . . . 244

C Agrandissements d'images **249**
C.1 Image MET haute-résolution de la paroi d'un nanotube de 3C–SiC. . . . 249
C.2 Agrandissement de la figure 3.57 . . . 250

D Liste des publications et conférences **253**

Liste des Figures **255**

Liste des Tableaux **269**

Index **271**

Résumé / Abstract **276**

Résumé / Abstract **276**

Introduction générale

L'accélération des besoins en communication mais aussi en **traitement des données** que nous connaissons depuis maintenant plusieurs décennies a permis à de nombreuses industries, telles que la micro-électronique, l'informatique ou encore les télécommunications de devenir des industries stratégiques, mondialisées et reconnues. De ce besoin qu'ont les humains à se rapprocher et à communiquer, même symboliquement, est venu l'explosion des communications à grande distance. Plus personne —du moins dans nos pays dits développés— ne s'étonne de pouvoir joindre un proche qui se trouve dans l'autre hémisphère, ou même perdu en pleine mer.

Cette course à l'immédiateté des communications a bénéficié de grandes avancées scientifiques, et notamment dans les domaines qui nous intéressent en premier chef ici, à savoir **les matériaux et la micro-électronique**. Notons tout de même qu'il est possible d'inverser cause et effet pour offrir une perspective intéressante : de la volonté humaine de communiquer sont apparues les avancées scientifiques nécessaires à sa réalisation.

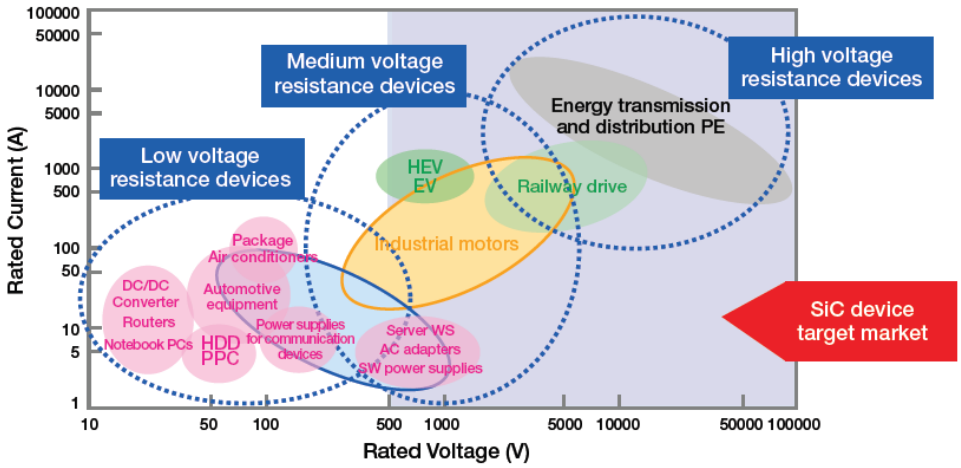


FIGURE 2 – Graphique reportant les grands domaines de la micro-électronique sur un plan tension/courant. Le domaine où le carbure de silicium peut être utilisé est reporté en bleu. D'après un document intitulé « Silicon carbide Schottky Barrier Diodes » et publié par l'entreprise Rohm Semiconductor.

La découverte des **matériaux semi-conducteurs**, matériaux dont le comportement vis-à-vis du courant peut être modifié par ajout d'impuretés, est certainement l'une des avancées qui a permis de révolutionner la majeure partie des domaines cités plus haut. Et parmi ces matériaux, **le silicium est devenu emblématique**, au point de le rendre quasiment hégémonique. Pourtant, ses propriétés physiques limitent son utilisation dans certains secteurs comme l'opto-électronique, ou empêchent d'obtenir des résultats satisfaisants comme

par exemple les faibles rendements des cellules solaires. L'utilisation du silicium en micro-électronique classique n'étant pas pour l'instant remise en cause, des alternatives à ce dernier ont tout de même été recherchées pour certains secteurs particuliers.

Le cas de **la micro-électronique de puissance**, secteur de niche certes mais indispensable au bon fonctionnement de bons nombres de systèmes (cf. figure 2), a ainsi vu rapidement le silicium atteindre ses limites. Dans des composants électroniques où il est primordial de pouvoir soutenir un fort courant tout en évacuant la chaleur, le silicium paraît peu adapté et c'est pourquoi l'industrie, épaulée par la recherche, s'est engagée à développer une filière électronique de puissance sur un autre matériau. Actuellement, deux semi-conducteurs ressortent pour de telles applications, **le carbure de silicium** et **le nitrure de gallium**. Cependant le nitrure de gallium souffre de deux problèmes majeurs : tout d'abord il est impossible de l'utiliser pour des systèmes de puissance supérieure à 1000 kW, et de plus la rareté du gallium par rapport à l'abondance de silicium et de carbone (cf. figure 3) font que l'utilisation de ce matériau, déjà utilisé pour l'opto-électronique, peut être risquée. De ce fait, le carbure de silicium est le meilleur candidat pour remplacer le silicium dans les applications de puissance.

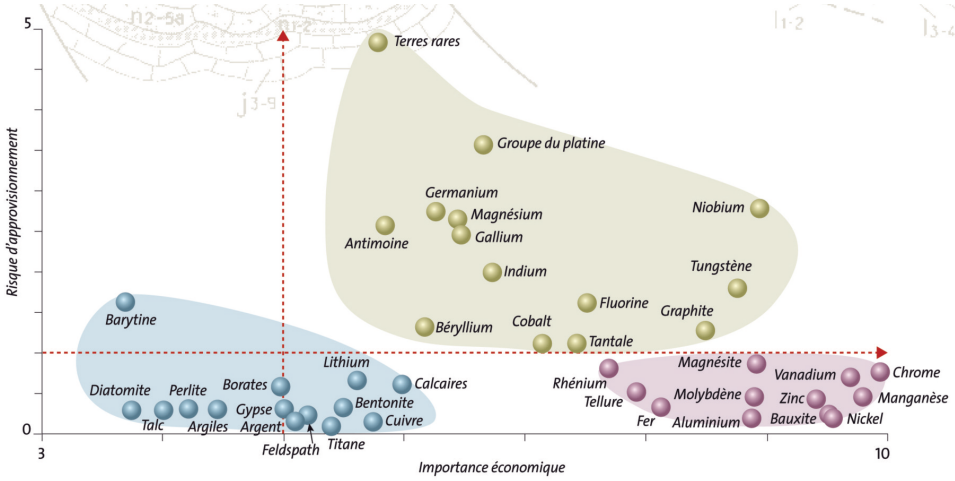


FIGURE 3 – Graphique reportant la rareté des principaux matériaux utilisés dans l'industrie en fonction de leur importance économique. Il est possible de voir que le gallium fait partie des matériaux dont le risque d'approvisionnement est élevé. D'après C. Braux et P. Christmann, « Facteurs de criticité et stratégies publiques française et européenne. Enjeux et réponses », *Géosciences* n° 15 (2012). Repris dans un rapport du Commissariat général à la prospective et au Développement, 2013.

D'autre part, la course à la communication immédiate s'est accompagnée d'un **besoin aussi exigeant de mobilité**. En effet, plus que de pouvoir communiquer d'un bout à l'autre de la Terre, l'idée de la démocratisation des communications passe par le besoin d'appareils consommant peu d'énergie —notion que nous n'aborderons pas ici— et mobiles, donc de faible encombrement.

De cette nécessité de **réduire la taille des objets communicants** est venue la nécessité d'utiliser des transistors, brique de base de la micro-électronique, toujours plus petits et c'est pourquoi la micro-électronique s'est petit à petit transformée en nano-électronique. Ce changement d'échelle a apporté aux industriels et aux chercheurs de nouveaux défis dont les principaux sont **la fabrication d'objets nanométriques** et **le contrôle du déplacement des électrons** dans ces objets.

Plusieurs pistes sont ainsi apparues pour pallier ces deux défis : il est habituel d'évoquer la

loi empirique de Moore, mais aussi les technologies d'élaboration par **voie ascendante**, dites *bottom-up* pour fabriquer les nano-objets ; tandis que les **grilles enrobantes**, et l'utilisation de matériaux ayant une **constante diélectrique k élevée** permet de mieux contrôler les électrons.

L'objet de cette thèse, financée par un projet **Bonus Qualité Recherche de Grenoble-INP** réunissant les quatre laboratoires LTM, IMEP-LAHC, SIMaP et LMGP, peut ainsi se résumer autour de l'idée de concilier **le besoin d'une électronique de puissance à base de carbure de silicium aux dimensions nanométriques**. Nous démontrerons à travers les chapitres de cette thèse orientée sur le matériau qu'il est possible d'élaborer des nano-objets à une dimension à base de carbure de silicium par un procédé original de carburation de nanofils de silicium.

Pour y parvenir, nous commencerons par dresser dans **le chapitre premier** un état de l'art du carbure de silicium et des nano-objets à une dimension. Le carbure de silicium sera présenté tout d'abord à travers ses propriétés physico-chimiques. L'élaboration du carbure de silicium sera ensuite détaillée en mettant l'accent sur les besoins de la micro-électronique. Dans un second temps, nous présenterons les propriétés physiques propres aux nano-objets à une dimension, puis nous aborderons les méthodes d'élaboration de ces derniers ainsi que les domaines dans lesquels ils peuvent être utilisés. Enfin, nous nous focaliserons sur les nanostructures à une dimension en carbure de silicium afin de voir comment ceux-ci sont élaborés et les applications visées avec de tels objets.

Le deuxième chapitre permettra de décrire les techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre pour élaborer des nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium. Avant de présenter à proprement parler le bâti expérimental, les nanofils de silicium utilisés comme point de départ des carburations seront présentés. Enfin, nous examinerons les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques qui ont été utilisées pour ces travaux, à savoir principalement la spectroscopie Raman et le microscope double colonne FIB/SEM.

Les résultats des expériences de carburation de nanofils de silicium seront quant à elles présentées dans **le chapitre trois**, autour des axes principaux suivants : l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC, l'élaboration de nanotubes de SiC et la maîtrise de l'ensemble des nanostructures à une dimension à base de SiC. Ce chapitre tentera aussi de mettre l'accent sur les mécanismes physiques qui entrent en jeu dans ces différentes expériences.

Le chapitre quatre permettra d'aborder quelques perspectives de travail, selon deux axes : l'approche matériau à travers deux exemples d'avancées : l'ouverture des nanotubes de SiC et l'élaboration d'une couche complète de SiC ; et l'approche technologique, à savoir la fabrication de nano-transistors à effet de champ à grille face arrière avec comme canal les nanostructures élaborées précédemment. Nous expliquerons ainsi le processus d'intégration de ces nanostructures dans les nano-transistors, avant de détailler et de discuter les premiers résultats d'intégration et les premières mesures électriques effectuées sur ces transistors.

Chapitre 1

État de l'art du SiC et des nanostructures 1D

Sommaire

1.1 Le carbure de silicium - SiC 8
1.1.1 Panorama historique sur le SiC 8
1.1.2 Description cristallographique 9
1.1.3 Propriétés physico-chimiques du SiC 13
1.1.4 Généralités sur l'élaboration du SiC 19
1.2 Les nano-objets à une dimension à base de semiconducteurs . . 33
1.2.1 Classification des nano-objets 1D 33
1.2.2 Propriétés physiques des nano-objets 36
1.2.3 Élaboration de nano-objets 1D 43
1.2.4 Applications des nano-objets 1D 53
1.2.5 Cas particulier des nano-objets 1D en SiC 63
1.3 Conclusion 71
Références bibliographiques 73

Dans ce chapitre, nous proposerons une vue d'ensemble du contexte de recherche qui a amené à l'étude des nanostructures à une dimension en carbure de silicium. Nous commencerons par la présentation du matériau « carbure de silicium », et décrirons ses principales caractéristiques ainsi que ses propriétés les plus intéressantes. Nous expliquerons ensuite la raison qui nous a poussé à choisir la carburation du silicium comme méthode d'élaboration du carbure de silicium. Dans un second temps, nous aborderons le domaine de la micro- nano-électronique en nous axant sur les nano-objets à une dimension. À partir de ce diptyque, à savoir le carbure de silicium et les nano-objets à une dimension, nous détaillerons finalement l'état de l'art de la croissance de nano-objets 1D à base de SiC pour en ressortir l'utilité de la carburation de nanofils de silicium pour l'obtention de telles structures.

1.1 Le carbure de silicium - SiC

1.1.1 Panorama historique sur le SiC

Bien que la découverte du carbure de silicium puisse être attribuée à plusieurs personnes, notamment le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius qui, en 1810, découvrit l'existence d'une possible liaison entre les atomes Si et C, ou encore Edward Goodrich Acheson, chimiste américain qui, le premier, élabora des cristaux synthétiques de SiC en 1890 [1], c'est en 1893 que ce minéral fut observé pour la première fois dans la nature. Mais quelle nature ! Au beau milieu du canyon Diablo, dans l'état d'Arizona, dans un morceau de météorite. C'est donc à cet endroit que des cristaux de SiC furent découverts par le chimiste français Henri Moissan [1] (cf. figure 1.1). La découverte de SiC naturel dans un tel objet présageait des conditions extrêmes qu'il fallait réunir pour obtenir ce précieux minéral. C'était à tel point que longtemps une controverse exista sur la possibilité de former sur Terre un tel minéral. Heureusement, les travaux d'Irene Leung [2] permirent de mettre fin à la polémique grâce à la découverte de microcristaux de SiC inclus dans un diamant.

En parallèle de ces découvertes, l'industrie s'est rapidement intéressée au carbure de silicium. E.G. Acheson créa d'ailleurs la « Carborundum company », utilisant ses connaissances en élaboration de SiC pour réaliser des abrasifs. En effet, le SiC s'est révélé être un matériau aux propriétés physiques supérieures à celles de nombreux matériaux, notamment en terme de dureté, de résistance à la chaleur ou encore d'inertie chimique. Ce n'est en revanche qu'au cours des années 1950 que ces propriétés semi-conductrices furent exploitées, sous l'impulsion des industries de l'armement et de l'aérospatiale. Dans ces domaines où le silicium atteint ses limites physiques, il était important de pouvoir le substituer par un autre matériau, capable d'opérer en environnement hostile (haute température, rayonnement important, hyperfréquences, haute puissance...). Il existe désormais une filière micro-électronique complète basée sur le SiC, dont la société Cree®, qui maîtrise toutes les étapes de la filière i.e. de l'élaboration de substrats de SiC à la fabrication des puces électroniques, représente la pierre angulaire.

De ce petit panorama, il est possible d'entrevoir les enjeux qui entourent le carbure de silicium. La complexité de sa mise en œuvre n'a pas suffi à décourager la recherche et l'industrie à poursuivre les efforts sur le SiC, et cela du fait des propriétés à bien des égards exceptionnelles du carbure de silicium.

1. La météorite, d'un poids de 50 kg, dans laquelle Henri Moissan a découvert du SiC a été dissoute dans une solution acide pour en extraire le SiC.



FIGURE 1.1 – Image d'un fragment (d'un poids de 360 kg) de la météorite Canyon Diablo, collection du Museum national d'histoire naturelle de Paris [3].

Dans cette partie, nous nous attacherons donc à démontrer tout d'abord l'intérêt du carbure de silicium, qui découle directement de ses propriétés intrinsèques, puis nous exposerons les méthodes d'élaboration de ce matériau.

1.1.2 Description cristallographique

1.1.2.1 Tétraèdre, unité de base du SiC

Basé sur la liaison Si-C de longueur $d_{Si-C} = 0,189$ nm, liaison à la fois covalente (89 %) et ionique (11 %), le carbure de silicium s'organise sous la forme de tétraèdres (cf. figure 1.2 [2]) avec en leur centre un atome de carbone (ou de silicium) lié à quatre atomes de silicium (ou de carbone). Dans une telle configuration, la nature des atomes au sommet du tétraèdre et en site tétraédrique est interchangeable. Cependant, pour plus de clarté toutes les explications seront données avec une seule configuration : l'atome de C étant en position tétraédrique. Cette organisation tétraédrique s'explique facilement si l'on considère les structures électroniques du silicium et du carbone et l'hybridation des atomes dans la maille. Ces deux atomes font partie de la colonne IV du tableau périodique des éléments et arborent les configurations électroniques [Ne] $3s^2\ 3p^2$ et [He] $2s^2\ 2p^2$ pour le silicium et pour le carbone respectivement. Dans la maille de SiC, les atomes s'hybrident en sp^3 ce qui permet aux électrons de valence de former quatre liaisons. L'angle entre deux liaisons Si–C vaut alors $\alpha = 70,529°$. Il est intéressant de noter que dans cette configuration, le plan de base constitué de trois atomes de silicium et le plan suivant d'atomes de silicium sont espacés de $d_{plan\,Si-plan\,Si} = 0,252$ nm, tandis que le plan contenant l'atome de carbone en site interstitiel tétraédrique est distant de $d_{plan\,Si-plan\,C} = 0,063$ nm avec le plan de base.

Ces tétraèdres peuvent être orientés de deux façons par une rotation de 60° autour de l'axe $\vec{c}$ du système hexagonal : on parle alors de tétraèdres « droit » ou de tétraèdres « gauche ». On notera que l'axe $\vec{c}$ du système hexagonal correspond à l'axe [111] du système cubique et à l'axe [0001] du système hexagonal (cf. figure 1.3).

Le carbure de silicium peut ainsi être représenté par un empilement de ces unités tétraédriques par leurs sommets. De cet empilement découle l'une des particularités du carbure de

2. Les représentations cristallographiques ont été réalisées à l'aide du logiciel VESTA [4].

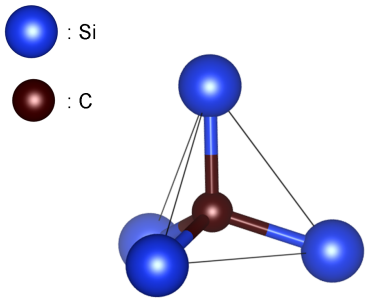


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du tétraèdre de base du SiC. Il a été choisi de placer l'atome de carbone, plus petit, en position interstitielle.

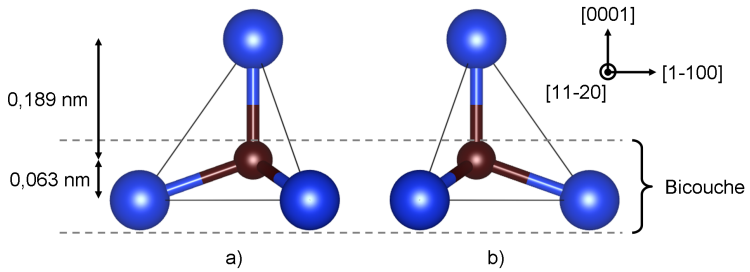


FIGURE 1.3 – Représentation schématique dans le plan $(11\bar{2}0)$ des tétraèdres a) « gauche » et b) « droit » selon l'axe vertical (0001). Une bicouche, composée des deux premiers plans d'atomes est aussi représentée, ainsi que les distances $d_{plan\,Si-plan\,C}$ et d_{Si-C}.

silicium, appelé polytypisme. En effet, le SiC peut s'organiser en différents réseaux cristallins —les polytypes— suivant la manière dont les tétraèdres sont empilés selon l'axe $\vec{c}$.

1.1.2.2 Polytypisme du SiC et notation de Ramsdell

Le phénomène de polytypisme a été particulièrement étudié dans le cas du SiC, du fait du grand nombre de polytypes —plus de 200— qui ont été répertoriés jusqu'ici. Dès le milieu du XX^{e} siècle, la communauté scientifique avait identifié quatre polytypes distincts du SiC, et leur étude cristallographique a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques, notamment par H. Baumhauer [5] qui reporta pour la première fois l'existence de plusieurs polytypes du SiC, ou encore N.W. Thibault qui en 1944 référença tous les travaux effectués sur cette particularité du SiC [6] ; mais aussi L.S. Ramsdell [7] et P.T.B. Shaffer [8] qui contribuèrent à une meilleure compréhension du polytypisme du SiC.

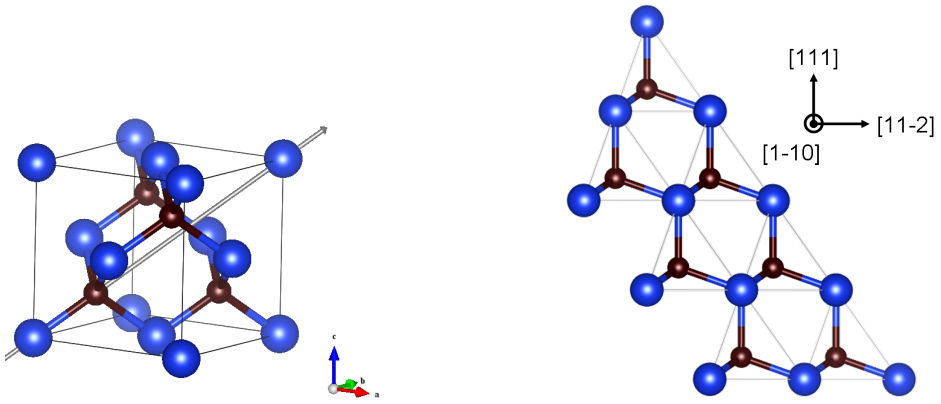
On appelle polymorphisme la capacité d'une substance à cristalliser dans des structures cristallines différentes. Le polytypisme est un cas particulier de polymorphisme à une dimension, puisqu'il se restreint aux possibilités de cristallisation offertes par l'empilement d'un « module » de composition identique. On parle alors de polymorphisme à une dimension, comme le reportait C.J. Schneer en 1955 [9]. Les polytypes diffèrent ainsi par la manière dont sont empilés les modules, que ce soit par translation ou rotation du module suivant, selon une direction cristalline. Il découle donc que seul le paramètre de maille en dehors du plan du module diffère entre les polytypes.

Dans le cas du SiC, le « module » de base est constitué de la bicouche formée par le

plan de base constitué d'atomes de Si et par le plan contenant l'atome de carbone en site tétraédrique (cf. figure 1.3). Cette bicouche peut être confondue avec le tétraèdre puisque ceux-ci se rejoignent par leurs sommets. Considérons le cas idéal où la base d'un cristal de SiC est constituée d'un seul type de tétraèdres, les « gauche » (cf. figure 1.3). La couche de tétraèdres suivante selon l'axe $\vec{c}$ peut être constituée soit de tétraèdres « droit » ou de tétraèdres « gauche ». La troisième couche se trouve elle aussi pouvoir être constituée de ces deux types de tétraèdres, et ainsi de suite jusqu'à la formation d'un cristal complet. Il en découle ainsi une infinité de possibilités pour le SiC de cristalliser.

Ces différents polytypes sont identifiables avec les réseaux de Bravais et de manière intéressante, le SiC cristallise principalement sous forme hexagonale, rhomboédrique ou cubique. Cependant, il peut exister plusieurs polytypes associés à un des réseaux de Bravais. Historiquement, les différents polytypes étaient donc nommés par un numéro, correspondant à la chronologie de leur découverte. Afin d'offrir une nomenclature plus scientifique, L.S. Ramsdell proposa en 1947 dans son article intitulé « Studies on silicon carbide » [7] d'utiliser les données cristallographiques associées à chaque polytype. La notation que L.S. Ramsdell proposa et qui porte aujourd'hui son nom est la suivante : coupler à la première lettre du réseau de Bravais dans lequel cristallise la structure (C pour cubique, H pour hexagonal, R pour rhomboédrique) le nombre de bicouches nécessaire à décrire entièrement la structure. Les polytypes les plus courants sont ainsi notés :

- *3C* où tous les tétraèdres sont orientés de la même façon (cf. figure 1.4) ;
- *2H* où les tétraèdres « gauches » et « droit » alternent (cf. figure 1.5) ;
- *4H*. Ce polytype correspond à l'empilement de deux tétraèdres « gauche » suivis de deux tétraèdres « droit » (cf. figure 1.6) ;
- *6H*. Ce polytype correspond à l'empilement de trois tétraèdres « gauche » suivis de trois tétraèdres « droit » (cf. figure 1.7) ;
- *15R*. Ce polytype correspond à l'empilement de trois tétraèdres « gauche » suivis de deux tétraèdres « droit », ce motif se répétant trois fois (cf. figure 1.8) ;



(a) (b)

FIGURE 1.4 – Représentation schématique du polytype 3C–SiC. a) Maille primitive du 3C–SiC. On observe les atomes de carbone en position interstitielle. L'axe [111] du système cubique qui correspond à l'axe [0001] dans le système hexagonal est représenté en gris. b) Empilement le long de l'axe [111] des tétraèdres décrivant la structure du polytype 3C–SiC dans le plan $(1\bar{1}0)$.

Le tableau 1.1 reporte les données cristallographiques des principaux polytypes connus du SiC. Il faut noter qu'il n'existe qu'une seule forme cubique du SiC —3C. Pour la distinguer parmi les polytypes, elle est parfois notée β–SiC, en opposition aux autres polytypes regroupés sous l'appellation α–SiC.

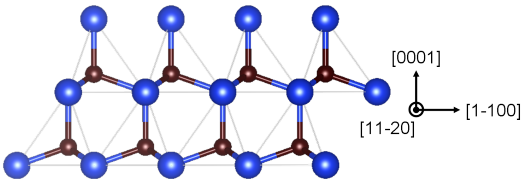


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe [0001] des tétraèdres décrivant la structure du polytype 2H–SiC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

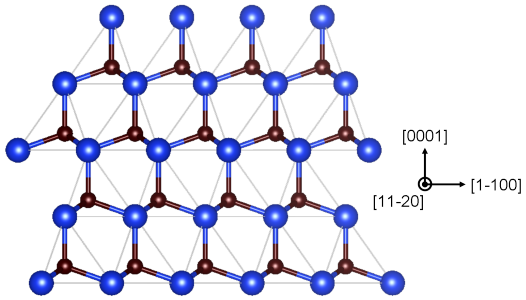


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe [0001] des tétraèdres décrivant la structure du polytype 4H–SiC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

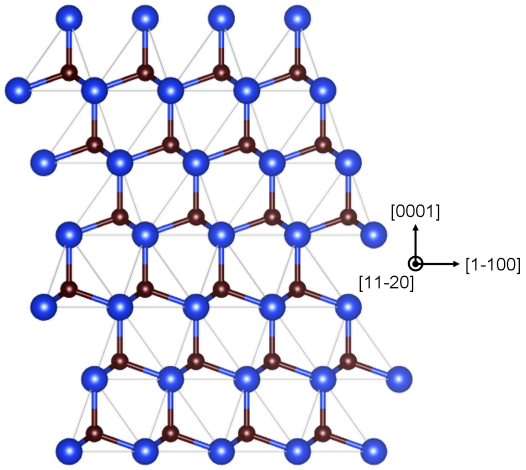


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe [0001] des tétraèdres décrivant la structure du polytype 6H–SiC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

Tableau 1.1 – Données cristallographiques des principaux polytypes du SiC, d'après [10–12].

Polytype		3C	2H	4H	6H	15R
Groupe d'espace		$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$
Paramètres de maille	a (Å)	4,359	3,081	3,081	3,073	3,073
	c (Å)	-	5,031	10,061	15,08	37,70

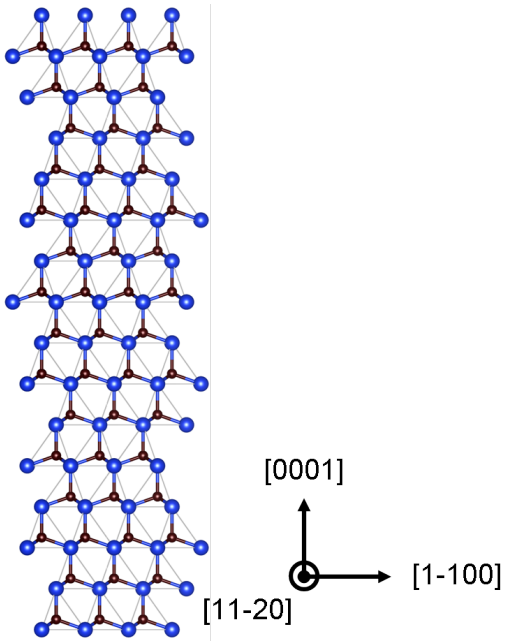


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe [0001] des tétraèdres décrivant la structure du polytype 15R–SiC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

Nous avons, dans cette partie, présenté les principales caractéristiques cristallographiques du SiC, et notamment le phénomène de polytypisme. Ces données se répercutent directement sur les propriétés physiques du SiC. En effet, en prenant seulement l'exemple de la longueur du paramètre de maille c, il apparaît une grande différence entre chacun des polytypes : le 3C–SiC est isotrope alors que les autres polytypes arborent une anisotropie qui se répercutera à grande échelle. De même, on remarquera que le rapport élevé entre les distances $d_{plan\,Si-plan\,Si}$ et $d_{plan\,Si-plan\,C}$ explique que le SiC se clive préférentiellement au niveau de la liaison Si–C. Ceci entraîne alors l'existence de deux faces de nature chimique différentes, l'une constituée d'atomes de Si l'autre d'atomes de C. Cette polarité aura des conséquences notamment sur les réactivités de surfaces [13]. Il est donc évident qu'il est important de prendre en compte les données cristallographiques et le polytypisme en particulier pour étudier les propriétés physiques du SiC.

1.1.3 Propriétés physico-chimiques du SiC

Les propriétés exceptionnelles du SiC sont la raison majeure qui a motivé les recherches et le développement de ce matériau. Nous présenterons ici tout d'abord les grandes propriétés physiques du SiC, puis nous nous pencherons un peu plus sur les propriétés électroniques de ce matériau, afin d'expliquer en quoi le domaine de la micro-électronique est particulièrement intéressé par le SiC.

1.1.3.1 Propriétés générales

La classification des matériaux en grandes familles se heurte souvent à plusieurs difficultés : en effet, il n'est pas aisé de choisir un critère universel permettant de répartir simplement les matériaux. Ainsi, on compte parmi les paramètres permettant de classifier les matériaux

la nature chimique du matériau, la nature de la liaison chimique, la résistance au passage du courant, la manière dont on élabore le matériau, etc. Il faut aussi avoir à l'esprit que certains champs se regroupent, mais qu'un même matériau peut ne pas appartenir aux deux mêmes groupes, dans deux champs différents. Nous n'aborderons pas ici tous les domaines dans lequel le SiC peut s'insérer, cependant dans une telle jungle, le SiC est généralement classé parmi les *céramiques* et parmi les *semi-conducteurs*.

Du fait de la nature à la fois covalente et ionique de la liaison Si–C, ainsi que de sa forte énergie —5 eV— et de la faible distance d_{Si-C}, le SiC possède de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et résiste bien aux agents corrosifs. Ainsi, la conductivité du SiC est supérieure à celle du cuivre ($\alpha_{cuivre} = 3,9$ W.cm^{-1}.K^{-1}), le haut module d'Young et la grande dureté du SiC en fait un matériau idéal pour l'abrasion ; enfin il est résistant aux rayonnements ionisants, aux attaques acides ou basiques et s'oxyde difficilement [3]. Le tableau 1.2 permet de comparer les propriétés du SiC avec différents semi-conducteurs : le silicium (Si), la forme diamantaire du carbone, le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de gallium (GaN). Il ressort de ce comparatif que le SiC possède des propriétés proches de celles de l'AlN et du GaN, meilleures que celles du silicium mais moins bonnes que celles du diamant. Cependant, deux points sont à retenir :

- Tout d'abord le diamant est certes meilleur pour les applications mécaniques (abrasion, découpe de matériau...) mais celui-ci est plus difficile et donc plus cher à fabriquer, comme l'atteste le fait que le SiC synthétique est souvent utilisé comme imitation du diamant ;
- La biocompatibilité couplée à l'hémocompatibilité du SiC le rendent différents de tous les autres semi-conducteurs et ouvrent la voie à un champ d'application d'avenir [14, 15] ;
- Enfin, bien que de nombreuses propriétés soient communes à tous les polytypes, il faut avoir à l'esprit que le 3C–SiC est la seule forme cristallographique isotropique et cela a bien entendu des conséquences sur ses propriétés, dans le cas d'un monocristal.

Au final, il apparaît que le SiC possède de bonnes propriétés pour les applications thermomécaniques lorsqu'on le considère comme une céramique. De même, nous verrons que ses bonnes propriétés thermiques et sa biocompatibilité, couplées à ses propriétés électroniques, en font un candidat de choix pour la micro- nano- électronique ainsi que pour les biotechnologies.

3. Le SiC a le même oxyde natif que le Si, à savoir le SiO_2. Ce point commun en fait un avantage certain pour la micro-électronique.

Tableau 1.2 – Comparaison de quelques propriétés physico-chimiques du SiC avec différents matériaux : Si, Diamant, GaN et AlN. D'après [14, 16–19]

	3C–SiC	2H–SiC	4H–SiC	6H–SiC	15R–SiC	Si	C diamant	AlN	GaN
Température de fusion (F) ou de sublimation (S) (°C)	2200 (S)					1414 (F)	>3800 (S)	>2500 (S)	2200 (F)
Conductivité thermique λ à $T_{ambiante}$ ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	4,5					1,5	20	2,5	0,8 à 1,3
Isotropie	oui	non	non	non	non	oui	oui	Dépend de la phase	Dépend de la phase
Module d'Young (GPa)	450					150	1000	310	150 à 180
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,21					2,33	3,51	3,20	6,15
Résistance aux attaques chimiques	Très bonne. Acide et basique					Moyenne pour les acides, faible pour les bases	Excellente	Très bonne	Très bonne
Biocompatibilité	Oui. Bio- et hémo-compatible					Non	Oui	Non	Oui

1.1.3.2 Propriétés électroniques

Le carbure de silicium étant composé d'atomes appartenant à la colonne IV du tableau périodique de Mendeleiev, il est lui-même semi-conducteur. On l'affilie généralement aux semi-conducteurs à grand gap, et la valeur de l'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction varie en fonction du polytype (entre 2,2 et 3,3 eV).

Afin de mieux comprendre les atouts du SiC pour la micro-électronique, il est intéressant de le comparer à quelques semi-conducteurs communs. Le tableau 1.3 regroupe les propriétés électroniques des principaux polytypes du SiC [4] ainsi que celles des semi-conducteurs Si, Ge, C (diamant), GaN, AlN, GaAs et InP. L'énergie de bande interdite E_g, la vitesse de saturation des électrons v_{sat}, le champ de claquage E_B, la mobilité des électrons μ_n et des trous μ_p, la permittivité relative ϵ_r, la conductivité thermique λ et la température maximale d'utilisation T_{max} sont reportées. À partir de ce tableau, il est possible de ressortir plusieurs points qui rendent le SiC intéressant :

- La largeur de la bande interdite est élevée par rapport à celle du silicium, du GaAs et du Ge. Cette valeur limite donc l'utilisation du SiC pour les applications basse consommation, où il n'est pas adapté. Cependant, avec un tel gap, on limite fortement les courants de fuite à haute température. En effet, les porteurs intrinsèques auront besoin d'une plus forte énergie pour passer dans la bande de conduction spontanément.
- Le fait que chaque polytype possède une valeur de E_g différente permet aussi d'envisager un champ d'application plus vaste puisqu'il est possible d'atteindre toute une gamme de E_g ;
- La nature indirecte du gap de SiC —tout comme le silicium— limite son utilisation en opto-électronique, bien que de telles applications aient déjà été explorées [20–22]. En revanche, le SiC sert de substrat de base à la croissance épitaxiale de GaN, matériau extrêmement développé pour l'opto-électronique. En effet, le paramètre de maille a du GaN, cristallisant dans un réseau hexagonal ($a = 3,186$ Å et $c = 5,186$ Å) est très proche des paramètres a des polytypes 4H et 6H du SiC (cf. Tableau 1.1) ;
- La vitesse de saturation des électrons, v_{sat}, correspond à la vitesse maximale à laquelle les électrons peuvent se déplacer lorsqu'ils sont soumis à un fort champ électrique. Cette vitesse est élevée dans le SiC par rapport à la plupart des autres semi-conducteurs. De plus, comme le rapportent H. Morkoç *et al.* en 1994 [10], le SiC ne connait pas de décroissance de v_{sat} pour de fort champ électrique, mais seulement un palier, comme il est possible de l'observer sur la figure 1.9. On notera de plus que le polytype 3C–SiC possède une v_{sat} plus élevée que les autres polytypes du SiC, grâce à une diffusion réduite des phonons ;
- Les hautes valeurs de champ de claquage (E_b), ainsi que les mobilités correctes, bien qu'inférieures à celles du Si, des électrons (μ_n) et des trous (μ_p) des polytypes du SiC expliquent l'utilisation du SiC pour les applications de fortes puissances. En effet, couplées à la bonne conductivité thermique du SiC et à sa température maximale d'utilisation, ces propriétés rendent le SiC idéal pour permettre le passage d'un fort courant sans pour autant trop échauffer le composant. Ces propriétés sont depuis longtemps exploitées pour fabriquer des diodes Schottky fonctionnant jusqu'à 600 V et 60 A (Société Cree® [23]), des transistors JFETs et MOSFETs (les composants CoolSiC™ 1200 V SiC JFET Family d'Infineon® [5]), ainsi que des thyristors pouvant supporter jusqu'à 6500 V [6] par exemple.

4. Il est à noter que les propriétés électroniques du 15R–SiC n'ont pour l'instant pas été toutes mesurées, malgré qu'il puisse être élaboré.
5. Communication de 2012 de la société Infineon portant sur leur gamme de MOSFET à base de SiC.
6. Communication de la société GeneSiC semiconductors, daté de juin 2012

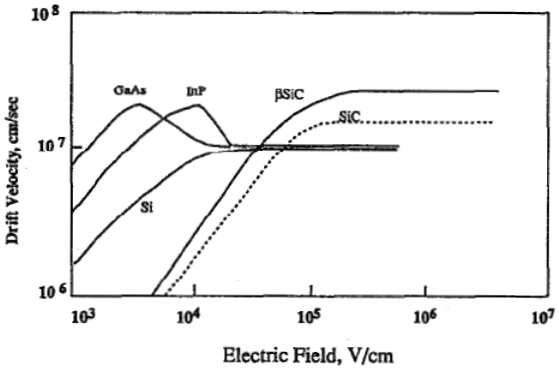


FIGURE 1.9 – Graphique représentant la vitesse de saturation des électrons v_{sat} en fonction du champ électrique appliqué. D'après H. Morkoç *et al.* [10].

Il apparaît tout de même que le carbone dans sa forme diamantaire possède généralement de meilleures propriétés électroniques que le SiC. Bien que vraie, cette affirmation se heurte à plusieurs difficultés : tout d'abord, il n'existe pas de filière technologique complète basée sur le diamant, du fait de l'impossibilité actuelle d'obtenir des substrats de bonne qualité et de grande dimension (substrat de diamètre supérieur à 100 mm). De plus, le diamant s'oxyde facilement dès qu'il est chauffé au-dessus de 400°C en formant du CO_2 et du CO, ce qui limite son utilisation pour les applications travaillant à haute température. Ces deux points sont résolus dans le cas du SiC, puisque des substrats commerciaux sont déjà sur le marché depuis longtemps (4H et 6H) et que le SiC s'oxyde difficilement à haute température grâce à la formation d'une couche protectrice de SiO_2. Quant au GaN, il est important de rappeler la rareté des ressources mondiales en gallium par rapport aux ressources en silicium et en carbone ainsi que le fait qu'à l'heure actuelle il n'existe pas de substrats commercialisés de GaN.

De l'étude des propriétés physico-chimiques du carbure de silicium, il est possible de dégager quelques informations importantes :

- Tout d'abord, le SiC possède plusieurs formes cristallines, appelées polytypes, ce qui découle directement de considérations cristallographiques via l'empilement des tétraèdres SiC_4 (ou CSi_4). Trois polytypes ressortent néanmoins du fait de leur possible élaboration : la forme cubique 3C–SiC, et les formes hexagonales 4H–SiC et 6H–SiC ;
- Les propriétés physiques du SiC découlent de la liaison Si–C tout en gardant à l'esprit le polytypisme. Les excellentes propriétés thermiques du SiC (la conductivité λ du SiC est supérieure à celle du cuivre) ainsi que sa forte résistance en environnement hostile (irradiations, milieux acide ou basique, haute température) en font un matériau exceptionnel ;
- La biocompatibilité ainsi que l'hémocompatibilité du SiC classent ce dernier dans une catégorie à part parmi les semi-conducteurs et ouvrent de nouvelles potentialités à ce matériau ;
- D'un point de vue électronique, dans des champs d'applications telles que l'électronique de puissance et/ou fonctionnant en milieu hostile, le SiC apparaît comme le matériau idéal grâce à sa grande résistance, ses bonnes propriétés thermiques et sa capacité à supporter de forts courants et des fortes tension, là où le silicium n'est plus utilisable ;
- Globalement, le 3C–SiC est le polytype ayant les meilleures propriétés électroniques, notamment du fait de son isotropie, de sa meilleure mobilité électronique et de sa plus faible largeur de bande interdite.

Tableau 1.3 – Comparaison de quelques propriétés électroniques des principaux polytypes du SiC avec différents semi-conducteurs : Si, Ge, Diamant, GaN, AlN, GaAs, et InP. D'après [12, 16–19, 24–26]

	3C–SiC	2H–SiC	4H–SiC	6H–SiC	15R–SiC	Si	Ge	C (diamant)	GaN	AlN	GaAs	InP
Largeur de bande interdite E_g (eV) direct (d) ou indirect (i)	2,2 (i)	3,3 (i)	3,2 (i)	2,9 (i)	3,0 (i)	1,12 (i)	0,66 (i)	5,5 (i)	3,3 (d)	6,2 (d)	1,4 (d)	1,34 (d)
Vitesse des électrons à saturation v_{sat} ($\times 10^7$cm.s^{-1})	2,5	2,3	2	2	?	1,1	0,5	2,7	2,5	2,1	1,0	1,0
Champ de claquage E_B ($\times 10^5$V.cm^{-1})	15	?	20	22	?	2,5	1	100	14	12 à 18	3	5
Mobilité des électrons μ_n et des trous μ_p (cm^2.V^{-1}.s^{-1})	$\mu_n =$ 1000 $\mu_p = 40$	$\mu_n =$ 1500 $\mu_p =$?	$\mu_n =$ 1000 $\mu_p = 115$	$\mu_n = 800$ $\mu_p = 90$	?	$\mu_n =$ 1400 $\mu_p = 370$	$\mu_n =$ 3900 $\mu_p =$ 1900	$\mu_n =$ 2000 $\mu_p =$ 2100	$\mu_n = 900$ $\mu_p =$ 150 ?	$\mu_n = 300$ $\mu_p = 14$	$\mu_n =$ 8500 $\mu_p = 400$	$\mu_n =$ 4600 $\mu_p = 150$
Permittivité relative ϵ_r	9,6	9,78 ?	10	9,7	?	11,8	16	5,6	11,1	8,5	12,8	12,4
Température maximale d'opération T_{max} (°C)	925	? ∼1000	1450	1300	? ∼1000	325	300	560	1650	? $T_{fusion} =$ 2200	490	? $T_{fusion} =$ 1062
Conductivité thermique λ à $T_{ambiante}$ (W.cm^{-1}.K^{-1})	4,5					1,5	0,6	20	1,3	2,85	0,5	0,68

1.1.4 Généralités sur l'élaboration du SiC

Pour les applications utilisant les propriétés semi-conductrices du SiC, il est nécessaire de partir d'un matériau monocristallin. C'est le cas bien entendu de toute la filière micro-électronique qui est basée sur l'utilisation d'un monocristal de silicium découpé en tranches, appelés wafers. Les applications visées dans cette thèse se basant uniquement sur l'utilisation de SiC monocristallin, nous n'évoquerons pas ici les techniques de fabrication de SiC polycristallin. Dans cette section, seront donc abordées les questions relatives à l'élaboration du carbure de silicium massif. En partant du diagramme d'équilibre thermodynamique de phases Si–C, nous expliquerons les difficultés rencontrées lorsqu'on souhaite élaborer un monocristal de SiC. Nous exposerons ensuite les techniques de croissance utilisées pour produire du SiC massif, puis nous nous pencherons sur le cas particulier de l'hétéroépitaxie de SiC sur Si, ce qui nous amènera à détailler la carburation du silicium comme méthode d'élaboration de couches de SiC.

1.1.4.1 Diagramme d'équilibre thermodynamique de phases Si-C et stabilité des polytypes

Afin de comprendre les méthodes d'élaboration de SiC massif, il est nécessaire d'étudier le diagramme thermodynamique Si–C. Celui-ci, est connu dans ses grandes lignes depuis la première moitié du XX^{e} siècle. On sait ainsi qu'il existe un seul composé défini, le SiC, que celui-ci se décompose de manière péritectique en carbone graphite et en une phase liquide riche en silicium autour de 2550°C. Cependant, c'est aux hautes températures que le diagramme Si–C a nécessité le plus de recherches. L'une des premières études complètes sur ce système a été publié par N. Nowotny *et al.* en 1954 [27]. Une reproduction de ce diagramme est présentée figure 1.10a. Bien qu'incomplet, ce premier diagramme a le mérite de présenter des pistes notamment dans la zone riche en silicium avec la supposition d'un eutectique à 2350°C et d'un péritectique à 2600°C.

Plus tard, les travaux de R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian [28] datant de 1984 sur l'affinement du diagramme Si–C à pression atmosphérique on permis de clarifier plusieurs points, notamment l'identification du palier péritectique et la définition exacte de la zone riche en silicium (cf. figure 1.10b). Ces travaux ont bénéficié de l'étude poussée du comportement en température et en pression des composés purs Si et C. Ainsi, l'eutectique proposé par N. Nowotny *et al.* a disparu et la nappe du liquide a été précisée avec l'apparition d'un point eutectique autour de 1404°C dans la zone riche en silicium. Cependant, les courbes en pointillés ont été extrapolées, ce qui s'explique par les conditions extrêmes qu'il faudrait réunir pour les observer. Par exemple, des calculs théoriques ont montré que les conditions stœchiométriques de croissance par phase liquide pouvaient être obtenues pour des températures supérieures à 3200°C et des pressions supérieures à 100000 Atm ($\sim 10^{13}$ Pa) [29].

Le diagramme d'équilibre de phases que nous prendrons comme référence a quant à lui été proposé par Y.M. Tairov et V.F. Tsvtekov en 1988 [30]. Reporté ici en figure 1.10c, on peut observer quelques simplifications par rapport à celui proposé par R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian, notamment l'eutectique à 1404°C a disparu étant donné sa très faible proportion. Notons enfin que le palier péritectique a lui aussi été modifié. La température de sublimation du SiC reste donc une donnée peu précise et il serait plus raisonnable de proposer une gamme de température de sublimation entre 2500 et 2850°C.

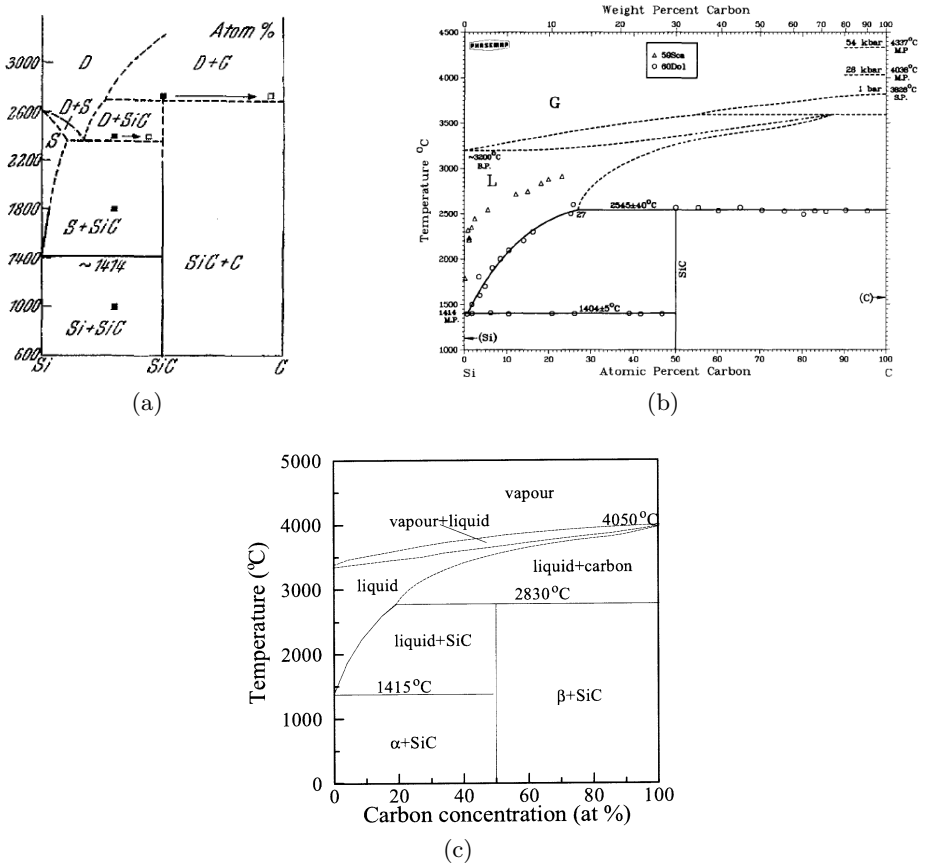


FIGURE 1.10 – Diagrammes d'équilibre de phases Si–C. a) publié par N. Nowotny *et al.* en 1954 dans Monatshefte für Chemie (actuel Chemical Monthly). [27]. b) publié par Y. Tairov et V. Tsvetkov en 1988 dans Handbook on Electrotechnical Materials : Semiconductor Compounds A^{IV} B^{IV} [30]. c) publié par R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian en 1984 dans Binary Alloy Phase Diagrams [28].

Outre les hautes températures d'élaboration, le fait que SiC se sublime reste le point bloquant pour élaborer des monocristaux. En effet les techniques habituelles de cristallogénèse telles que les méthodes de Czochralski, de fusion de zone ou encore Bridgman, nécessitent un passage par une phase liquide et sont donc inadaptées au SiC.

Avant de détailler les différentes méthodes d'élaboration du carbure de silicium, il est nécessaire d'exposer ici les conditions de formation des différents polytypes. En effet, comme les propriétés électriques dépendent du polytype utilisé, il est primordial de pouvoir choisir le polytype à faire croître. Nous proposons ici quelques pistes permettant de maîtriser la croissance de tel ou tel polytype.

La première piste permettant de sélectionner le polytype a été proposée par W. Knippenberg *et al.* en 1968 et porte sur le rôle de la température et de l'écart à l'équilibre c'est-à-dire la sursaturation [31]. La figure 1.11 représente les domaines de prédominance thermodynamique des polytypes en fonction de la température et de l'écart à l'équilibre. Bien que ces travaux soient perfectibles sur plusieurs points, ils apportent quelques informations intéressantes. Tout d'abord, les Travaux de W. Knippenberg *et al.* font apparaître le 3C–SiC comme une forme métastable qui se transforme à haute température. Cette affirmation peut être liée aux observations du passage entre la forme 3C et la forme 6H lors de recuits de cristaux de 3C–SiC [32–34]. Il apparaît aussi qu'à basse température le polytype 2H est stable alors qu'à

haute température, les polytypes 4H, 8H, 15R et 6H sont plus stables, avec une prédominance du 6H.

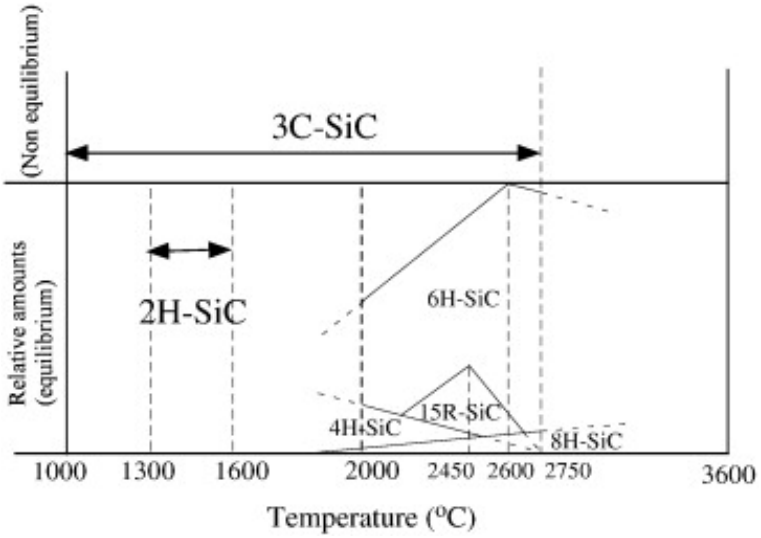


FIGURE 1.11 – Diagramme dit de Knippenberg proposant les domaines de stabilité des différents polytypes en fonction de la température et de l'écart à l'équilibre [31].

Cependant, ces seuls paramètres —température et écart à l'équilibre thermodynamique— ne permettent pas de bien décrire les conditions de formations des différents polytypes. Il est ainsi nécessaire de s'intéresser aux aspects thermodynamiques et cinétiques de la croissance du SiC. D'un point de vue thermodynamique tout d'abord, il a été montré par simulation *ab-initio* que le polytype 3C était métastable jusqu'à 926°C (1200 K) contrairement aux autres polytypes, stables [35]. De même, A. Fissel a démontré que le polytype 3C était thermodynamiquement favorisé par un environnement riche en silicium, tandis que le polytype 4H est favorisé dans un environnement riche en carbone [36].

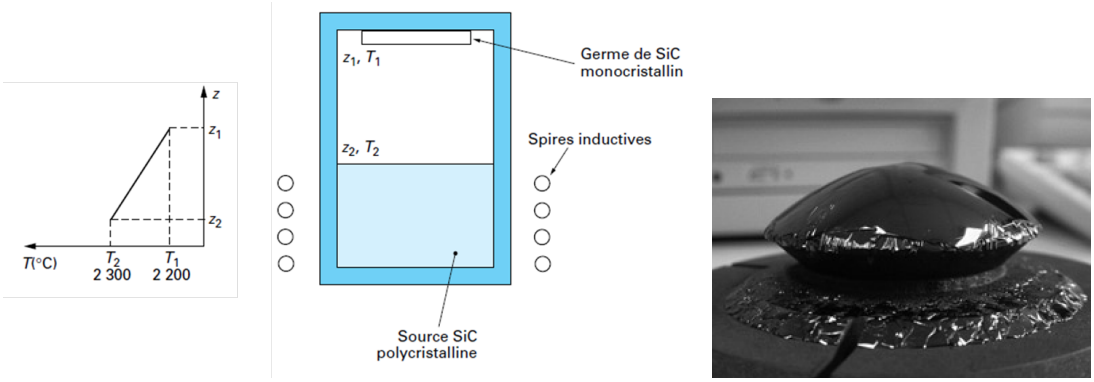
Néanmoins, l'application de la thermodynamique nécessite un système à l'équilibre or il est convenu qu'un tel équilibre n'est pas atteint lors de l'élaboration d'un matériau. Notamment, la phase gazeuse existante dans tous les procédés est généralement sursaturée et affecte donc la sélection d'un polytype. De même, la réaction à la surface sur laquelle le SiC se forme agit sur la sélection d'un polytype, en favorisant par exemple une croissance en avancée de marche ou en îlot. Enfin la présence d'impuretés dans la chambre de croissance a été identifiée comme impactant sur le polytype obtenu : l'azote semble ainsi favoriser la phase cubique alors que la présence d'aluminium permet aux formes hexagonales de croître [31, 37].

Toutes ces pistes permettent de comprendre la complexité de la croissance d'un monocristal de SiC : outre la température élevée et l'absence de phase liquide dans des conditions acceptables, le polytypisme en lui-même pose problème. Toutefois, l'obtention de SiC monocristallin est possible et nous nous attacherons par la suite à présenter les méthodes expérimentales qui permettent ce tour de force.

1.1.4.2 Croissance de SiC massif

Historiquement, les premiers cristaux de SiC de pureté électronique ont été obtenus par J.A. Lely en 1955 [38, 39]. La méthode qui porte maintenant son nom consiste à sublimer à haute température —∼2300°C— et à une pression de quelques centaines de Pa, une poudre

de SiC dans un creuset en graphite. Il se forme alors une phase gazeuse riche en silicium constituée principalement des espèces Si, Si_2C, SiC_2 et C par ordre décroissant d'importance. Au contact du creuset, plus froid, ces vapeurs se condensent sous la forme de monocristaux. Cette méthode simple souffre tout de même de nombreux inconvénients. Tout d'abord, les monocristaux obtenus ne dépassent pas les quelques cm^2. De plus, le dopage n'est pas du tout maîtrisé et la reproductibilité est très mauvaise.



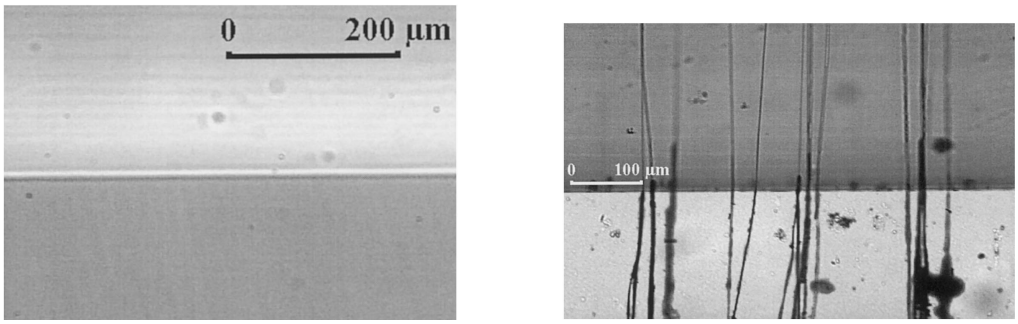
(a) (b)

FIGURE 1.12 – (a) Représentation schématique d'un bâti de croissance utilisant la méthode Lely modifiée. D'après [17]. (b) Photographie d'un monocristal de SiC obtenu par cette technique.

Il a fallu attendre 1978 et les travaux de Y. Tairov et V.F. Tsvetkov pour obtenir les premiers monocristaux utilisables de SiC [40]. L'idée proposée repose sur l'introduction d'un germe de SiC monocristallin dans le bâti de croissance (1.12a). De cette manière, la phase gazeuse issue de la sublimation d'une poudre de SiC va préférentiellement se condenser sur la surface du germe, formant ainsi un lingot (1.12b) de même structure cristalline que le germe. Cette technique porte généralement le nom de méthode de Lely modifiée et est encore la méthode utilisée industriellement pour faire croître des monocristaux de SiC 4H et 6H. Il est ainsi possible, après découpe du monocristal, d'obtenir des substrats allant jusqu'à 150 mm de diamètre. Cependant, cette méthode d'élaboration s'accompagne de la création de nombreux défauts dans le cristal. La présence de dislocations pose certes problème lors de l'utilisation des substrats en SiC, mais c'est avant tout l'existence de dislocations géantes (micropipes en anglais) qui traversent de part en part le substrat qui limite l'utilisation complète de la surface du substrat. La figure 1.13 permet de mieux comprendre l'origine de ces défauts : en figure 1.13a est présentée l'image d'une coupe transversale de l'interface germe/cristal dans le cas idéal où le germe ne contient pas de défauts ; en figure 1.13b cette fois, le germe utilisé contenait initialement des défauts de type dislocations géantes. On observe directement la propagation des défauts du germe de SiC dans le cristal. C'est donc la qualité intrinsèque du germe utilisé qui permet de réduire la densité de défauts dans les substrats. Ainsi, la société Cree® propose maintenant des substrats avec une densité de dislocations géantes inférieure ou égale à 1 cm^{-2} et même sans dislocations géantes.

En améliorant continuement la méthode dite de Lely modifiée, il a été possible de maîtriser d'autres paramètres tels que le dopage du substrat ou encore la pureté du SiC. Il existe tout de même quelques problèmes qui n'ont pas été résolus :

- Premièrement, la croissance cristalline est réalisée en creuset fermé. La taille du cristal et la durée de la croissance sont donc directement liées à la quantité de poudre de SiC initiale ;
- La sublimation en continu de la poudre de SiC entraîne la modification constante des conditions thermiques régnant dans le four. Il est donc nécessaire d'adapter en perma-



(a) (b)

FIGURE 1.13 – Images en microscopie optique de substrats SiC préparés par la méthode de Lely modifiée, après attaque à l'hydroxyde de potassium pour révéler les défauts structuraux. a) interface germe/cristal dans le cas idéal d'un germe sans défaut. b) interface germe/cristal dans le cas où des défauts du germe se sont propagés dans le cristal. D'après [41].

nence le gradient thermique ;
- Enfin cette technique nécessite l'élaboration de germe de SiC de très haute pureté et possédant une très faible densité de défauts structuraux. Si ce problème est résolu pour les polytypes 6H et 4H, il ne l'est pas pour le 3C. En effet, à l'heure actuelle il n'existe pas de germes suffisamment grands et de qualité cristalline suffisante pour appliquer l'élaboration par la méthode de Lely modifiée au 3C–SiC, sans oublier que la gamme de température utilisée est trop élevée pour le 3C–SiC et des inclusions de polytypes hexagonaux apparaissent.

Signalons enfin que la croissance de SiC sous forme de cristaux peut aussi avoir lieu en phase liquide. Dans ce cas, du silicium, liquide à la température de croissance, sert de source d'atomes de Si ainsi que de vecteur à la diffusion des atomes de C vers le germe qui se situe soit dans le liquide, soit en contact avec ce dernier. Le carbone est généralement apporté par un flux gazeux qui balaye la surface du liquide. Ce dernier est absorbé en fin de croissance afin de limiter les réactions parasites [24]. Cependant, l'un des principaux problèmes de cette technique vient de la très faible solubilité du carbone dans le silicium liquide : à 2500°C, il est possible d'insérer 1 % d'atomes de carbone dans le silicium liquide [42], ce qui est très loin de la stœchiométrie du SiC. Pour remédier à ce problème, il est possible d'ajouter au liquide un constituant métallique (fer, chrome, scandium...) afin d'augmenter la solubilité du carbone [29, 43, 44]. Cette technique, bien que prometteuse puisqu'elle permet une réduction importante des défauts intrinsèques telles que les dislocations, n'est pas encore suffisamment éprouvée pour pouvoir concurrencer la méthode de sublimation.

1.1.4.3 Épitaxie - Généralités

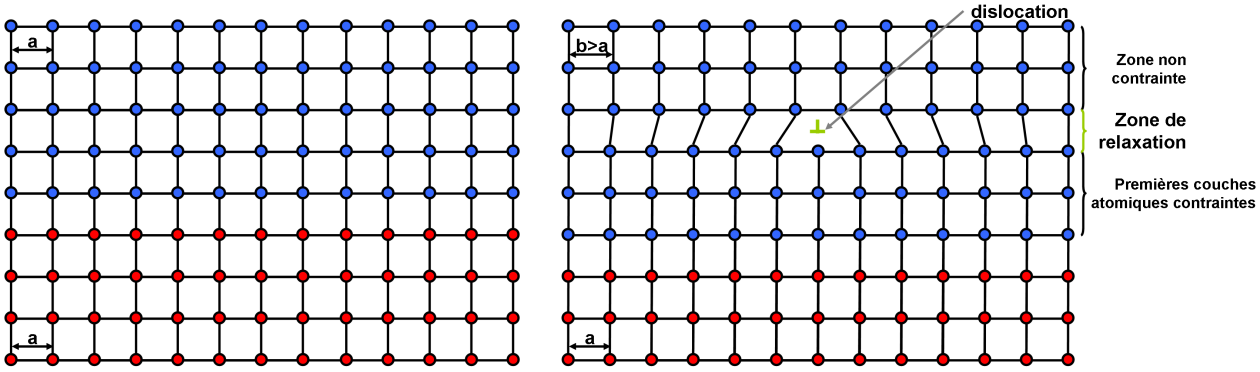
Étant donné que pour les applications dans le domaine de la micro-électronique seule une fine couche de matériau est nécessaire, la croissance de SiC par épitaxie a été et demeure fortement étudiée. Nous aborderons dans cette partie les généralités concernant l'épitaxie. Le cas de l'homoépitaxie de SiC sur SiC sera développée dans la partie 1.1.4.4, tandis que la partie 1.1.4.5 se penchera sur le cas particulier de l'hétéroépitaxie de SiC sur Si. [7]

7. Par abus de langage, nous parlerons d'homoépitaxie y compris dans le cas de l'épitaxie de 3C–SiC sur un autre polytype de SiC.

L'épitaxie se définit comme une technique de croissance d'un matériau sur un autre, avec une relation cristallographique entre les deux matériaux. On distingue généralement deux grandes classes d'épitaxies :

- l'homoépitaxie qui consiste à faire croître un matériau sur un matériau de même composition chimique et cristalline ;
- l'hétéroépitaxie qui consiste à faire croître un matériau sur un matériau de composition chimique différente.

Cette distinction repose sur le problème de l'accord du paramètre de maille. En effet, dans le cas de l'homoépitaxie, le matériau qu'on souhaite faire croître aura le même paramètre de maille que celui sur lequel va se faire la croissance. En revanche dans le cas de l'hétéroépitaxie, l'écart entre les deux paramètres de maille entrainera l'apparition de défauts, généralement des dislocations, à l'interface. La figure 1.14 présente les deux cas cités au-dessus : dans le cas de l'homoépitaxie, l'adéquation entre les deux matériaux est parfaite (cf. figure 1.14a). En revanche le cas de l'hétéroépitaxie est plus complexe : les premières monocouches atomiques du matériau déposé sont en accord avec le substrat, du fait de l'élasticité de ces premières, en revanche, dès que les contraintes sont trop fortes le matériau les relâche par la formation d'une dislocation (cf. figure 1.14b). Il faut tout de même noter que dans le cas où le substrat initial possède des défauts cristallins, ceux-ci seront reportés dans la couche épitaxiée, même dans le cas de l'homoépitaxie.



(a) Homoépitaxie (b) Hétéroépitaxie

FIGURE 1.14 – a) Représentation schématique de l'homoépitaxie d'un matériau A (en bleu) sur un même matériau A (en rouge). Les plans atomiques sont parfaitement alignés du fait de l'accord parfait des paramètres de maille. c) Représentation schématique de l'hétéroépitaxie d'un matériau A (en bleu) sur un matériau B (en rouge) ayant un paramètre de maille supérieur ($b > a$). Les premières couches épitaxiées de B suivent la maille du matériau A et sont donc contraintes de manière élastique. Puis, les contraintes sont trop fortes et le matériau B se relâche en formant une dislocation.

Ces considérations à l'échelle atomique se heurtent aussi à l'échelle nanométrique —voire micrométrique— au mode de croissance dominant le procédé. En effet, il est généralement admis trois modes de croissance épitaxiale possibles (cf. figure 1.15) :

- Le mode de croissance 3D, ou de Volmer-Weber, où la couche est formée par coalescence d'îlots ;
- Le mode de croissance 2D, ou de Franck-Van der Merwe, où la croissance se fait couche après couche, par avancement des bords de marche ;
- Le mode de croissance combinant 2D et 3D, ou de Starnski-Krastanov, qui réunit la

croissance par îlots et la croissance par avancée de marche.

Il est assez facilement compréhensible que le mode de croissance 2D est le plus adapté à l'obtention d'une couche monocristalline, puisque l'interface qui se crée lors de la coalescence de deux îlots donnera naissance à une zone perturbée au niveau atomique. Cependant, ce mode de croissance est plus lent et on perd en rapidité ce que l'on gagne en qualité. Enfin, comme tous modèles, ceux-ci sont à confronter à la réalité : la recherche des conditions de croissance 2D peuvent mener à la perte du recouvrement total de la surface à cause des plus faibles vitesses de croissance.

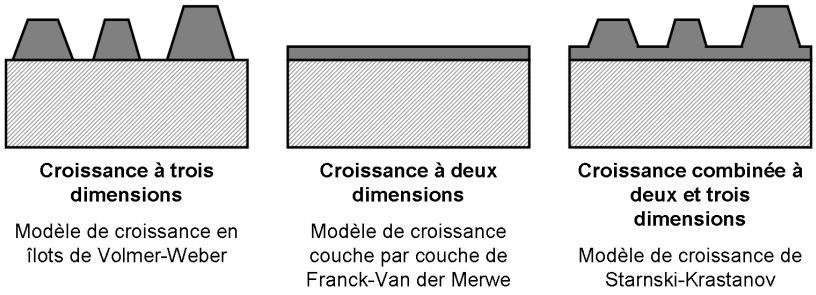


FIGURE 1.15 – Représentation schématique des trois modèles de croissance par épitaxie : le modèle de croissance en trois dimensions (modèle Volmer-Weber), le modèle de croissance en deux dimensions (modèle Franck-Van der Merwe) et la combinaison des modèles 2D et 3D (modèle Starnski-Krastanov).

Dans le cas de la croissance épitaxiale de SiC, il sera donc plus intéressant de partir d'un substrat de bonne qualité cristalline avec un paramètre de maille, perpendiculaire à la direction de croissance, proche de celui du SiC. Il faut aussi chercher à favoriser la croissance 2D du matériau. Pour cela, les conditions de croissance sont évidemment primordiales, mais la préparation du substrat peut aussi avoir une incidence : la croissance 2D est par exemple favorisée par la présence de marches atomiques suffisamment proches pour permettre aux réactifs adsorbés à la surface d'atteindre un site en bord de marche avant de réagir.

1.1.4.4 Homoépitaxie de SiC

Si on applique l'homoépitaxie au cas du SiC, plusieurs avantages apparaissent. Tout d'abord, tous les polytypes ont un paramètre de maille très proche [8]. Donc s'il est possible de sélectionner la bonne orientation du substrat initial et les bonnes conditions d'épitaxie pour faire croître un polytype, il est possible en théorie de réaliser l'homoépitaxie de SiC sur SiC, tout en changeant de polytype. De plus la qualité de la couche épitaxiée peut être améliorée par rapport au substrat en désorientant légèrement ce dernier par rapport à la direction $\langle 0001 \rangle$: de 8° pour le 4H et de 3,5° pour le 6H [19]. De cette manière, la croissance se fait par avancée de marche et il est possible de choisir le polytype [45].

Il existe trois techniques principales d'homoépitaxie de SiC :
– La première est dérivée des techniques de dépôt en phase vapeur, communément appelées CVD, pour Chemical Vapor Deposition (cf. figure 1.15). La croissance consiste à faire réagir une phase gazeuse contenant les précurseurs des atomes de silicium et de carbone —généralement le silane SiH_4 et le propane C_3H_8— avec le substrat porté à une

8. Dans le cas du 3C–SiC, il apparaît que les plans (111) possèdent un paramètre de maille apparent très proche (0,09 % d'écart) du paramètre de maille des plans (0001) des autres polytypes.

température comprise dans la gamme 1400°C–1600°C. Comme le montre la figure 1.15, plusieurs processus physiques ont lieu pendant le dépôt : les réactifs diffusent en phase gazeuse jusqu'à la surface où ils s'adsorbent, puis ils diffusent en surface jusqu'à, le cas échéant, trouver un lieu pour se fixer. Cette réaction libère des produits de réaction qui désorbent et diffusent en phase gazeuse. Chacune de ces étapes peuvent limiter la vitesse de croissance de la couche épitaxiée. Les vitesses de croissance moyennes atteignent 2 à 5 µm/h avec cette technique. Par ailleurs, on distingue parmi ces techniques CVD la HT-CVD, pour High-Temperature CVD. Dans cette technique, le substrat est porté à plus haute température (∼2000°C), ce qui permet d'atteindre des vitesses de croissance beaucoup plus importantes (200 µm/h) [46–48].

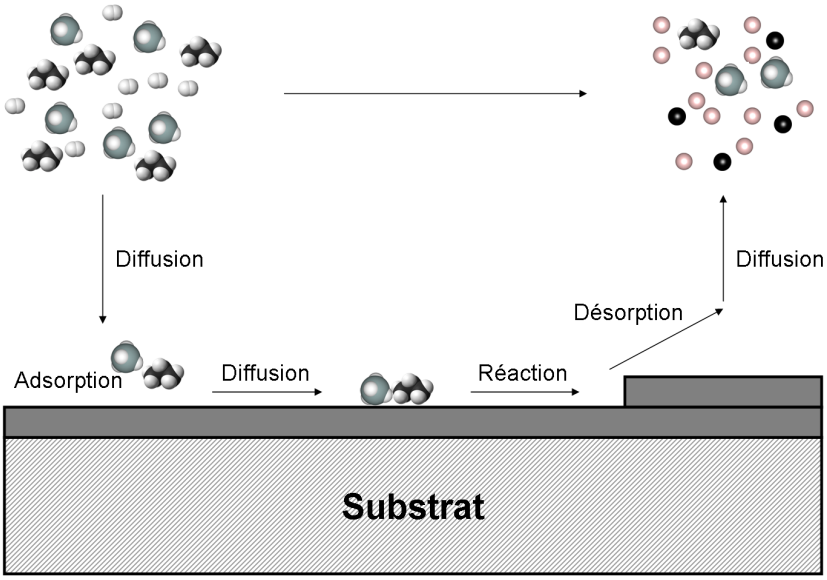


FIGURE 1.16 – Représentation schématique d'un dépôt en phase vapeur de SiC. Les principaux phénomènes physiques ayant lieu sont indiqués : la diffusion en phase gazeuse vers la surface, l'adsorption des molécules à la surface, la diffusion en surface des molécules jusqu'au lieu de la réaction où les molécules se cassent, enfin la désorption puis la diffusion en phase gazeuse des produits de réaction. Adapté de [49].

– La deuxième technique d'homoépitaxie de SiC se base sur les techniques dites d'épitaxie par jet moléculaire ou MBE, pour Molecular Beam Epitaxy. Le principe de cette technique consiste à faire réagir la surface du substrat avec un flux de molécules dans une enceinte sous ultra-vide ($P < 10^{-7}$ Pa). Les molécules sont soit directement injectées dans la chambre, soit obtenues *in-situ* dans des cellules à effusion (ou cellules de Knudsen) et dirigées par un champ électrique vers le substrat qui est chauffé à une température de l'ordre de 1000°C. La très faible pression maintenue dans l'enceinte est à la fois l'avantage principal et l'inconvénient principal de cette technique. En effet, une telle pression permet de contrôler à l'échelle atomique le dépôt grâce notamment à la mesure *in-situ* par RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) de l'épaisseur déposée. La couche obtenue est ainsi d'excellente qualité cristalline et très peu d'impuretés s'incorporent. Cependant, cette faible pression limite drastiquement les vitesses de croissance qui sont alors seulement de quelques 0,1 µm/h [50].
– la troisième technique d'homoépitaxie utilise la croissance par phase liquide, ou LPE (Liquid Phase Epitaxy). Comme pour la croissance de SiC massif par l'intermédiaire d'une phase liquide, cette technique utilise du silicium liquide, enrichi ou non en élé-

ment métallique afin d'augmenter la solubilité du carbone, en contact avec d'un côté le substrat de SiC et de l'autre une source de réactifs contenant au moins du carbone.

La croissance épitaxiale de SiC sur SiC est actuellement utilisée dans l'industrie de la micro-électronique pour obtenir des couches minces de SiC de bonne qualité et de dopage contrôlé (type p et n). Cependant, seule les techniques dérivées du dépôt en phase vapeur sont utilisées pour l'instant. Notons enfin que ces techniques ne permettent pas d'agrandir la surface active de SiC puisque la surface totale de la couche épitaxiée est directement reliée à celle du substrat. Pour cette raison, l'hétéroépitaxie de SiC sur Si a été largement étudiée, afin de profiter de la taille et des coûts des substrats de silicium.

1.1.4.5 Hétéroépitaxie de SiC sur Si

L'hétéroépitaxie de SiC sur Si compte un avantage de taille en plus de la grande surface active des substrats de silicium : le coût du substrat. En effet, celui-ci est substantiellement plus bas que celui d'un substrat en SiC, et cela pour une surface beaucoup plus grande. La maîtrise de l'hétéroépitaxie de SiC sur Si ouvrirait donc la porte à des coûts de production faibles grâce à l'utilisation des chaînes de production actuelles que ce soit pour les applications haute puissance, mais aussi pour l'expansion de la production de couches de matériaux III–N. Cet acronyme regroupe tous les matériaux nitrurés de la colonne III du tableau périodique comme le GaN, le BN, l'AlN et l'InN. Outre de bonnes caractéristiques électroniques, c'est le gap direct de certains de ces matériaux qui entraîne leur développement, avec pour visée la fabrication de diodes électroluminescentes. Or il est difficile d'obtenir des substrats de taille suffisante pour ces matériaux. L'intérêt du SiC repose ici sur un accord de paramètre de maille correct avec les matériaux III–N (cf. Tableau 1.4). Par exemple, les formes wurtzitiques de l'AlN et du GaN ont des paramètres de maille proches de ceux des polytypes hexagonaux 4H–SiC et 6H–SiC. Actuellement, les substrats SiC sont déjà utilisés pour la croissance épitaxiale de couche d'AlN et de GaN, malgré le faible diamètre des substrats SiC. Le développement de l'hétéroépitaxie de SiC sur Si servirait donc d'étape intermédiaire avant la croissance de matériau III–N sur de plus grandes surfaces de SiC.

Cependant, l'hétéroépitaxie de SiC sur Si se heurte à deux problèmes intrinsèques aux matériaux utilisés :

- La différence de paramètre de maille entre le silicium et le carbure de silicium. En effet, le paramètre de maille du silicium, qui cristallise dans un système cubique de type diamant, est de $a = 5,43$ Å. Il en découle un désaccord de maille 19,7 % entre le 3C–SiC et le silicium. De plus, les polytypes hexagonaux du SiC nécessitent des températures d'élaboration supérieures à la température de fusion du silicium. Dès lors, il apparaît que seul le polytype cubique du SiC peut être envisagé dans le cas de l'hétéroépitaxie du SiC sur Si. La différence de paramètre de maille entre Si et 3C–SiC peut aussi s'exprimer de la manière suivante : à l'interface SiC/Si une liaison sur cinq n'est pas satisfaite ;
- La différence de coefficient d'expansion thermique entre les deux matériaux est comprise entre 8 et 11 %, à température ambiante : $\alpha_{Si} = 2,6.10^{-6}$ K^{-1}, d'après [54] ; $\alpha_{3C-SiC} = 2,77.10^{-6}$ K^{-1} d'après [55]. Bien que cette valeur puisse paraître faible, cet écart devient prépondérant aux hautes températures de croissance épitaxiale, ce qui entraîne lors du refroidissement des contraintes à l'interface SiC/Si, et l'apparition de défauts structuraux.

De fait, l'épitaxie directe de 3C–SiC sur Si par une technique de dépôt en phase vapeur

Tableau 1.4 – Données cristallographiques des différents polytypes du SiC ainsi que des principaux matériaux III–N. D'après [51–53]

	3C–SiC	2H–SiC	4H–SiC	6H–SiC	15R–SiC	GaN (wurtzite)	GaN (zinc-blende)	AlN (wurtzite)	AlN (zinc-blende)	BN (wurtzite)	BN (zinc-blende)	BN (hexagonal)	InN (wurtzite)	InN (zinc-blende)
Paramètre de maille a et b (Å)	4,359	3,081	3,081	3,073	3,073	3,189	4,52	3,11	4,38	2,55	3,615	2,5-2,9	3,53-3,54	4,95-4,98
Paramètre de maille c (Å)	-	10,061	15,08	15,08	37,70	5,186	-	4,98	-	4,17	-	6,66	5,69-5,70	-
Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	$P6_3mmc$	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$

classique entraîne l'élaboration d'une couche de 3C–SiC inutilisable, car trop contrainte et donc sujette à rupture mais aussi polycristalline. Le problème a été contourné grâce aux travaux de S. Nishino *et al.* qui dans les années 80 ont ajouté une étape de carburation du substrat de silicium, juste avant la croissance épitaxiale du 3C–SiC [56]. Cette carburation, parfois appelée carbonisation consiste à faire réagir un gaz précurseur du carbone avec la surface de silicium afin d'obtenir une très fine couche de SiC, appelée aussi couche tampon ou « buffer », qui servira de germe à la croissance directe du 3C–SiC. S. Nishino *et al.* ont ainsi proposé la croissance épitaxiale de SiC sur Si en trois étapes qui servent aujourd'hui encore de base :

- La première étape consiste à nettoyer le substrat de silicium et notamment à le désoxyder à l'aide d'un flux de dihydrogène H_2 et à haute température. Précisons que la pression est généralement fixée entre 10^{-2} Pa et la pression atmosphérique. Typiquement, le substrat est gardé 5 min à 1000°C sous le flux de dihydrogène ;
- la deuxième étape permet la formation de la couche tampon de SiC par carburation à l'aide d'un flux de méthane CH_4 ou de propane C_3H_8. Le palier de carburation est généralement plus haut en température que le palier de désoxydation, 1150°C par exemple, et dure de 5 à 10 min. Signalons ici qu'actuellement une étape supplémentaire est généralement ajoutée juste après la carburation. Cette étape consiste à laisser du temps aux atomes pour diffuser, toujours à haute température mais sans aucun gaz précurseur ;
- Enfin, la croissance épitaxiale de SiC est réalisée à proprement parlé. En plus d'un flux de gaz précurseur de carbone, un flux de gaz précurseur des atomes de silicium est utilisé. Cette croissance sera d'autant plus efficace qu'elle se fera à haute température, donc proche du point de fusion du silicium.

L'étape de carburation étant cruciale pour l'obtention d'une couche de SiC de bonne qualité elle a fait l'objet de nombreuses recherches. Il est important de comprendre les spécificités de cette étape de carburation pour pouvoir aborder les mécanismes qui ont lieu pendant la carburation. En effet, contrairement à la croissance épitaxiale classique, ici le substrat réagit avec le gaz précurseur. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'on emploie le terme de CVD réactive pour mieux décrire cette étape. De ce fait, l'interface entre la couche de SiC formée et le substrat évolue au cours du dépôt puisque ce dernier sert de source de silicium pour la croissance de la couche de SiC.

Les questions de l'interface Si/SiC et des mécanismes de croissance de la couche de SiC ont été discutées avant même les travaux de l'équipe de S. Nishino. En effet, la conversion de substrat de silicium en substrat de SiC par carburation était une piste d'élaboration envisageable et pourtant la qualité cristalline du SiC formé était mauvaise. J. Graul et E. Wagner [57] ont ainsi investigué la carburation du silicium pour obtenir une couche polycristalline de SiC. En utilisant des traceurs radioactifs, ils ont observé que la formation de la couche tampon de SiC s'accompagnait de la diffusion des atomes de silicium vers la surface de la couche de SiC. C.J. Mogab et H.J. Leamy ont quant à eux observé la formation de structures vides à l'interface Si/SiC, qu'ils ont attribuées à un mécanisme de croissance de la couche de SiC par diffusion des atomes de Si en surface des grains [58]. Un exemple de ces structures vides, aussi appelées etch-pits, est présenté figure 1.17. Il a fallu cependant attendre le milieu des années 90 et les travaux de J. Li et A. Steckl [59, 60] pour avoir un modèle fiable de la carburation du silicium ainsi que de la formation des structures vides, bien que la diffusion avait déjà été identifiée comme étant le paramètre limitant la carburation par J. Graul et E. Wagner [57]. Le modèle fourni par ces derniers repose sur un phénomène particulier : l'exodiffusion du silicium à travers le SiC. Il se trouve que la diffusion des atomes de Si dans le SiC est plus rapide que la diffusion des atomes de C dans le SiC : sont reportés sur la figure 1.18 des valeurs de

coefficients de diffusion des atomes de Si et de C dans le SiC en fonction de la température. On notera également le travail de regroupement de données de V. Cimalla *et al.* [61] qui ont placé sur un même graphique les valeurs mesurées du coefficient de diffusion des atomes de Si à travers la couche de SiC obtenue lors de l'étape de carburation par différentes équipes utilisant différentes méthodes (cf. figure 1.19).

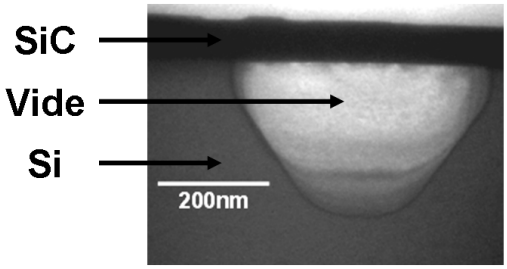


FIGURE 1.17 – Image obtenue par microscopie électronique en transmission d'une structure vide formée lors de la carburation du silicium. La couche de SiC est visible au-dessus du vide. D'après [24].

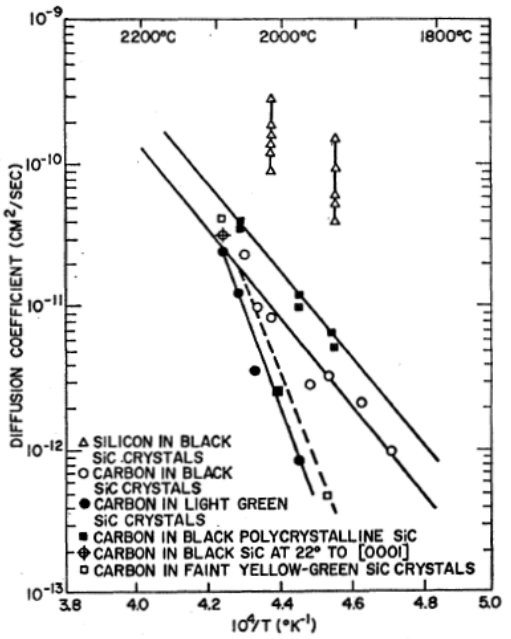


FIG. 3. Diffusion coefficients for silicon and carbon in silicon carbide as a function of temperature.

FIGURE 1.18 – Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si et des atomes de C dans le SiC en fonction de la température ; mesures effectuées à 10^4 Pa. D'après [62].

À partir de ce point, il est possible d'expliquer le mécanisme d'exodiffusion apparaissant lors de la carburation du Si. Partant d'un substrat de silicium (cf. figure 1.20a), une première monocouche atomique de SiC se forme à la surface du silicium et la recouvre entièrement (cf. figure 1.20b). De fait, cette monocouche agit comme une barrière entre les deux sources de réactifs qui sont le silicium du substrat et le carbone contenu dans la phase gazeuse. Pour que la croissance de SiC continue, l'un des deux réactifs va devoir traverser cette barrière (cf. figure 1.20b). Comme les atomes de silicium diffusent plus vite que ceux de carbone dans le SiC, ce sont les atomes du substrat qui vont se diriger vers la surface et réagir pour former SiC. Cette perte d'atomes de Si dans le substrat se traduira alors par la formation de structures vides sous le SiC (cf. figure 1.20c). Du fait de la structure cristallographique

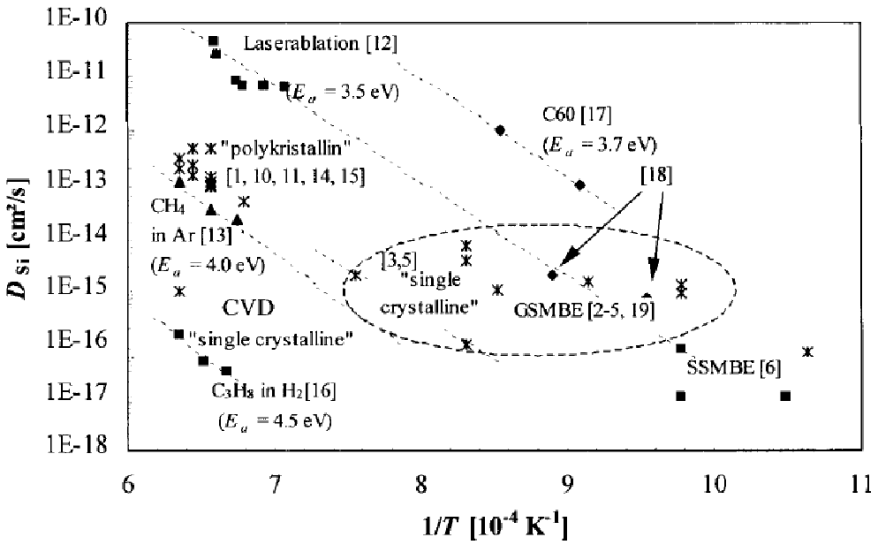
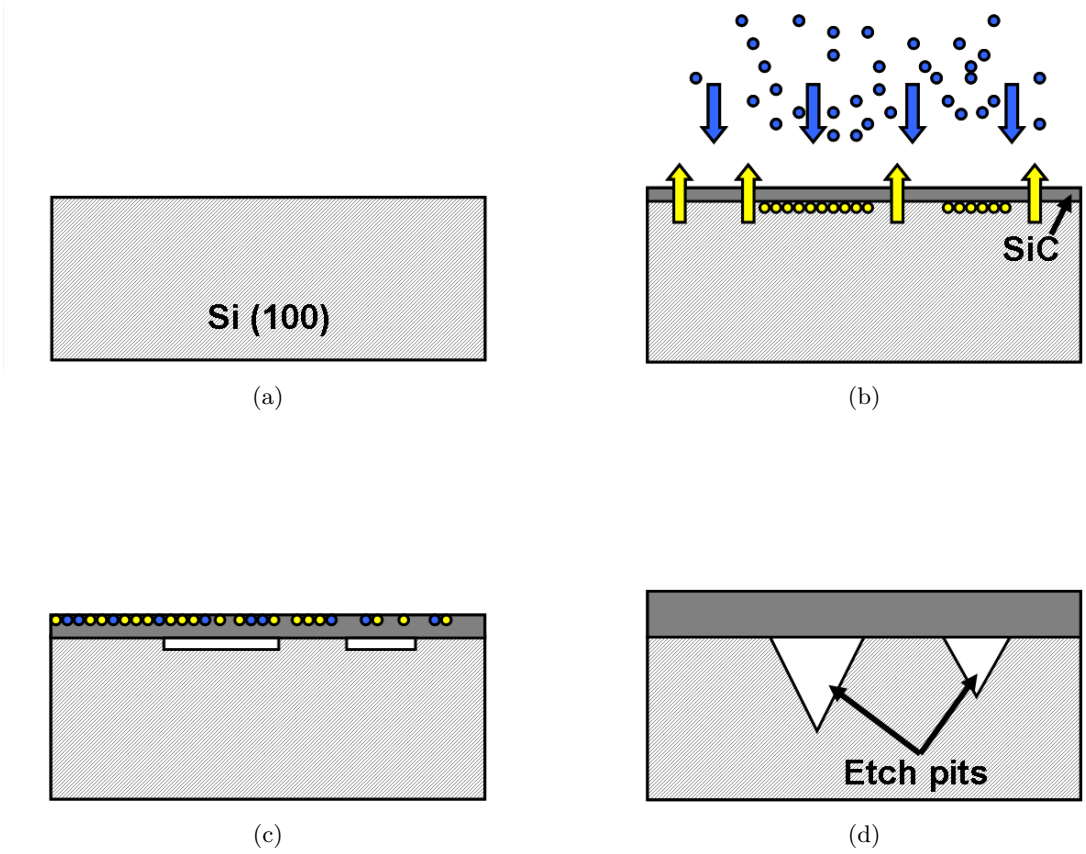


FIGURE 1.19 – Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si dans le SiC lors de l'étape de carburation en fonction de la température pour différentes expériences. D'après [61].

du silicium, orienté selon l'axe [001], ces structures vides arboreront une forme pyramidale, laissant apparaître les plans denses {111} (cf. figure 1.20d).

L'exodiffusion du silicium à travers SiC lors de la carburation explique pourquoi il est difficile d'obtenir une couche de SiC de qualité seulement par carburation. Tout l'enjeu est donc de trouver les bons paramètres pour obtenir une couche tampon de SiC suffisamment épaisse et de bonne qualité cristalline pour servir de germe à l'épitaxie de SiC [63, 64], tout en limitant la formation des structures pyramidales dans le silicium, puisque ces dernières fragilisent l'ensemble de la structure.

Avec la description de l'exodiffusion des atomes de Si à travers la couche tampon de SiC lors de la carburation d'un substrat en silicium, nous clôturons la première partie de ce chapitre. Nous verrons par la suite que ces expériences de carburation de substrat de silicium sont proches du sujet de la thèse proposée dans ce manuscrit. Après avoir présenté le carbure de silicium sous l'angle de la micro-électronique, de ses propriétés aux techniques d'élaboration du matériau, la seconde partie du chapitre sera consacrée aux nano-objets à une dimension à base de semiconducteurs.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 1.20 – Schéma représentant le phénomène d'exodiffusion ayant lieu lors de la carburation du silicium. (a) Substrat Si orienté selon l'axe (100). (b) Le gaz précurseur de C (en bleu) réagit avec l'extrême surface du Si pour former une première monocouche atomique de SiC. (c) Les atomes de Si (en vert) exodiffusent à travers cette monocouche atomique de SiC et réagissent avec les atomes de carbone présent en surface à cause de la faible vitesse de diffusion de C par rapport aux atomes de Si dans SiC. (c) Des vides se forment sous la couche de SiC à cause de la diffusion, (d) révélant alors les plans denses {111}.

1.2 Les nano-objets à une dimension à base de semiconducteurs

« ***There is plenty of room at the bottom.*** » Par cette phrase devenue célèbre et prononcée en 1959 à la réunion annuelle de la société américaine de physique, R. Feynmann a fait état d'une intuition qui mit plusieurs décennies à se réaliser. De nos jours, les nanotechnologies, et donc les nanomatériaux ou encore les nano-objets, prennent une part active dans les activités humaines, et c'est sûrement dans les télécommunications et l'informatique qu'elles sont les plus présentes. Il ne s'agit pas ici de faire un état des lieux des nanotechnologies, de leur élaboration à leur utilisation, pour cela il est possible de se référer aux articles de P. Costa [65–67] parus dans *Les Techniques de l'ingénieur* et qui permettront d'avoir un aperçu complet du sujet, ou encore de se renseigner auprès des nombreux sites Internet institutionnels qui traitent de la question [9]. La Commission Européenne a donné une définition des nanomatériaux ; celle-ci est rappelée ci-après :

> « On entend par nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [10]

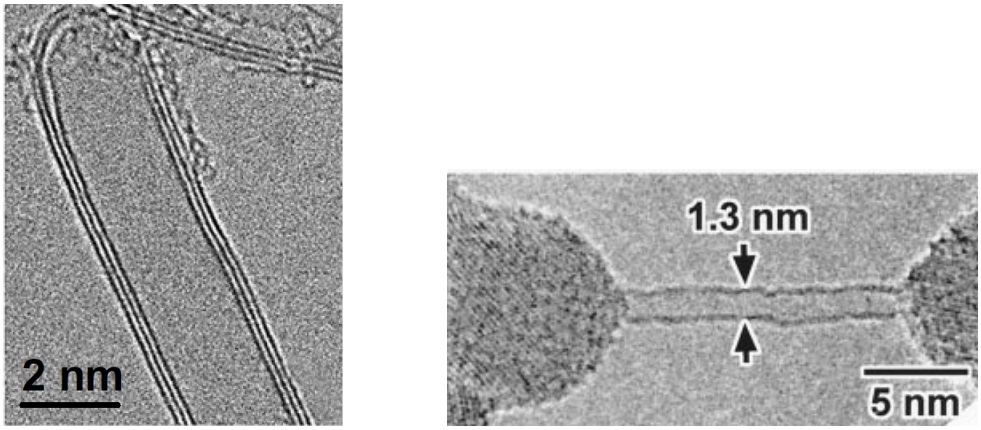
Cette définition, certes très générale, apporte tout de même un premier cadre légal aux nanomatériaux, notamment en terme de dimension. Cependant, on constate que cette définition n'englobe pas les nano-objets en contact avec un support, or c'est dans ce cadre que la majeure partie des nano-objets sont utilisés actuellement en micro-électronique. Nous nous intéresserons dans cette partie au cas particulier des nano-objets à une dimension à base de semi-conducteurs. après les avoir décrits, avoir décrit les voies d'élaboration possibles de ces derniers, nous nous pencherons sur leurs applications. Cette description se terminera par une étude particulière des nano-objets à une dimension en carbure de silicium.

1.2.1 Classification des nano-objets 1D

On appelle nano-objet à une dimension tout objet tridimensionnel dont au moins deux dimensions sont inférieures ou égales à 100 nm. Derrière cette définition, se cachent un véritable « bestiaire » qu'il n'est pas simple de décrire. On distingue cependant deux grandes classes de nano-objets à une dimension :

- Les nano-objets 1D « creux ». Généralement dénommés nanotubes, ces objets sont constitués de parois entourant un vide. La paroi peut être composée d'un seul plan atomique, on parle alors de nanotubes monoparois, ou de plusieurs couches atomiques (nanotubes multiparois). Parmi ces nanotubes, les plus connus, les plus étudiés et les plus utilisés sont sans conteste les nanotubes de carbone. Découverts par S. Iijima qui publia ses travaux dans *Nature* en 1991, les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphite recourbés sur eux-mêmes [68, 69]. La figure 1.21 montre deux exemples de nanotubes de carbone, monoparoi (1.21b) et multiparois (1.21a). Il existe une large gamme de matériaux qui ont pu être élaborés sous la forme de nanotubes : des semiconducteurs [72], aux métaux [73, 74] en passant par des oxydes [75] ;

9. Sciences et Démocratie ou Dossier du CNRS sur les nanomatériaux ou encore Site de l'INRS sur les risques liés aux nanomatériaux
10. Recommandation 2011/696/CE de la Commission, JO L 275 du 20.10.2011

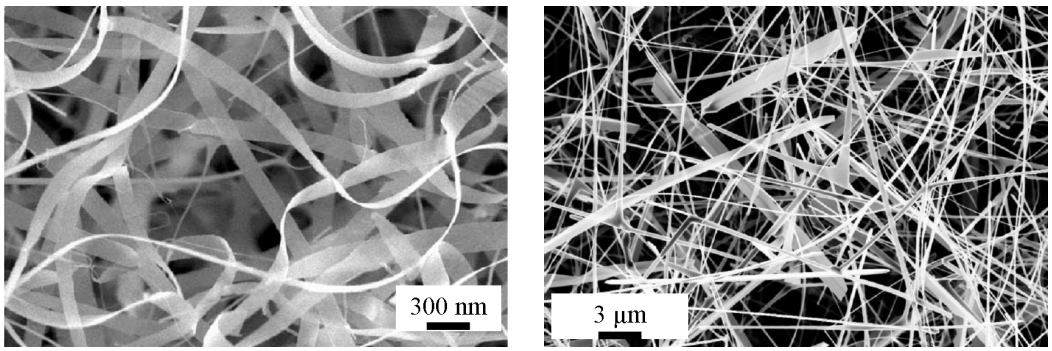


(a) (b)

FIGURE 1.21 – Images obtenues par microscopie électronique en transmission (a) d'un nanotube de carbone multiparois (ici deux). d'après [70]. (b) d'un nanotube de carbone monoparoi relié à deux électrodes de carbure de silicium. D'après [71].

– Les nano-objets 1D « pleins ». Il est possible de distinguer là aussi deux grandes catégories, les nanorubans d'une part et les nanofils d'autre part. Cette distinction est cependant rarement nette et n'est généralement donnée qu'à titre indicatif. Les nanorubans possèdent une section dont l'un des côtés est bien plus grand que l'autre (cf. figure 1.22a) tandis que les nanofils, parfois appelés nanotiges, nanocâbles, nanobâtonnets, nanocheveux, nanopiliers (en anglais nanowires, nanorods, nanocables, nanowhiskers, nanopillars...) ont une section approximativement circulaire, même si dans les faits la section est parfois polygonale (cf. figure 1.22b). Ici aussi, il est possible de créer des nano-objets 1D « pleins » avec de nombreux matériaux : métaux [76], oxydes [77] mais surtout semi-conducteurs comme le GaN [78], le ZnO [79], le GaAs [80], l'InP [81], le SiGe [82] ou le SiC [83] et encore des nano-objets dans lesquels le cœur n'a pas la même composition chimique que l'extérieur du nanofil : on parle alors de nanofils cœur/coquille (par exemple, nanofils coeur-coquille Si-SiO_2 [84] ou SiC-SiO_2 [85]). Néanmoins, ce sont les nanofils en Si qui ont été les plus étudiés, et depuis longtemps. Dès 1964, R.S. Wagner et W.C. Ellis ont démontré l'élaboration de telles nanostructures [86]. Depuis, de la maîtrise de l'élaboration des nanofils Si [87–89] jusqu'à l'intégration de ces derniers dans des transistors [90–92], ils ont fait l'objet d'une recherche active, comme le montre par exemple le graphique présenté figure 1.23, où est reporté par année le nombre de publications ayant les mots « silicon » et « nanowire » dans le titre. Plus que la croissance du nombre de publications, qu'il est possible d'expliquer par d'autres phénomènes, c'est le nombre moyen de publications sur ce thème qu'il est important de noter, sachant qu'avec ces deux seuls mots, une bonne partie des articles est laissée de côté.

Les nanostructures à 1D ont donc uniquement deux de leurs dimensions inférieures à 100 nm, et peuvent être soit à structure vide, soit à structure pleine. Ces nano-objets 1D ont suscité et suscitent encore un grand intérêt dans le monde de la recherche, surtout en ce qui concerne les nanotubes de carbone et les nanofils semi-conducteurs en général.



(a) (b)

FIGURE 1.22 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage a) de nanorubans de ZnO. D'après [93]. b) de nanofils de SnO_2. D'après [94].

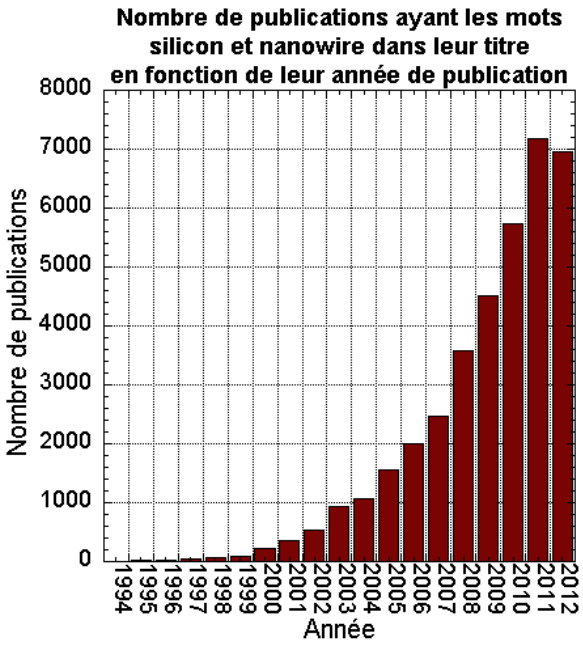


FIGURE 1.23 – Graphique reportant le nombre de publications ayant les mots silicon et nanowire dans leur titre en fonction de l'année de publication. D'après le site Isi Web of Knowledge.

1.2.2 Propriétés physiques des nano-objets

L'intérêt que suscitent les nano-objets, outre la curiosité scientifique, se base principalement sur les propriétés attendues de telles structures. Ces propriétés se classent en deux catégories, les premières étant directement imputables au rapport surface sur volume, les secondes découlant des dimensions nanométriques. Nous exposerons ici des généralités applicables à tous les nano-objets qu'ils soient à 1, 2 ou 3 dimensions.

1.2.2.1 Fort rapport surface sur volume et conséquences

Afin de mieux expliciter la notion de rapport surface sur volume dans un nano-objet à une dimension, prenons un exemple. Nous allons exposer ici le calcul du nombre d'atomes dans un nanofil à section circulaire de silicium de diamètre $d_{nanofil} = 10$ nm et de longueur $L_{nanofil} = 1$ μm. Appelons $n_{surface\,nanofil}$ le nombre d'atomes en surface du nanofil, $n_{volume\,nanofil}$ le nombre d'atomes en volume du nanofil, ρ_{Si} la masse volumique du silicium, N_{av} le nombre d'Avogadro et M_{Si} la masse molaire du silicium. Pour simplifier le calcul, faisons l'hypothèse que les atomes à la surface sont contenus dans une couche de $0,5$ nm d'épaisseur, on nommera le volume de cette couche V_{couche} et $V_{volume} = V_{nanofil} - V_{couche}$. Il découle alors :

$$n_{volume\,nanofil} = \frac{\rho_{Si} \times (V_{nanofil} - V_{couche}) \times N_{av}}{M_{Si}} \tag{1.1}$$

$$= 3,54 \times 10^3\, atomes \tag{1.2}$$

mais aussi

$$n_{surface\,nanofil} = \frac{\rho_{Si} \times V_{couche} \times N_{av}}{M_{Si}} \tag{1.3}$$

Il est maintenant possible de calculer le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume :

$$\frac{n_{surface\,nanofil}}{n_{volume\,nanofil}} = 10,8\% \tag{1.4}$$

Ainsi, pour un tel nanofil, 10 % des atomes sont affectés par la surface. Bien que ce nombre paraisse petit, il est intéressant de tracer la variation du rapport $\frac{n_{surface\,(nano)fil}}{n_{volume\,(nano)fil}}$ en fonction du diamètre du (nano)fil. Cette variation est représentée sur la figure 1.24. Il apparaît clairement que la surface d'un (nano)fil devient non négligeable dès que l'on atteint un diamètre de 100 nm. Or les atomes d'une surface se distinguent en bien des points des atomes situés dans le volume. Par exemple, on trouve à la surface d'un matériau de nombreuses liaisons pendantes qui influent sur les autres liaisons de l'atome ainsi que sur la structure électronique. La surface n'affecte d'ailleurs pas seulement la première monocouche atomique en contact direct avec le « vide », mais aussi les atomes premiers et deuxièmes voisins de la surface. Ainsi, dans un matériau conducteur, le transport électrique en surface d'un nano-objet doit être pris en compte pour mieux décrire le courant total. De plus, les phénomènes intrinsèques aux *interfaces* vont avoir aux échelles nanométriques un rôle prépondérant.

Parmi les propriétés qui seront ainsi affectées par l'échelle nanométrique, il est possible de citer les quelques exemples suivants :

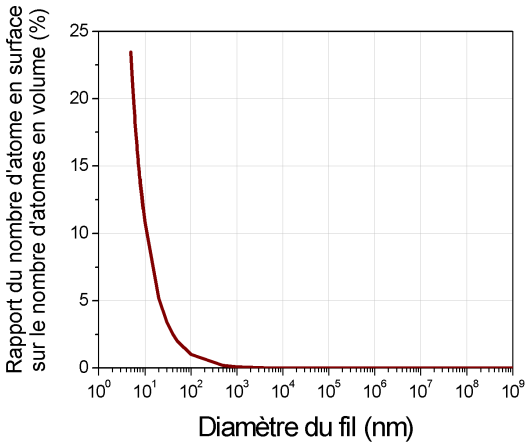


FIGURE 1.24 – Variation du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume en fonction du diamètre du (nano)fil. L'épaisseur affectée par la surface est fixée à 0,5 nm et la longueur du (nano)fil est proportionnelle d'un facteur 100 à son diamètre.

– Les propriétés structurales. En effet, plus le rapport $surface/volume$ augmente, plus l'énergie de surface augmente ce qui entraîne des changements dans les distances interatomiques. Si on prend l'exemple de nanoparticules d'or, J.T. Miller *et al.* ont montré que la distance interatomique entre les atomes d'or diminuait lorsque le diamètre des nanoparticules diminuait [95], comme on peut le voir sur la figure 1.25.

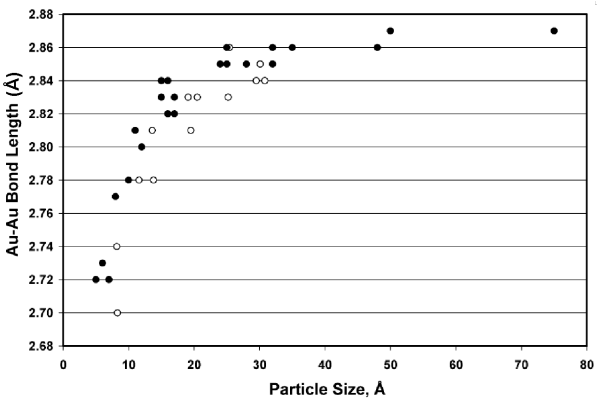


FIGURE 1.25 – Évolution de la distance interatomique $Au - Au$ dans des nanoparticules d'or, en fonction du diamètre des particules. D'après [95].

– Les propriétés thermiques aussi sont affectées par le fait que la surface soit prépondérantes. Par exemple, les travaux de S.L. Lai *et al.* [96] ont montré que la température de fusion de nanoparticules d'étain diminuait lorsque la taille des particules diminuait, comme il est possible de le voir sur la figure 1.26. [htbp]
– Les propriétés mécaniques enfin sont aussi touchées par les effets de l'échelle nanométrique. Les nanoparticules des nickel et de cuivre ont ainsi une contrainte à la rupture plus élevée lorsque le diamètre des nanoparticules est plus faible (cf. figure 1.27)

Ainsi, toutes les propriétés physiques, mais aussi le comportement d'un matériau sont impactées lorsque celui-ci est nanométrique. Cette modification découle de l'importance que prennent d'abord la surface par rapport au volume, mais aussi les interfaces par rapport au volume. Il est enfin intéressant de noter que ces tailles nanométriques permettent aussi l'émergence de nouvelles propriétés, liées à la quantification de l'énergie.

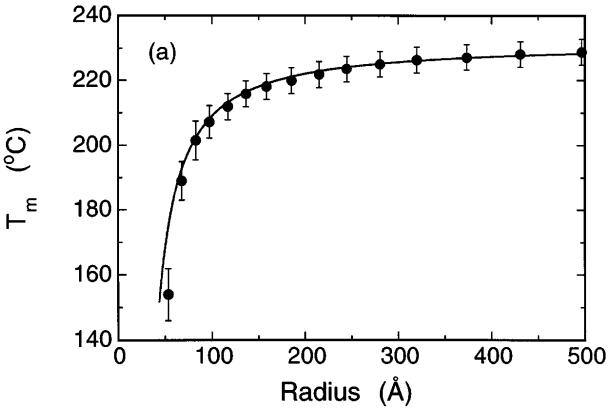


FIGURE 1.26 – Évolution de la température de fusion de nanoparticules d'étain, en fonction du diamètre des particules. D'après [96].

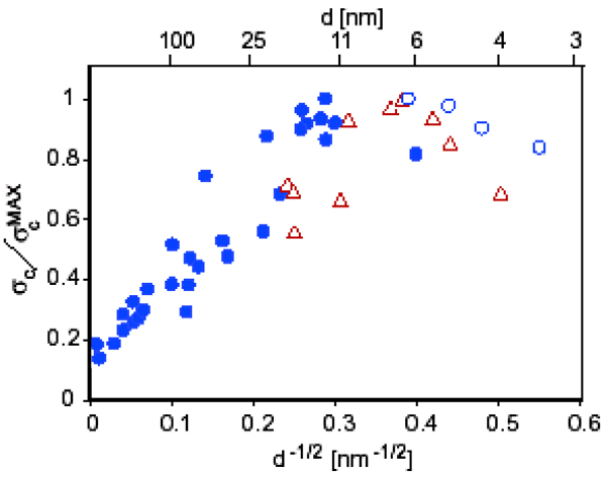


FIGURE 1.27 – Évolution de la contrainte à la rupture de nanoparticules de cuivre et de nickel, en fonction du diamètre des particules. D'après [97].

1.2.2.2 Propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique

Les nano-objets, qu'ils soient à une, deux ou trois dimensions ont été fortement étudiés d'un point de vue théorique et expérimental non seulement à cause des effets liés au fort rapport surface sur volume, mais aussi à cause des nouvelles propriétés propres à l'échelle nanométrique. Ces propriétés spécifiques découlent principalement de la modification de la structure électronique des bandes de conduction et de valence de la matière à l'échelle nanométrique. En effet, si l'on considère les densités d'états en fonction de l'énergie des particules pour un matériau massif, il apparaît que le recouvrement des orbitales entraîne l'existence de bandes de conductions et de valence. Celles-ci se recouvrent en partie pour les matériaux conducteurs, sont très éloignées pour les matériaux isolants et sont proches mais séparées par un gap pour les matériaux semi-conducteurs.

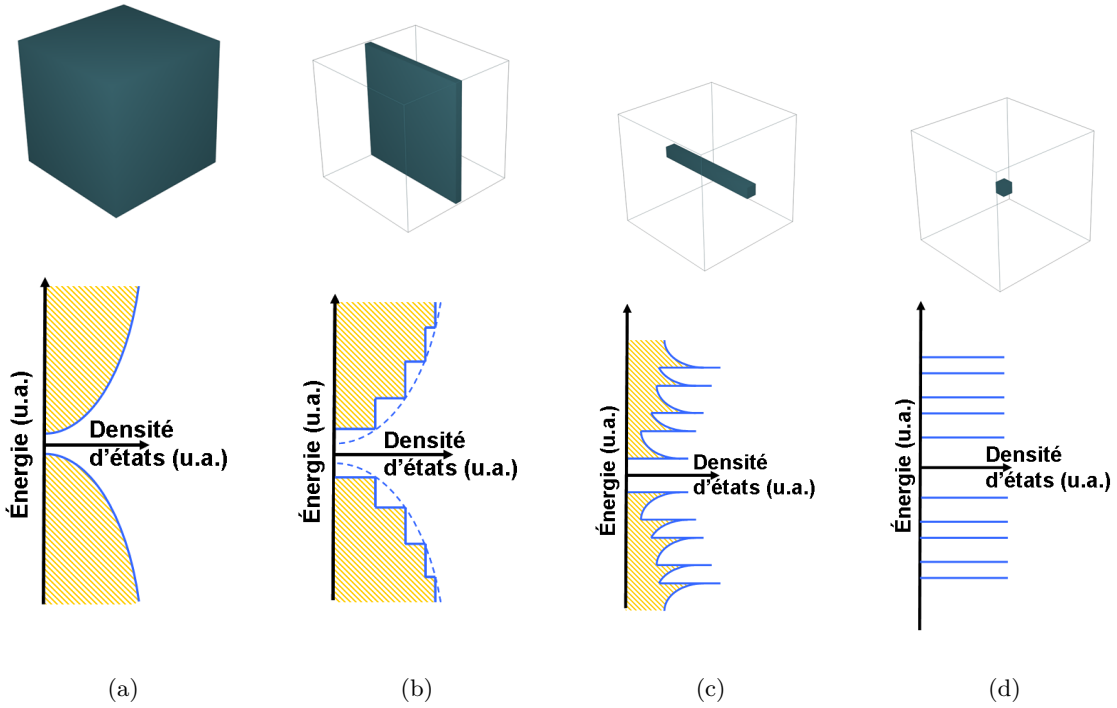


FIGURE 1.28 – Représentation des densités d'états d'objets (a) volumique, c'est-à-dire n'ayant aucune dimension nanométrique ; (b) ayant une dimension nanométrique : les films minces ; (c) ayant deux dimensions nanométriques : nanofils, nanotubes, nanorubans ; (d) ayant trois dimensions nanométriques : les nanoboîtes.

Cependant, lorsque les dimensions d'un objet s'approchent des tailles nanométriques, les effets quantiques, et notamment le comportement ondulatoire des électrons (respectivement les trous) ne peuvent plus être négligés. De ce fait, il apparaît que la densité d'états des électrons (respectivement des trous) est modifiée et tend vers une quantification des niveaux d'énergie possibles pour les électrons (respectivement les trous). Sur la figure 1.28 sont représentés les densités d'états des électrons, i.e. les niveaux d'énergie acceptables pour les électrons, pour des objets n'ayant aucune dimension nanométrique (cf. figure 1.28a), ayant une dimension nanométrique (cf. figure 1.28b), ayant deux dimensions nanométriques (cf. figure 1.28c) et enfin ayant trois dimensions nanométriques (cf. figure 1.28d). Plus le nombre de dimensions nanométriques d'un objet est grand, plus les états d'énergie des électrons sont quantifiés du fait de la limitation des déplacements des électrons. Il en est de même pour les trous. On parle alors de confinement quantique dans une, deux ou trois dimensions.

Pour mieux saisir l'importance du confinement quantique, prenons l'exemple du puits quantique : un semi-conducteur encadré par deux isolants. De manière simple il est possible de représenter (figure 1.29) les bandes de conduction et de valence pour un semi-conducteur sans effet de confinement quantique (1.29a) et avec effet de confinement quantique (1.29b). Dans le premier cas, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction est égale à l'énergie du gap. Cependant, dans le second cas, l'énergie permise pour les électrons (respectivement des trous) étant quantifiée, on observe tout d'abord un élargissement du gap, mais aussi une quantification des énergies pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cette quantification, issue directement de la résolution de l'équation de Schrödinger, peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_n = -E_g + \frac{1}{2m}\left(\frac{n\pi\hbar^2}{L}\right) \tag{1.5}$$

où E_n représente les niveaux d'énergies permis dans la bande de conduction, E_g représente l'énergie du gap, en prenant le haut de la bande de valence comme référence, m est la masse de l'électron, $\hbar$ la constante de Planck réduite et enfin L qui se définit comme la largeur de la zone centrale. Il est important de noter que la dimension du puits quantique et par extension les dimensions du nano-objet interviennent directement sur l'effet de confinement quantique.

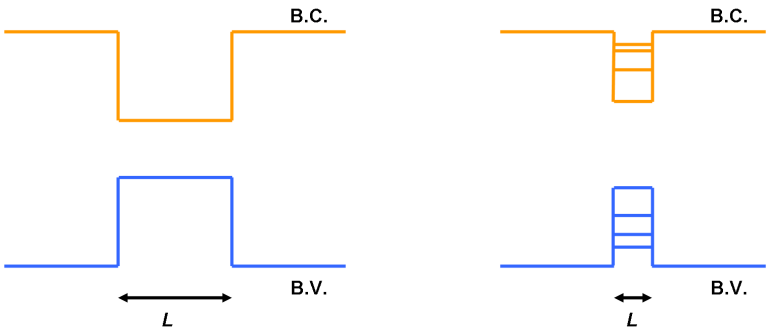


FIGURE 1.29 – Schéma à une dimension représentant un matériau semi-conducteur enfermé entre deux isolants. Si la longueur L est suffisamment petite, les niveaux d'énergie dans le semi-conducteur se verront quantifiés.

Pourtant, ces effets propres aux dimensions nanométriques des objets n'apparaissent pas pour les mêmes dimensions pour chaque matériau. En effet, il faut introduire ici la notion de rayon de Bohr de l'exciton noté a_0^*, qui dépend de la nature intrinsèque du matériau, et qui va nous permettre de définir la limite à partir de laquelle il existe un confinement quantique. L'exciton se définit comme la quasi-particule constituée d'une paire électron-trou liés entre eux par des forces de Coulomb. Le rayon de cette quasi-particule peut s'exprimer de la manière suivante :

$$a_0^* = \frac{a_0 \epsilon_r m_e}{m^*} \tag{1.6}$$

avec ϵ_r, la permittivité relative m_e la masse de l'électron et m^* la masse réduite qui peut s'exprimer ainsi :

$$m^* = \frac{m_e^* \times m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \tag{1.7}$$

et ϵ_0, la permittivité du vide $\hbar$, la constante de Planck réduite, e la charge de l'électron et enfin a_0 le rayon de Bohr :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \tag{1.8}$$

$$= 52,918\,pm \tag{1.9}$$

Notons enfin que les masses effectives des électrons m_*^e et des trous m_*^h, qui permettent de prendre en compte le milieu dans lequel ces particules évoluent, peuvent être calculées en première approximation et en considérant que les masses effectives sont les mêmes dans toutes les directions par l'équation 1.10, où ϵ représente l'énergie de l'électron qui dépend de k, le vecteur d'onde [11]. Le tableau 1.5 reporte les masses effectives de plusieurs semi-conducteurs.

$$m^*_{e/h} = \hbar^2 \times \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2}\right]^{-1} \tag{1.10}$$

Tableau 1.5 – Récapitulatif des masses effectives des électrons et des trous pour quelques matériaux semi-conducteurs. D'après [98–103].

Matériau	Si	Ge	3C–SiC	GaAs	C (diamant)
m_e^*	$1{,}08m_e$	$0{,}55m_e$	$0{,}34m_e$	$0{,}067m_e$	$1{,}87m_e$
m_h^*	$0{,}56m_e$	$0{,}37m_e$	$0{,}8m_e$	$0{,}45m_e$	$0{,}92m_e$

Ainsi, lorsqu'un objet possède au moins une de ses dimensions inférieure à a_0^* il apparaît un confinement quantique. Cette valeur dépend du matériau à travers les masses effectives des électrons m_e^* et des trous m_h^* et de la permittivité relative ϵ_r. Dans le cas des nano-objets à une dimension, il faudra donc que le diamètre soit inférieur à a_0^* pour pouvoir obtenir du confinement quantique. La figure 1.30 représente la valeur du rayon de Bohr de l'exciton pour différents semi-conducteurs en fonction de l'énergie du gap. Il apparaît que peu de matériaux possèdent un rayon de Bohr de l'exciton supérieur à 10 nm (cf. figure 1.30).

Les propriétés physiques propres aux échelles nanométriques dépendent donc directement de la nature du matériau utilisé. Bien que l'on parle d'objets nanométriques dès qu'une dimension est inférieure à 100 nm, il est clair que les effets quantiques, n'apparaissent en revanche que pour des dimensions vraiment plus petites, de l'ordre de 10 nm. Ce découplage entre les objets nanométriques et les propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique permet de définir en fait deux classes de nano-objets : ceux dont les dimensions permettent l'apparition des effets quantiques et ceux dont les dimensions ne le permettent pas. Ces deux classes de nano-objets ne sont d'ailleurs pas développés de la même manière : là où les objets quantiques sont encore à l'état de recherche fondamentale, les nano-objets plus gros sont eux déjà utilisés dans l'industrie. À partir de ce constat, il faut noter que le 3C–SiC n'est pas un matériau des plus intéressants pour les effets de confinement quantique, du fait de la faible valeur du rayon de Bohr de l'exciton dans ce matériau. Nous verrons bientôt que de telles dimensions sont très difficilement atteignables encore aujourd'hui, ce qui expliquera que les applications visées

11. On parle aussi de relation de dispersion pour l'équation $\epsilon = f(\vec{k})$

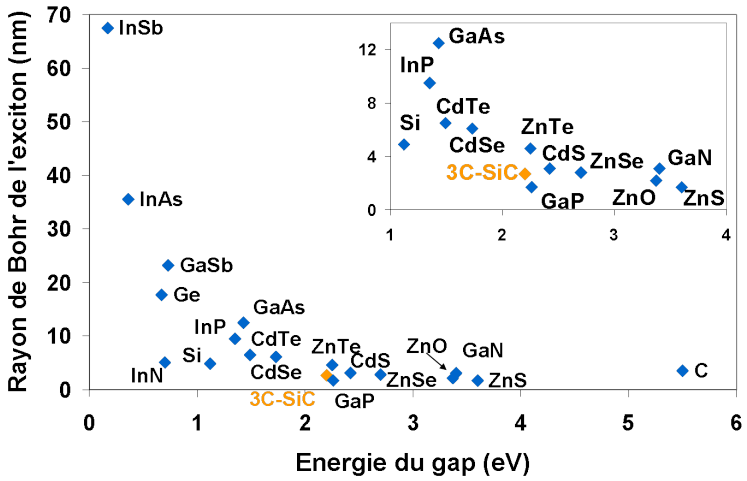


FIGURE 1.30 – Représentation de la valeur du rayon de Bohr de l'exciton en fonction de l'énergie du gap pour différents semi-conducteurs. D'après [104–107].

avec les nanostructures à une dimension en 3C–SiC n'utilisent pas les propriétés propres à l'échelle nanométrique.

1.2.3 Élaboration de nano-objets 1D

Bien que les nano-objets existent à l'état naturel, la nécessité de pouvoir contrôler parfaitement la structure cristalline, la composition chimique, le positionnement... de ces derniers rendent leur fabrication plus que nécessaire. Nous détaillerons dans cette partie les principales voies d'élaboration des nano-objets à une dimension, regroupées en deux catégories, l'approche descendante, appelée aussi top-down approach, et l'approche ascendante, aussi appelée bottom-up approach. Ce tri, bien que perfectible, permet de dégager deux manières d'atteindre les dimensions nanométriques. Historiquement utilisée la première, l'approche descendante consiste à structurer un matériau massif jusqu'aux dimensions nanométriques. La seconde approche, bien plus récente consiste à organiser la matière atomes par atomes, jusqu'à obtenir le nano-objet recherché, d'où son appellation d'approche ascendante.

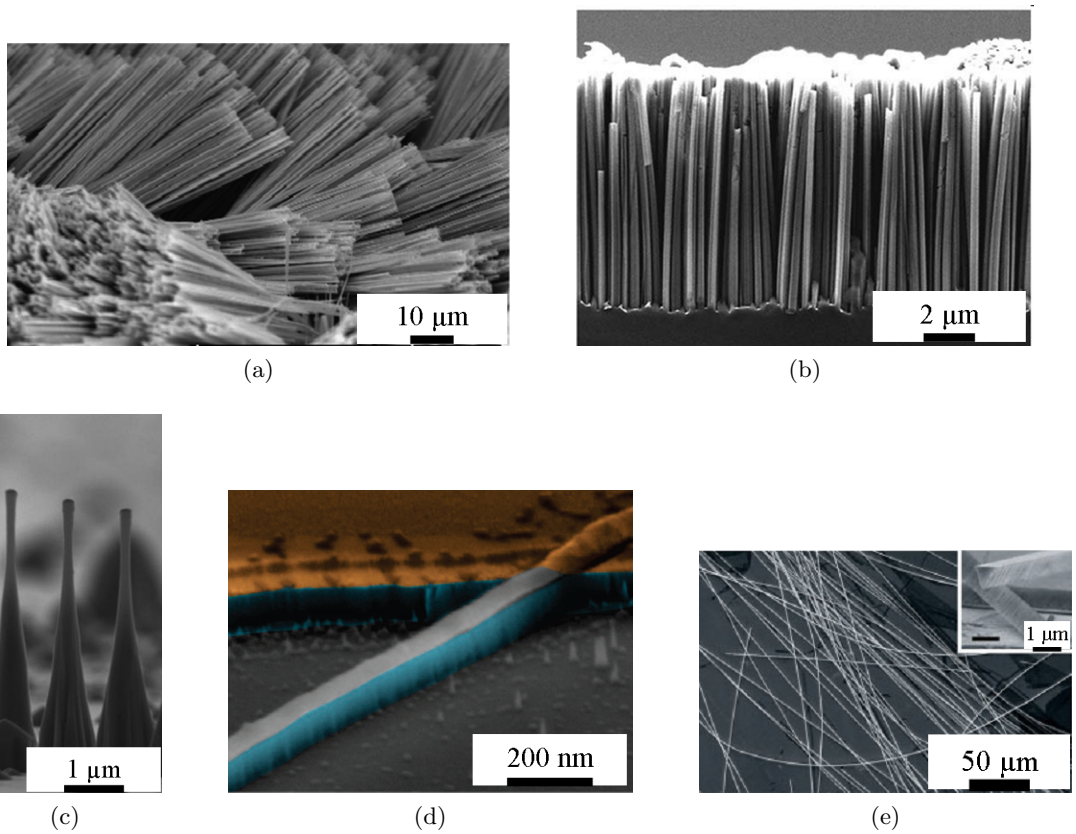
Ces deux voies d'élaboration des nano-objets ont principalement été définies en microélectronique. Il est évident qu'à présent, avec les frontières de plus en plus poreuses entre les domaines de recherche, l'approche ascendante peut tendre par exemple vers la chimie ou encore la biologie. Nous ne rechercherons donc pas ici l'exhaustivité mais nous bornerons à décrire les procédés mis en œuvre en micro- et nano- électronique.

1.2.3.1 Approche descendante

Comme dit précédemment, l'approche descendante a été la première développée pour atteindre les tailles nanométriques. Partant d'un bloc massif de matériau, il s'agit de venir structurer la matière pour atteindre les formes et les dimensions recherchées. Dans le cas des nano-objets à une dimension, c'est avant tout l'élaboration de nanostructures pleines qui a été le plus étudié, bien qu'il soit possible d'obtenir des nanostructures creuses. Classiquement, ces nanostructures 1D sont obtenues par des procédés de gravure par voie physico-chimique nécessitant ou non l'utilisation d'un masque de gravure. Il est alors possible d'obtenir des nanostructures 1D verticales ou bien horizontales. On parle de gravure physico-chimique pour rendre compte des différents phénomènes ayant lieu lors de la gravure, où il faut prendre en compte l'attaque chimique de l'agent gravant, mais aussi dans le cas d'une gravure assistée par plasma la part de gravure due au phénomène de bombardement atomique.

Dans le cas des nanofils à base de semi-conducteur élaborés sans masque de gravure, les nanostructures sont réparties aléatoirement sur la surface de l'échantillon, comme on peut le remarquer sur la figure 1.31a. Lorsqu'un masque de gravure est utilisé, il est alors possible de localiser les nanostructures et de définir précisément la forme et les dimensions des nanostructures. Par exemple, les figures 1.31b et 1.31c reportent deux exemples de nanofils obtenus par voie descendante, respectivement en silicium et en carbure de silicium. Le fait de ne pas utiliser de masque de gravure permet de baisser les coûts de fabrication en diminuant le nombre d'étapes technologiques et ces techniques sont donc le plus souvent destinées à des applications bas coût. En revanche, l'utilisation d'un masque de gravure permet de maîtriser la position et les dimensions des nanostructures de manière précise.

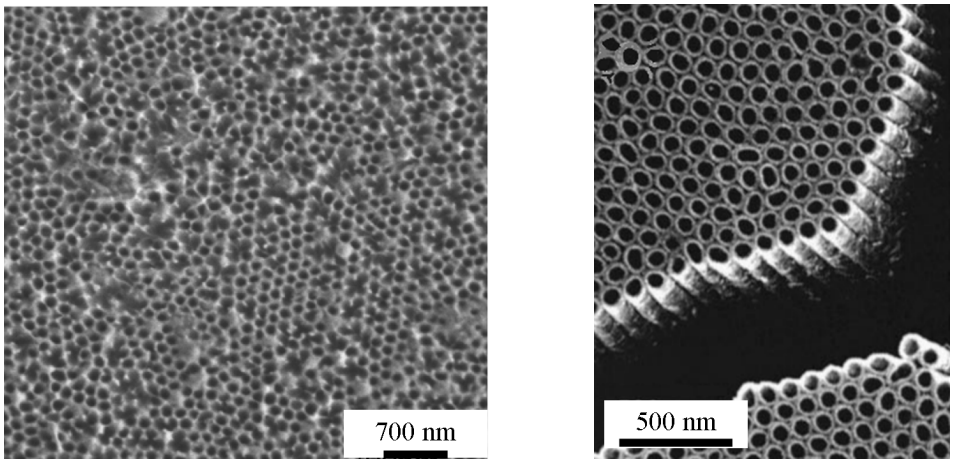
Pour obtenir des nanostructures 1D pleines horizontales l'utilisation d'un masque est le plus souvent privilégiée. De nombreuses techniques existent notamment en utilisant la gravure anisotrope des plans atomiques (cf. figure 1.31e) ou la gravure d'une couche isolée du substrat par un oxyde, telle que la structure type SOI, Silicon On Insulator (cf. figure 1.31d).



(a) (b) (c) (d) (e)

FIGURE 1.31 – Exemple de nanostructures 1D obtenues par une approche descendante. a) Nanofils de germanium obtenus par gravure électrochimique [108]. b)Nanofils de silicium obtenus par gravure utilisant des nanosphères comme masque de gravure [109]. c) Nanofils de 4H–SiC obtenus par gravure plasma utilisant un masque de lithographie en nickel [110]. d) Nanofil de silicium en configuration horizontale obtenu par gravure d'un substrat SOI, d'après [111]. e) Nanofils d'arséniure de gallium en configuration horizontale obtenus par gravure anisotropique [112].

Pour obtenir des nanostructures 1D creuses, c'est-à-dire des nanotubes, la principale technique consiste en l'utilisation d'une matrice sacrificielle. Par exemple, une couche d'aluminium est anodisée, formant ainsi un substrat dans lequel des trous se sont formés (cf 1.32a). Il suffit alors de venir couvrir de manière conforme les parois de ces trous par un dépôt chimique en phase vapeur de type ALD (pour Atomic Layer Deposition) puis de supprimer la matrice sacrificielle pour obtenir les nanostructures désirées. Il est intéressant de noter que le remplissage complet des trous permet d'obtenir des structures pleines, en revanche la faible vitesse de croissance des dépôt ALD limite son utilisation pour remplir des trous trop larges.



(a) (b)

FIGURE 1.32 – Images MEB : (a) d'une matrice d'alumine anodisée ; (b) de nanotubes de carbone obtenus par dépôt de carbone puis suppression de la matrice sacrificielle D'après [113, 114].

Une technique originale d'élaboration de nanotubes par attaque chimique a été proposée par O.G. Schmidt et K. Eberl en 2001. Cette technique consiste à utiliser les propriétés mécaniques de deux couches déposées sur un substrat. Si la couche supérieure est en tension et qu'on supprime par attaque chimique la couche intermédiaire, il est possible d'obtenir par enroulement de la couche supérieure des nanotubes de grande dimension et du matériau désiré (cf. figure 1.33).

Dans tous les cas présentés précédemment, la difficulté majeure reste le contrôle des dimensions et du positionnement des nanostructures. Tout d'abord si aucun masque de gravure n'est utilisé, les nanostructures seront moins bien positionnées et ordonnées. Ensuite, les procédés de gravure physico-chimiques ont surtout été développés pour des architectures à faible facteur de forme et où la matière à enlever était proportionnellement moins importante en quantité que celle à garder. Ainsi l'anisotropie parfaite de gravure, qui permettrait de reporter dans le substrat l'exacte forme du masque, sur une très grande profondeur, n'existe pas. Plusieurs raisons expliquent ce problème :

- La sélectivité de la gravure, qui se définit comme la capacité à ne pas endommager le masque lors de la gravure, n'est jamais totale. Le masque se détériore ce qui limite la possibilité de graver longtemps. Pour y remédier, la sélection de la chimie de gravure ainsi que de la nature du matériau constituant le masque est primordiale ;
- Le redépôt de matière lors de la gravure. En effet, la matière enlevée lors de la gravure a tendance notamment dans le cas des gravures sèches à se redéposer sur les flancs gravés. Ce redépôt offre à la fois des avantages et des inconvénients : tout d'abord il recouvre la surface et peut servir de couche protectrice, mais il peut aussi être trop important et limiter la vitesse de gravure ;

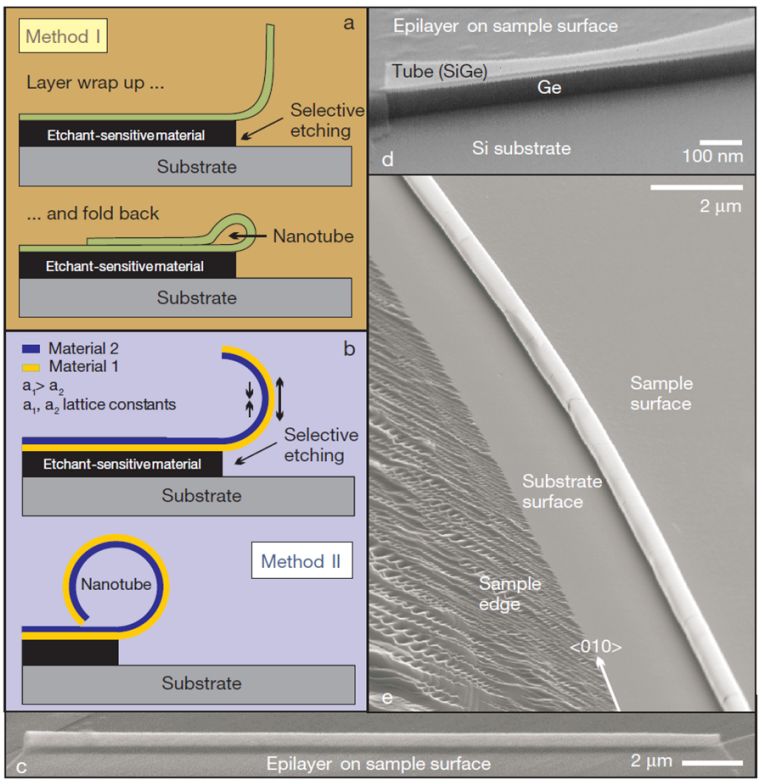


FIGURE 1.33 – Schémas explicatifs et images MEB de nanotubes de SiGe obtenus par méthode « roll-up ». D'après [115].

– la gravure isotrope du matériau, qui découle de plusieurs phénomènes : l'attaque chimique est isotrope par nature, le bombardement n'est pas toujours vertical et des phénomènes de bombardement indirect peuvent exister.

Au final, de nombreuses techniques d'élaboration de nanostructures 1D par voie ascendante ont été développées. Cependant, ce sont les méthodes basées sur la gravure physico-chimique assistée par plasma qui est la plus prometteuse. Nous verrons dans la partie 2.1.2 qu'il est possible d'obtenir des nanofils de silicium par gravure avec un très fort facteur de forme. De telles techniques ont de nombreux intérêts notamment grâce à leur intégration directe dans les chaines de production actuelles, mais malgré cela, le risque d'être limité par les technologies utilisées par l'approche descendante a entraîné une recherche foisonnante de nouvelles méthodes d'élaboration par voie ascendante.

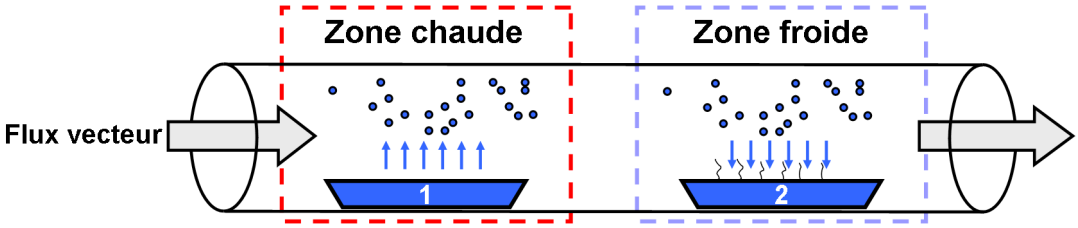
1.2.3.2 Approche ascendante

Si l'on se concentre sur les nanostructures 1D, la voie ascendante, qui consiste à obtenir des nanostructures par l'assemblage d'atomes, a connu un réel essor à partir de la découverte en 1991 des nanotubes de carbone par S. Iijima [68]. En effet, les nanotubes de carbone ont popularisé l'idée qu'il était possible de fabriquer, à bas coût et relativement facilement, des nano-objets à une dimension. La fabrication de ces nano-objets repose avant tout sur le fait qu'ils sont thermodynamiquement stables. En effet, bien que leur découverte et donc leur élaboration est assez récente, de telles nanostructures existent à l'état naturel. Il est assez difficile de dénombrer et de classer toutes les techniques d'élaboration de nanostructures 1D qu'on associe généralement à la voie ascendante. Ceci vient du fait que plusieurs d'entre

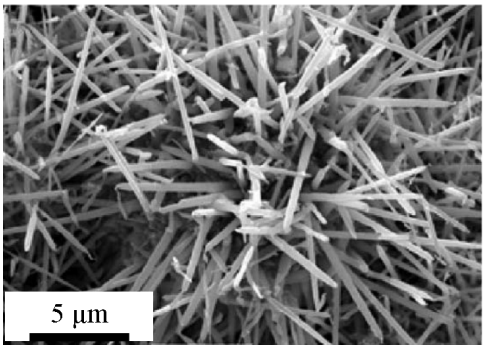
elles ne sont pas encore tout à fait comprises et que sûrement certaines n'ont pas encore été découvertes. Cependant il est possible de dégager deux grands types d'élaboration, selon les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Ce sont ces deux classes de procédés que nous allons maintenant développer.

- **Les méthodes basées sur le transport de matière en phase vapeur.** Les atomes du matériau que l'on souhaite déposer sont transportés en phase vapeur jusqu'au lieu où se formeront les nano-objets ;
  - *Le mécanisme vapeur-solide (VS)* est le mécanisme le plus simple pour obtenir des nanostrucutres 1D. Il consiste à évaporer le matériau qu'on souhaite utiliser et à le faire se condenser sous la forme voulue à un autre endroit (cf. figure 1.34a). Étant donné que les nanostrucutres 1D sont des structures stables, il suffit généralement d'appliquer un gradient thermique entre la zone d'évaporation et la zone de condensation pour obtenir ces dernières. Il reste cependant un point important à traiter : l'évaporation du matériau. Selon la nature de la source d'atomes (gaz, liquide, solide ; composé à déposer pur ou alliage ; réactif pur ou mélangé) la méthode d'évaporation changera. Par exemple dans le cas des nanotubes de carbone, un échantillon de graphite pur, utilisé comme source des atomes de carbone, est sublimé par l'application d'une décharge électrique ou d'un laser pulsé. Les atomes de carbone se déposent alors sous forme de nanotubes sur les parois froides du réacteur. De même, en utilisant du méthane comme source de carbone, il est possible de déposer directement des nanotubes de carbone (cf. figure 1.34c). Ou encore, il est possible d'obtenir des nanofils d'oxyde de zinc (cf. figure 1.34b) par l'évaporation d'une poudre de zinc sous flux d'oxygène [116]. Le principal problème de cette technique d'élaboration est la difficile maîtrise du positionnement des nanostructures ainsi que le contrôle des étapes de croissance du matériau. De ce fait, les nanostructures sont souvent de qualité cristalline médiocre,
  - *La croissance assistée par oxydation* [118, 119] nécessite l'utilisation d'une source sous-oxydée du matériau que l'on souhaite déposer et permet l'élaboration de nanostructures 1D avec un cœur semi-conducteur et une coquille d'oxyde en surface. Bien que le mécanisme ne soit pas encore totalement compris, il s'agit ici d'une réaction en deux étapes : tout d'abord le sous-oxyde se décompose d'un côté en matériau pur et de l'autre en son oxyde, l'oxyde se dépose alors sur les flancs du matériau. Ce mécanisme a été observé pour plusieurs semi-conducteurs comme le silicium, le germanium (cf. figure 1.35a) ou l'arséniure de gallium,
  - *La réduction carbothermique* quant à elle consiste à faire réagir un oxyde du matériau qu'on souhaite déposer avec une source de carbone afin de réduire l'oxyde et ainsi de ne conserver que l'espèce à déposer. Cette réaction chimique s'accompagne d'un dégagement d'oxydes de carbone. Il est intéressant de noter que ce mécanisme réactionnel peut être étendu aux nitrures (en remplaçant l'espèce carbonée par une espèce nitrurée) ou aux carbures (dans ce cas une partie de l'espèce carbonée sert de source au matériau à déposer). Ces réactions sont généralement réalisées à haute température et les nanostructures ainsi formées se déposent sur les zones froides du réacteur. Par cette technique il est possible d'obtenir des nanofils d'oxydes de chrome (cf. figure 1.35b), mais aussi de carbure de silicium par exemple [120] [12],
  - Pour les nanostructures 1D pleines, *Le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS)* permet de pallier les principaux défauts de la croissance par mécanisme VS c'est-à-dire la possibilité de localiser les nanofils, mais aussi de maîtriser les paramètres de croissance comme le diamètre, ou la longueur de ces derniers. Ce mécanisme de croissance

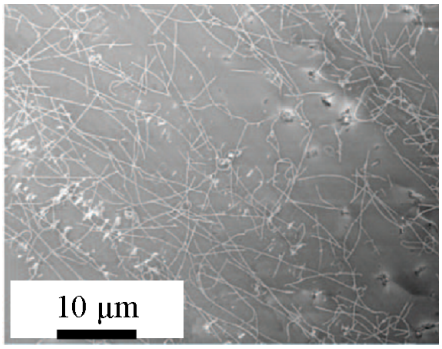
12. Il est à noter que les croissances par mécanisme VS, assistées par oxydation et par réduction carbothermique sont particulières en cela qu'elles mettent en jeu une croissance spontanée des nanostructures 1D



(a)

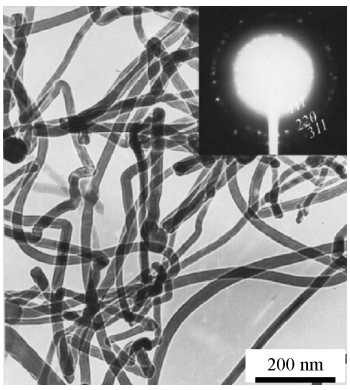


(b)

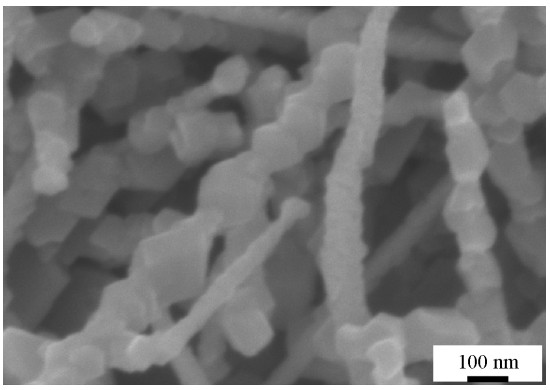


(c)

FIGURE 1.34 – Mécanisme VS (a) Représentation schématique du procédé de dépôt de nanostructures 1D par le mécanisme VS La source d'atomes présente en (1) au niveau de la zone chaude s'évapore et les atomes sont emportés en phase vapeur grâce au flux vecteur jusqu'à la zone froide (2) ou la vapeur se condense sous la forme de nanostructures 1D. (b) Exemple de nanofils d'oxyde de zinc obtenu par la méthode VS D'après [116]. (c) nanotubes de carbone sur substrat Si/SiO_2 obtenus par le mécanisme VS d'après [117].



(a)



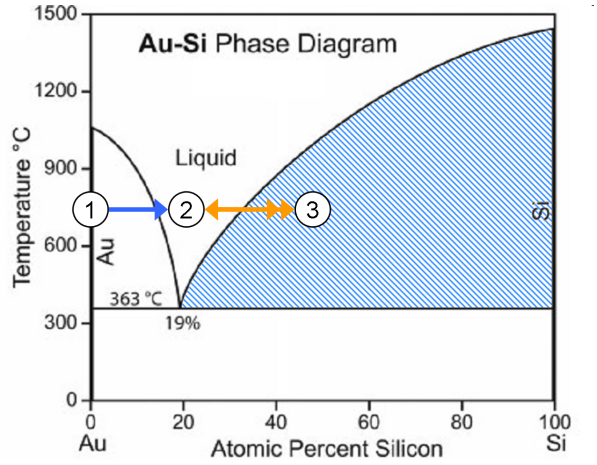
(b)

FIGURE 1.35 – (a) Image MET de nanofils de germanium obtenus par croissance assistée par oxydation, d'après [118]. (b) Image MEB de nanofils d'oxyde de chrome recouverts d'oxyde d'étain obtenus par réduction carbothermique, d'après [119].

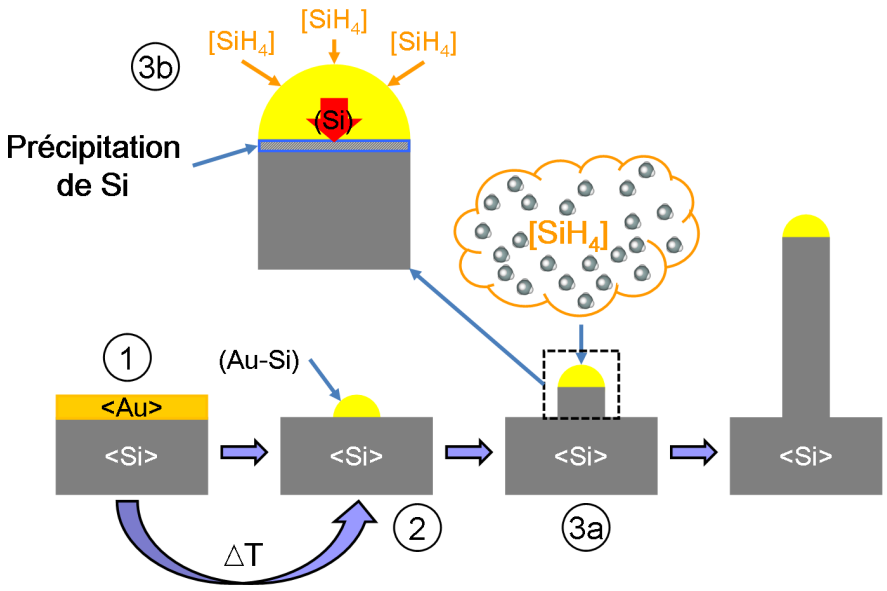
a été découvert en 1964 par R.S. Wagner et W.C. Ellis [86] sur des microfils de silicium (cf figure 1.36b). Le mécanisme VLS fait intervenir dans la croissance des nanostructures un élément liquide, généralement métallique, qui servira de vecteur à la croissance. Par abus de langage, on parle généralement de catalyseur bien que d'un point de vue strictement chimique la présence de cet élément n'augmente la vitesse d'aucune réaction [13]. Le choix du catalyseur va porter sur un élément le moins miscible possible à basse température dans le matériau à déposer, et qui admet souvent l'existence d'un simple eutectique dans le diagramme d'équilibre thermodynamique catalyseur–matériau à déposer. Ainsi pour le silicium et le germanium les éléments or, aluminium ou bien titane peuvent convenir ; de même pour le nitrure de gallium les éléments indium, nickel ou fer peuvent être utilisés [121]. Afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance VLS nous allons décrire l'exemple de la croissance de nanofils de silicium en utilisant de l'or comme catalyseur 1.36. Des gouttelettes de catalyseur sont déposées sur un substrat où l'on veut faire croître les nanostructures (soit ces gouttelettes sont déposées directement sous forme de colloïdes soit elles sont obtenues par démouillage à la surface du substrat(1)). Les gouttelettes ainsi formées vont déterminer le diamètre des nanostructures ainsi que leur positionnement. Notons que les nanostructures seront en relation d'épitaxie avec le substrat utilisé, ce qui offre à cette technique un avantage certain. Le système est alors porté à une température où l'alliage Au–Si est liquide (2). Une fois cette étape réalisée, un gaz précurseur de l'élément à déposer est mis en contact avec les gouttelettes d'Au–Si (3a). Ce gaz précurseur —alors en excès— va se dissocier à la surface du catalyseur, venant sursaturer ce dernier (3b), jusqu'à faire précipiter le matériau sous la gouttelette et ainsi amener à la croissance des nanofils. Le nom de ce mécanisme de croissance s'explique donc par la présence d'une phase gazeuse (le gaz précurseur), d'une phase liquide (le catalyseur) et d'une phase solide (le nanofil).
Cette méthode de croissance de nanostructures 1D pleines a été la plus étudiée ces dernières années et il est possible de l'adapter à de nombreux matériaux, comme l'arséniure de gallium (cf. figure 1.37c) ou le phosphure de gallium (cf. figure 1.37b) par exemple. De nombreuses raisons expliquent l'engouement autour de cette technique. Tout d'abord, la localisation et le contrôle des dimensions des nanofils en font sont atout majeur ; mais aussi une telle croissance s'apparente à un dépôt en chimique phase vapeur (CVD), technique déjà éprouvée et industrialisée. Les nanostructures ainsi obtenues sont enfin d'une excellente qualité cristalline grâce à l'intermédiaire de la croissance en phase liquide. Ce mécanisme de croissance a en outre un grand nombre de paramètres qu'il est possible de faire varier afin par exemple de doper le matériau en ajoutant un gaz pendant la croissance, de changer de matériau en cours de croissance pour obtenir des hétérojonctions... Les inconvénients de cette technique de croissance sont de deux natures : tout d'abord la nécessité d'avoir un catalyseur en phase liquide entraîne généralement une température d'élaboration élevée, la contamination du matériau déposé par des atomes du catalyseur (cf. figure 1.38a), généralement considérés comme des poisons [14] pour la micro-électronique notamment. Il est de plus souvent difficile d'enlever entièrement le catalyseur après la croissance. Les autres inconvénients découlent du grand nombre de paramètres à maîtriser : température, pressions partielles des gaz dans le réacteur notamment,

– *Le mécanisme vapeur-solide-solide (VSS)* permet de pallier une partie des défauts de

13. Un catalyseur se définit comme un élément favorisant une réaction chimique et qui n'en sort pas modifié.
14. Dans le cas du silicium, la présence d'atomes d'or dans la maille cristalline entraîne l'apparition de niveaux d'énergie parasites dans la bande interdite, et donc la perte des propriétés semi-conductrices du silicium.

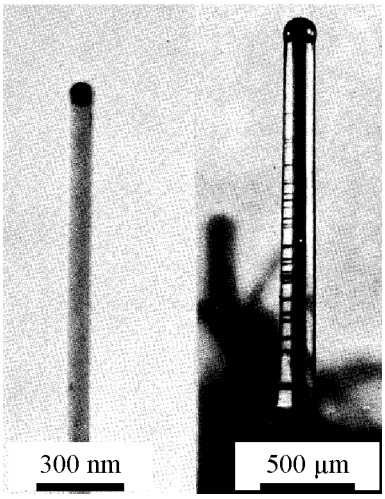


(a)

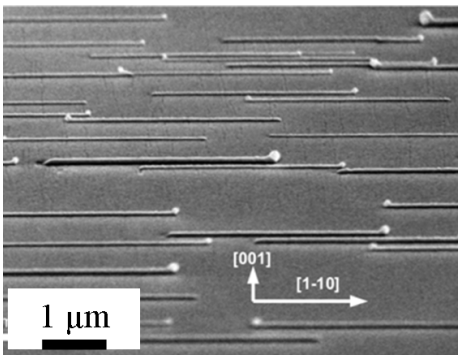


(b)

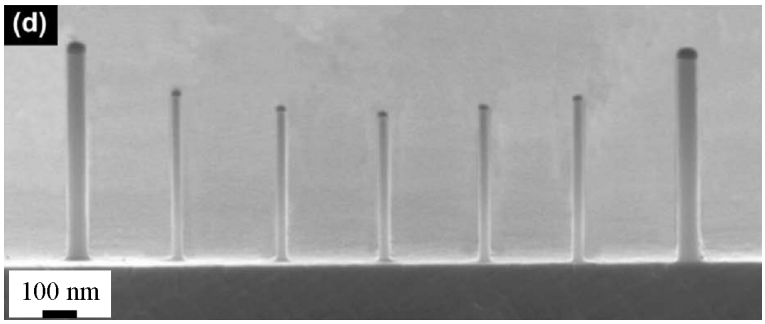
FIGURE 1.36 – (a) Diagramme d'équilibre de phases du système binaire Au–Si. On observe l'eutectique profond ainsi que les différentes étapes relatives au schéma. (b) Représentation schématique de la croissance de nanofils de silicium par le mécanisme VLS : le catalyseur, ici de l'or déposé par évaporation formant ainsi une fine couche (1), est mis sous forme de gouttelettes par augmentation de la température qui détermineront le diamètre et la position du futur nanofil (2) ; ensuite une source gazeuse de silicium, ici du silane SiH_4 vient se décomposer à la surface de la gouttelette jusqu'à saturer cette dernière (3a), ce qui entraîne la précipitation du silicium sous la gouttelette (3b) et ainsi faire croître le nanofil.



(a)

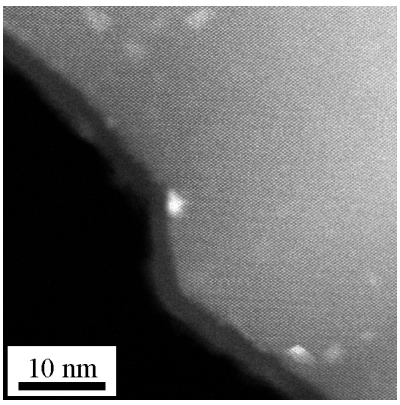


(b)

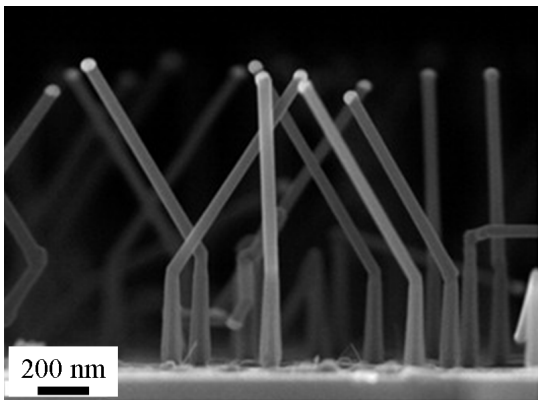


(c)

FIGURE 1.37 – (a) Images des premiers microfils de silicium obtenus par le mécanisme VLS D'après [86]. (b) Image MEB de nanofils d'arséniure de gallium obtenu par le mécanisme VLS On remarque qu'il est possible de faire croître les nanofils à l'horizontale. D'après [122]. (c) Image MEB de nanofils de phosphure de gallium obtenus par VLS En modifiant la taille du catalyseur, il est possible de contrôler le diamètre des nanofils. D'après [121].



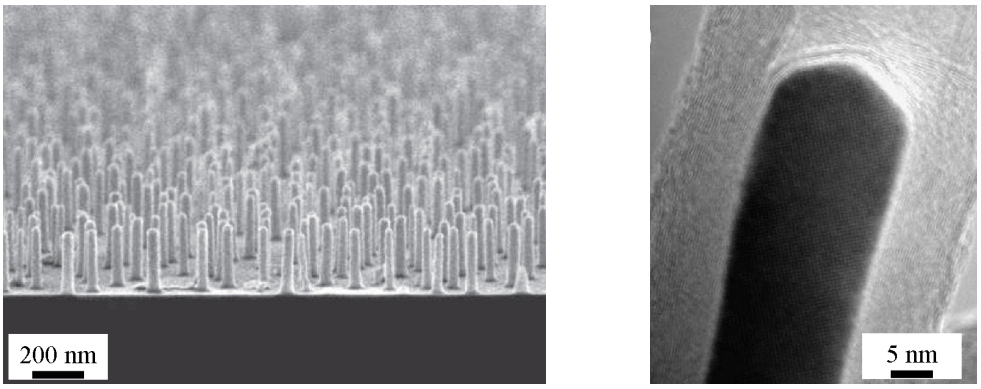
(a)



(b)

FIGURE 1.38 – (a) Image obtenue par MET de nanoparticules d'or venant du catalyseur sur le flanc d'un nanofil de silicium élaboré par VLS D'après [123] (b) Image MEB de nanofils de germanium obtenus par mécanisme VLS arborant des coudes dûs à un changement de température au cours de la croissance. D'après [124].

la croissance par mécanisme VLS en utilisant un catalyseur solide plutôt que liquide. Le mécanisme de croissance est inchangé par rapport au mécanisme VLS mais le fait d'utiliser un catalyseur solide empêche l'abandon d'atomes du catalyseur sur les flancs ou dans le nanofil au cours de la croissance et peut permettre de diminuer la température d'élaboration. La figure 1.39a montre des nanofils de silicium obtenus par le mécanisme de croissance VSS où le catalyseur solide était en aluminium. Cependant ce mécanisme, plus complexe à maîtriser nécessite aussi des temps de croissance beaucoup plus longs et généralement il apparaît plus de défauts structuraux dans les nano-objets que lors de la croissance par mécanisme VLS. En revanche, il est possible d'associer à ce mécanisme de croissance VSS la croissance des nanotubes de carbone assistés par catalyseur [69, 125]. En effet, dans ce cas particulier, bien que le catalyseur soit la plupart du temps retrouvé soit en bas du nanotube soit encapsulé à l'intérieur de ce dernier, il est certain que celui-ci contribue à la croissance du nanotube. Par exemple, la figure 1.39b reporte une image MET d'un catalyseur de fer retrouvé encapsulé dans un nanotube multiparois,

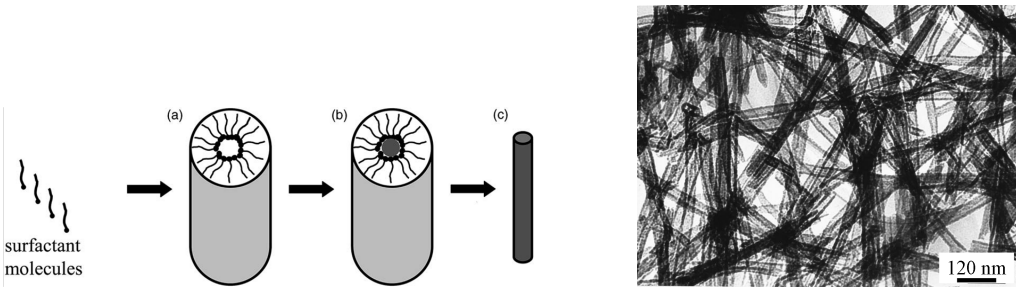


(a) (b)

FIGURE 1.39 – (a) Image MEB de nanofils de silicium obtenus par mécanisme de croissance VSS. Ici le catalyseur est en aluminium. D'après [126]. (b) Image MET d'un catalyseur de fer encapsulé dans un nanotube de carbone multiparois. D'après [127].

- **Les méthodes de croissance en solution** regroupent des mécanismes de croissance s'apparentant plus au domaine de la chimie, donc à basse température ;
  - *La croissance par mécanisme solution-liquide-solide* est une technique de croissance très proche de celle réalisée par le mécanisme VLS puisque seule la phase gazeuse est remplacée par une solution liquide [128]. De ce fait, le catalyseur doit être choisi avec un point de fusion très bas (par exemple : indium, étain, bismuth). De même, les atomes qui constitueront les nanostructures doivent être apportés en phase liquide sous forme de précurseurs organo-métalliques. Généralement utilisé pour l'élaboration de nanofils de matériaux III–V et II–VI, il est ainsi possible de descendre la température d'élaboration autour de 200°C,
  - *L'assemblage par matrice sacrificielle organique* permet d'obtenir des nanofils ou des nanotubes en utilisant les propriétés des micelles. Ces dernières ayant tendance à s'organiser sous forme de tubes pour une certaine concentration en solution, il est possible de venir remplir ces tubes en utilisant des méthodes chimiques ou électrochimiques. Un fois ce remplissage réalisé, il suffit d'éliminer les micelles par une attaque chimique appropriée (cf. figure 1.40a). Il a par exemple été démontré la fabrication de nanotubes de séléniure de cadmium (cf. figure 1.40b) ou encore des nanofils de sulfure de cadmium. Cependant, la qualité cristalline des nanostructures ainsi formées est

très médiocre,



(a) (b)

FIGURE 1.40 – (a) Représentation schématique de l'assemblage par matrice sacrificielle organique de nanofils. D'après [129]. (b) Image MET de nanotubes de CdSe obtenus grâce à l'assemblage par matrice sacrificielle organique. D'après [130].

– *Les méthodes basées sur les procédés sol-gel* permettent de s'affranchir en partie des contraintes thermiques nécessaires à la formation des liaisons interatomiques dans la matière. En effet, les procédés sol-gel utilisent des molécules organo-minérales comme les alkoxydes et les colloïdes par exemple. Il suffit alors de provoquer, via la modification des paramètres tels que la concentration dans la solution ou bien le pH, l'hydrolyse des alkoxydes ou des chaînes de colloïdes [67]. Une fois cette étape réalisée, la solution est séchée afin d'obtenir un gel plus ou moins sec qui pourra ensuite servir directement à la croissance de nanostructures. Il est ainsi possible d'obtenir des nanotubes de sulfure de cadmium par remplissage d'une matrice sacrificielle avec un gel contenant des molécules $CdCl_2$ et Na_2S [131].

Comme nous avons pu le voir, de nombreuses techniques d'élaboration de nanostructures à une dimension par l'approche ascendante existent. Celles-ci sont d'ailleurs souvent basées sur des mécanismes physiques différents mais proches, ce qui rend incertaines les limites des différentes techniques. Toutes ces techniques n'ont sûrement pas été présentées ici, cependant il est important de noter que certaines sont plus avancées que d'autres. Clairement la méthode de croissance par mécanisme VLS est la plus aboutie pour l'élaboration par voie ascendante de nanofils semi-conducteur et excepté le cas particulier des nanotubes de carbone, peu de techniques permettent l'élaboration de nanotubes semi-conducteurs de bonnes qualité. Au final, bien qu'une opposition apparaisse souvent entre les approches descendante et ascendante de fabrication de nanostructures 1D, il est plus intéressant de les considérer comme complémentaires, notamment pour permettre un transition technologique simplifiée entre les technologies de miniaturisation actuelles et la nouvelle approche ascendante.

1.2.4 Applications des nano-objets 1D

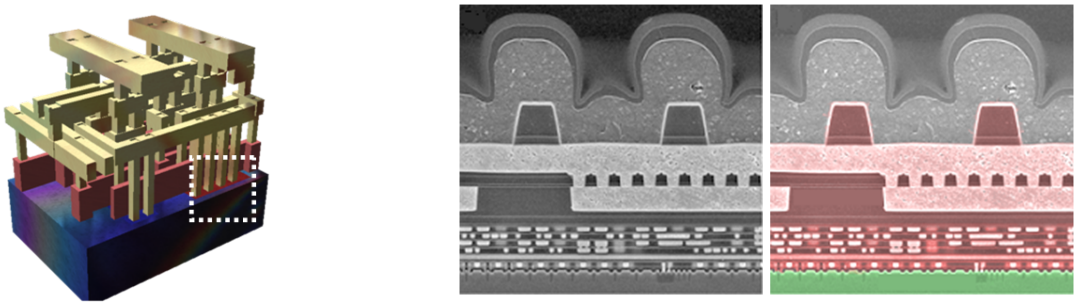
Au vu des différentes propriétés qui ont été développées dans la section 1.2.2, de nombreux champs d'applications s'ouvrent aux nanostructures à une dimension. Parmi celles-ci, nous développerons ici les domaines liés à la nano-électronique, aux microsystèmes, aux biotechnologies et à l'énergie. Notons tout de même que les applications actuellement commercialisées de ces nanostructures sont encore restreintes au domaine du renforcement mécanique,

comme dans le cas des nanotubes de carbone [15] servant à renforcer les matrices de graphite (raquettes de tennis, cadres de bicyclettes, clubs de golf...).

1

1.2.4.1 Nano-électronique

C'est bien sûr en nano-électronique que les nanostructures 1D ont tout d'abord été développées, afin de servir soit en tant que composant passif —c'est-à-dire ne modifiant pas le passage de l'information—, soit en tant que composant actif : les transistors principalement. Ces deux types de composants n'occupent pas la même place dans les puces électroniques. Les composants actifs se situent généralement dans la zone appelée front-end des circuits électroniques alors que les composants passifs sont généralement localisés dans la zone back-end (cf. figure 1.41). Les nanostructures 1D n'auront donc pas le même rôle ni les mêmes contraintes de fonctionnement qu'elles soient en back-end ou en front-end :



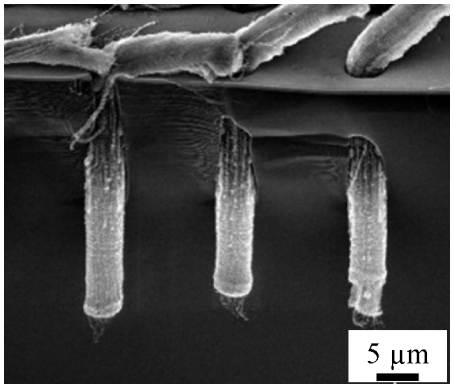
(a) (b)

FIGURE 1.41 – (a) Représentation schématique d'un circuit intégré où le diélectrique a été enlevé. La partie entourée est agrandie à côté. (b) Images MEB originale et colorisée d'une coupe d'un circuit intégré A5 d'Apple utilisé dans l'iPad2 avec mise en évidence des zones front-end (en vert) et back-end (en rouge). Aucune échelle n'apparaît sur ces schémas, du fait du secret industriel qui entoure de tels objets. D'après [132].

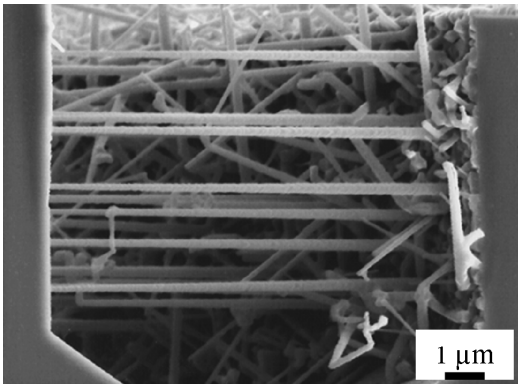
– Dans le cas des applications passives, les nanostructures 1D peuvent être utilisées en tant qu'interconnexions entre deux niveaux, ou même sur un même niveau en back-end. Dans ce cas, l'utilisation de semi-conducteurs fortement dopés afin de permettre un bon passage du courant est privilégiée. L'utilité des nanostructures 1D ici vient du facteur de forme de plus en plus élevé que l'on demande aux interconnexions, notamment dans le cadre de l'intégration 3D qui consiste à venir empiler plusieurs puces électroniques. Dans un tel empilement, la connexion entre les puces utilise la technologie Through Silicon Via (TSV) qui consiste en de grands trous remplis avec un matériau conducteur. De nombreuses recherches portent actuellement sur le remplissage de ces TSV par des nanotubes de carbone, comme il est possible de l'observer sur la figure 1.42a. Les nanofils ont quant à eux de possibles applications pour les interconnexions locales entre deux éléments actifs par exemple. Il a déjà été démontré qu'il est possible de faire croître des nanofils de silicium entre deux parois et ainsi permettre la connexion de ces dernières (cf. figure 1.42b). La difficulté de telles interconnexions repose avant tout sur la qualité des contacts électriques puisqu'il faut limiter au maximum les pertes électriques et les

15. La difficulté à pouvoir séparer les nanotubes de carbone métalliques des nanotubes de carbone semi-conducteurs explique en grande partie pourquoi ceux-ci ne sont pas plus utilisés à l'heure actuelle.

résistances de contact ;



(a)



(b)

FIGURE 1.42 – (a) Image MEB de trois faisceaux de nanotubes de carbone élaborés à l'intérieur d'un TSV D'après [133]. (b) Image MEB de nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS entre les parois d'une tranchée. De tels nanofils pourraient servir d'interconnexions entre les nano-transistors. D'après [134].

– L'utilisation des nanostructures 1D semi-conductrices en tant que composants actifs dans la zone front-end —et même dans la zone back-end où la croissance localisée et ponctuelle de telles nanostructures peut être envisagée— suscite de bons espoirs afin de permettre un meilleur contrôle des transistors. En effet jusqu'à l'annonce par Intel® de l'utilisation de la technologie FinFET (pour transistors à effet de champ à canal en aileron) en mai 2011, les transistors avaient peu ou prou le même design planaire (cf. figure 1.43a). Or plus les densités de transistors par puces devenaient élevées, plus la taille des transistors et notamment l'épaisseur de l'oxyde de grille et la largeur du canal devenaient faibles. Dès lors, le risque de voir apparaître de forts courants de fuites, donc des transistors inutilisables, devenaient grands. Pour remédier à ce problème, l'utilisation d'une nouvelle architecture à grille enrobante, permettant donc un meilleur contrôle du canal par la grille était nécessaire. Le premier pas a donc été franchi par Intel® avec la technologie FinFET, représentée sur la figure 1.43b. Avec cette architecture, le canal est entouré de la grille, ce qui permet un meilleur contrôle. L'utilisation de nanostructures 1D permet elle aussi de mieux contrôler le canal en disposant la grille tout autour, le terme anglais gate-all-around étant souvent utilisé pour décrire ce principe. Sur les figures 1.43c et 1.43d sont présentées deux configurations différentes de transistors utilisant un ou des nanofils. On parlera dans ce cas de nano-transitors. Dans la configuration planaire (figure 1.43c), la grille enrobante, en jaune sur le schéma, est déposée par dessus le nanofil, définissant ainsi la largeur du canal ; les contacts drain et source, représentés en rouge, sont placé de chaque côté du canal. La configuration verticale (figure 1.43d) qui permet une bien plus grande densité de transistors nécessite l'utilisation d'un drain commun à tous les transistors, ici représenté par le substrat. La grille (en jaune) quant à elle fait entièrement le tour des nanofils, ce qui permet un contrôle maximal du canal. Encore à l'état de développement, de nombreux obstacles se présentent avant l'utilisation de nanostructures 1D directement dans les puces électroniques notamment du fait de la difficulté d'intégration de ces derniers :
  – La température d'élaboration souvent élevée des nanostructures 1D d'abord pose problème car elle risque de détériorer les composants ou les couches déjà formées,
  – Les étapes de dépôt sur structures verticales, notamment de l'oxyde de grille et de la grille en elle-même, nécessitent un développement propre à ces structures, donc coûteuses,

– La localisation des nanostructures 1D n'est pour l'instant pas encore parfaitement maîtrisée, surtout par l'approche ascendante, ce qui limite la densité de transistors par puce,
– enfin, le contrôle du dopage dans les nanostructures 1D n'est pas totalement maîtrisé ;

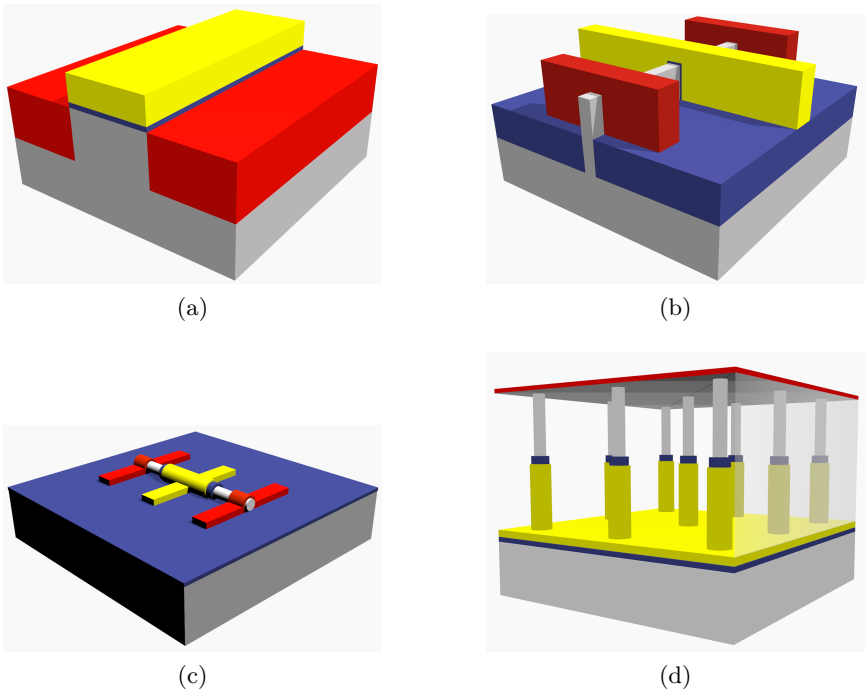


FIGURE 1.43 – En rouge, sont représentés la source et le drain, en jaune la grille, en bleu l'oxyde et en gris le silicium. (a) Représentation schématique d'un transistor planaire. (b) Représentation schématique d'un transistor à architecture 3D de type FinFET (c) Représentation schématique d'un transistor à nanofil en configuration planaire avec grille enrobante. (d) Représentation schématique d'un transistor à nanofils à architecture verticale.

En micro- et nano-électronique, domaines où les nanostructures 1D ont été développées, les applications directes ne sont pas encore en production, et il existe des doutes sur la possibilité de totalement intégrer de telles structures au cœur même de la zone active des microprocesseurs. Cependant dans les futures architectures 3D, il sera nécessaire de fabriquer des zones actives à l'intérieur du back-end. Dans cette optique, et dans une zone où les contraintes de densité d'intégration seront plus faibles, les nanostructures 1D pourront trouver leur place.

1.2.4.2 Micro- et nano-systèmes et capteurs

Les micro- nano-systèmes et autres capteurs, autrement appelés MEMS (pour Micro-Electro-Mechanical Systems) ou NEMS (pour Nano-Electro-Mechanical Systems), issus en grande partie des technologies de la micro-électronique, sont des domaines dans lesquels les nanotubes et les nanofils trouvent de possibles applications. Tout d'abord, dans de tels systèmes les contraintes de densités sont généralement plus faibles et le positionnement exact des parties actives n'est pas forcément obligatoire. Nous ne ferons pas ici un catalogue complet

des applications des nanostructures 1D dans les domaines des micro- nano-systèmes et autres capteurs, mais nous focaliserons sur quelques exemples.

– La première application concrète qui sera présentée ici utilise des nanotubes de carbone pour l'imagerie en champ proche par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique puissante de nano-caractérisation a connu un grand essor ces vingt dernières années, notamment grâce au couplage des mesures avec le traitement du signal ainsi que grâce à l'utilisation des propriétés particulières des pointes AFM, de plus en plus fines. Afin de diminuer encore plus le rayon de courbure de la pointe des AFM, l'idée d'y déposer ou d'y faire croître un nanotube de carbone est né [135]. L'utilisation d'un nanotube de carbone permet notamment d'éviter la détérioration de la surface puisque le nanotube se déformera lors du contact, mais aussi le très faible rayon de courbure de la pointe permet une meilleure résolution notamment des molécules biologiques telles que les protéines. La figure 1.44 présente une image MET d'une telle pointe AFM sur laquelle un nanotube de carbone a été déposé. Ces pointes AFM sont actuellement commercialisées ;

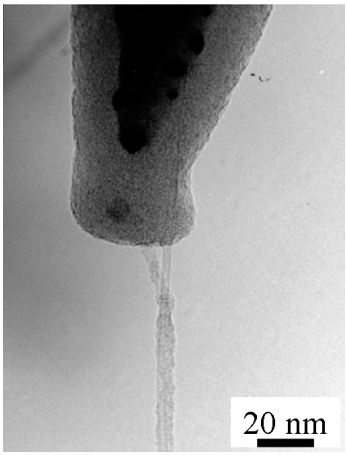
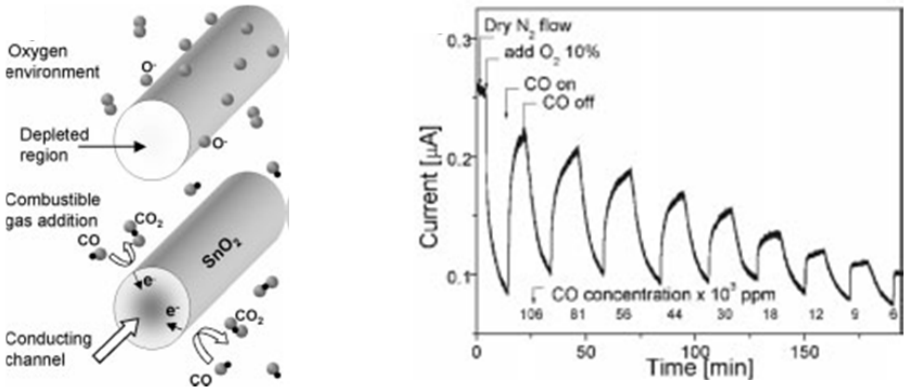


FIGURE 1.44 – Image MET d'un nanotube de carbone accroché à la pointe d'un AFM. D'après [136].

– Dans le domaine des capteurs maintenant, un grand nombre d'études porte sur l'utilisation de nanofils pour la détection de molécules en phase gazeuse ou en phase liquide. En effet, le fort rapport surface sur volume des nanofils couplé au phénomène de déplétion des charges offre des limites de détection très basses. Le phénomène de déplétion représente le déplacement des charges à l'intérieur du nanofil lorsque se trouvent à la surface de ce dernier des molécules adsorbées. Ce déplacement des charges modifie le courant passant à travers le nanofil qui, si le nanofil est intégré dans un transistor, sera mesurable. Sur ce principe assez simple de nombreux capteurs ont été développés pour des gaz tels que l'acétylène [137], le monoxyde de carbone et l'oxygène [138] ou encore le dioxyde d'azote [139] mais aussi pour des liquides comme l'éthanol [140] par exemple. Les matériaux utilisés pour les nanofils de ces capteurs sont variables : oxyde de zinc, silicium ou encore oxyde d'indium. La figure 1.45 présente l'exemple d'un capteur de monoxyde de carbone utilisant l'effet de déplétion. De tels capteurs montrent tout de même leur limite notamment pour un grand nombre de cycle, du fait d'une pollution de la surface lors du premier cycle [141] ;
– Enfin, les nanostructures 1D sont aussi utilisées pour des mesures mécaniques. Des nanofils d'oxyde de zinc ont ainsi été utilisés pour mesurer des contraintes très faibles par exemple. En effet, en se servant des propriétés piézo-électriques de l'oxyde de zinc, il est possible d'imaginer un capteur de contraintes. J. Zhou *et al.* ont démontré en 2008 la réalisation d'un tel capteur [142], présenté en figure 1.46 : un nanofils de ZnO, déposé en surface d'un matériau déformable est connecté à ses deux extrémités. La déformation



(a) (b)

FIGURE 1.45 – (a) Représentation schématique d'un capteur de gaz (monoxyde de carbone) à base d'un transistor à nanofil de dioxyde d'étain. En environnement pur oxygène le transistor est fermé du fait d'une déplétion. Quand du CO approche de la surface la zone de déplétion disparait et le courant augmente. (b) Courbe de réponse du capteur en fonction du temps. La réponse aux molécules de CO est bien identifiable, ainsi que le vieillissement du capteur au cours du temps. D'après [138].

subie par le substrat et donc par le nanofil crée alors un courant détectable.

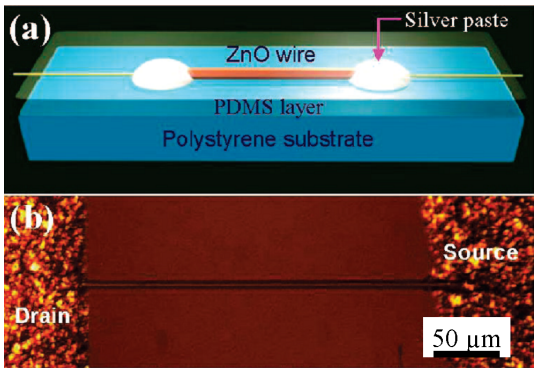


FIGURE 1.46 – Schéma et image AFM d'un nanofil de ZnO utilisé comme capteur de contraintes. D'après [142].

Les micro-systèmes et autres capteurs offrent ainsi aux nanostructures 1D de très nombreuses applications. L'intérêt du rapport surface sur volume prend ici toute son importance et il est intéressant de noter que les approches ascendante et descendante se confondent ici, du fait de la faible contrainte dimensionnelle pour ces domaines. En effet, nul n'est besoin de nanostructures 1D ayant un diamètre moyen inférieur au rayon de Bohr de l'exciton pour tirer tout le potentiel de ces structures.

1.2.4.3 Bio-technologies et énergie

D'autres applications des nanostructures 1D peuvent être trouvées dans les domaines des bio-technologies et de l'énergie. Si l'on s'intéresse tout d'abord aux bio-technologies, les nanostructures 1D sont envisagées servir dans des capteurs qui peuvent être soit *in-vitro*, soit *in-vivo*. Dans les deux cas, il est nécessaire de mettre en avant le travail de C.M. Lieber *et*

al. qui démontrent des résultats particulièrement aboutis.

– Dans le cas des capteurs *in-vitro* d'abord, c'est toujours le fort rapport surface sur volume qui apparaît comme l'atout majeur des nanostructures 1D. Grâce à cela, les quantités limites de liquide à analyser et donc les quantités limites de molécules à détecter se trouvent fortement diminuées. Ainsi, la vision à long terme consiste à supposer qu'avec par exemple une seule goutte de sang, toutes les analyses seront possibles sur ce qu'on appelle des laboratoires-sur-puces. De nombreux exemples de capteurs bio-technologiques *in-vitro* ont déjà été démontrés, que ce soit pour la détection de molécules biologiques [143], et notamment d'ADN [144], de virus [145] ou encore la mesure du courant dans un axome [146]. Les problèmes principaux de ce type de capteur reposent d'abord sur la reproductibilité dans le temps de telles mesures, mais aussi sur la biocompatibilité des matériaux utilisés ;

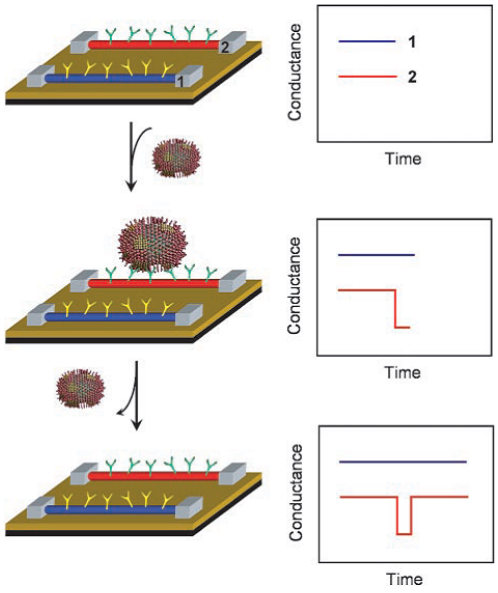


FIGURE 1.47 – Schémas représentant un capteur de virus basé sur l'utilisation de la déplétion du courant dans un transistor à nanofil de silicium. La conductance varie en fonction de la présence du virus adsorbé à la surface. D'après [145].

– Pour les technologies *in-vivo* maintenant, le nombre d'études expérimentales est beaucoup plus faible, du fait de la difficile faisabilité de tels capteurs. Cependant très récemment (février 2013), l'équipe de C.M. Lieber a publié dans Nano Letters un article [147] portant sur la réalisation d'un capteur destiné à mesurer les caractéristiques électriques d'une cellule (cf. figure 1.48) grâce à l'élaboration de nanofils de silicium recourbés, dopés localement et intégrés de telle manière qu'ils soient en position verticale. Bien qu'aucune mesure n'ait été présentée, un tel résultat laisse présager des avancées majeures pour la mesure des caractéristiques électriques des cellules ;
– De manière théorique enfin, les nanostructures 1D suscitent un intérêt important pour des applications plus lointaines comme des systèmes de délivrance de médicaments par exemple où des nanotubes de carbone remplis de molécules actives adsorbées permettraient de transporter ces molécules jusqu'à la zone à traiter [148].

Le dernier champ d'utilisation des nano-objets 1D est le domaine de l'énergie. Nous distinguerons deux sous-domaines ici : le stockage de l'énergie et les cellules solaires. Dans les deux cas, c'est encore le fort rapport surface sur volume des nano-objets 1D qui permet d'envisager l'emploi de ces derniers : la forte structuration de la surface permet de limiter les réflexions de la lumière ou de posséder une grande surface active.

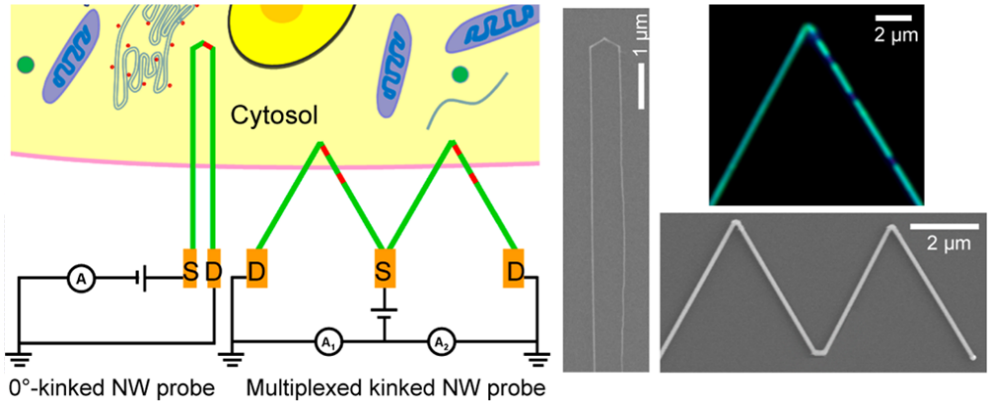
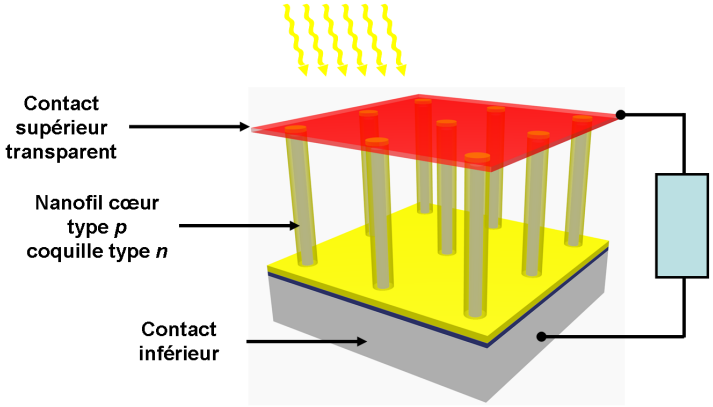


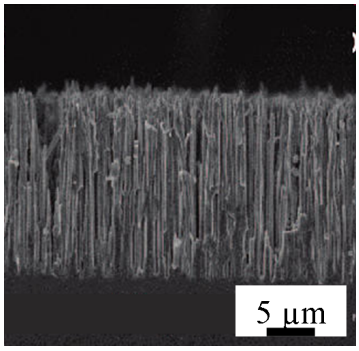
FIGURE 1.48 – Schéma et images MEB d'un capteur *in-vivo* à base de nanofils de silicium. Les nanofils coudés pourraient pénétrer dans la cellule. D'après [147].

- Les cellules solaires à base de nanostructures 1D nécessitent avant tout l'utilisation de matériaux semi-conducteurs et si possible à gap direct. Comme dans le cas de cellules solaires classiques, différentes stratégies existent : l'utilisation de silicium permettant une fabrication bas coût mais avec un faible rendement ou l'utilisation de matériaux plus chers avec un haut rendement et en récupérant toute l'énergie possible par le biais de concentrateurs. Dans ces deux cas, il est nécessaire de réaliser des jonctions p–n afin de pouvoir collecter les charges issues de l'excitation photonique [149, 150]. L'une des possibilités est d'utiliser des nanofils coaxiaux constitués d'un matériau de type n entouré d'un matériau de type p, comme présenté sur les figures 1.49b et 1.49c. Un schéma représentant une cellule solaire à base de nanofils coaxiaux est présenté sur la figure 1.49a. Les photons traversent d'abord une électrode transparente généralement en oxyde d'indium-étain (ITO) puis forment des paires électrons-trous dans les nanofils. Du fait de la présence d'une jonction p–n, les électrons sont séparés des trous et passent par l'extérieur de la cellule ;
- Le stockage de l'énergie, l'un des grands enjeux futurs principalement pour l'électronique portable, est intéressé par les propriétés particulières aux nano-objets 1D et notamment les nanofils de silicium. En effet, bien que le graphite ait une forte capacité de charge pour les batteries au lithium, les études théoriques montrent que le matériau le plus capacitif est le silicium car il est capable d'accepter 4,4 atomes de lithium pour un atome de silicium [152]. Cette insertion d'atomes de lithium entraîne la déformation de la structure cristalline et même l'amorphisation du silicium ainsi qu'un important gain de volume. L'utilité des nanofils de silicium serait ici de permettre une telle expansion sans destruction de la couche active (cf. figure 1.50a). Ainsi, les nanofils de silicium augmentent certes de volume, mais ne s'amorphisent pas (cf. figure 1.50b) et donc peuvent subir plusieurs cycles. Cependant, il reste dans ce domaine aussi de nombreux développements comme pour un grand nombre de cycles où l'utilisation de coquilles sur les nanofils de silicium permettraient de limiter l'amorphisation.

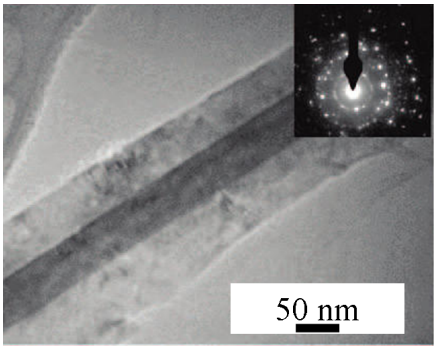
Nous avons développé dans cette partie les différents champs d'applications où les nanostructures à une dimension peuvent être utilisées. Il ressort de ce tour d'horizon que loin de se limiter à la nano-électronique, les nano-objets 1D peuvent permettre de grandes avancées dans les domaines de l'énergie, des biotechnologies ou encore des capteurs, principalement grâce au fort rapport surface sur volume qui les caractérise. En revanche, très peu de nano-objets 1D sont actuellement utilisés dans un cadre commercial, car l'utilisation de ceux-ci nécessite encore un travail de recherche et de développement conséquent. Les méthodes d'élaboration et les différents exemples d'applications qui viennent d'être présentés omettaient



(a)

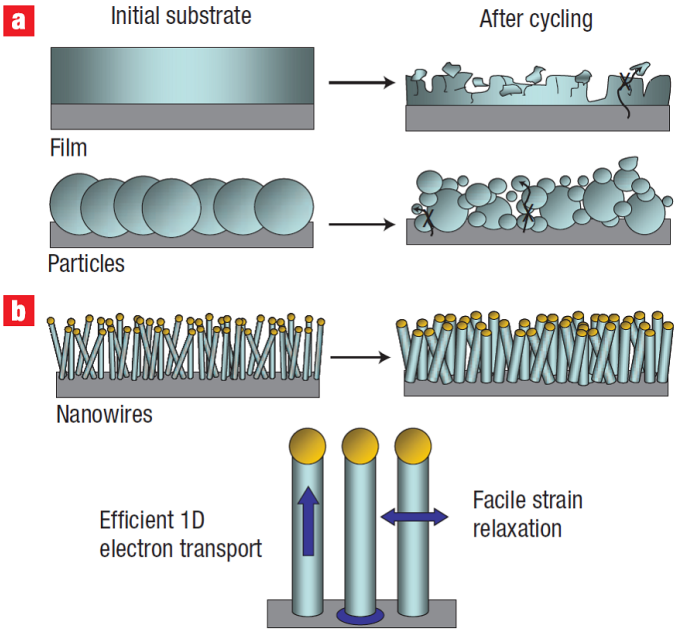


(b)

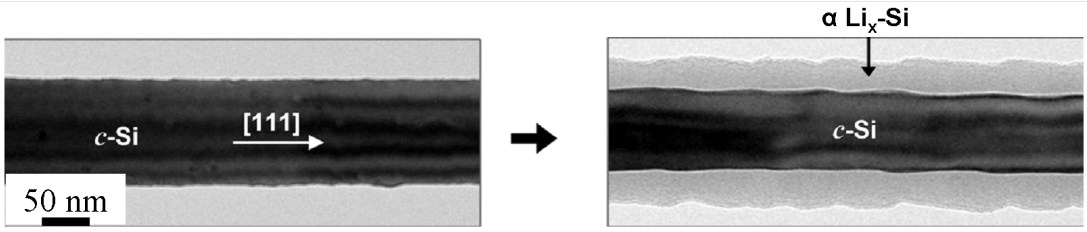


(c)

FIGURE 1.49 – (a) Schéma d'une cellule solaire à base de nanofils coaxiaux. (b) Image MEB et (c) MET de nanofils coaxiaux p–n en silicium utilisés pour une cellule solaire de rendement 0,5 %. Les images proviennent de [151].



(a)



(b)

FIGURE 1.50 – (a) Schéma explicatif de l'utilité des nanostructures 1D type nanofils de silicium pour les anodes de batteries au lithium. D'après [153]. (b) Image MET d'un nanofil de silicium avant et après lithiation. D'après [154].

intentionnellement les nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium. Ceux-ci font l'objet de la partie 1.2.5.

1.2.5 Cas particulier des nano-objets 1D en SiC

La fabrication et l'utilisation des nano-objets 1D en SiC relève de l'ambition de posséder dans un même objet les propriétés particulières aux objets nanométriques à une dimension et les propriétés physiques exceptionnelles du carbure de silicium. Nous développerons dans cette partie ces deux aspects : tout d'abord, l'état de l'art de l'élaboration de ces nano-objets sera présenté, puis nous nous intéresserons aux applications particulières de ces derniers. Il est important de retenir que l'immense majorité des nanofils de SiC élaborés le sont dans le polytype cubique : 3C–SiC, du fait de la plus faible température d'élaboration de ce dernier par rapport aux autres polytypes.

1.2.5.1 État de l'art de la croissance de nano-objets 1D en SiC

Identiquement aux nano-objets élaborés dans d'autres matériaux, il est possible de distinguer deux grands types de nanostructures 1D en SiC : les structures pleines et les structures vides. De même, les approches descendante et ascendante existent pour le SiC. Cependant, du fait de plusieurs difficultés liées au SiC —le polytypisme et les hautes températures d'élaboration notamment— il est important de noter que les recherches sur ce matériau à l'échelle nanométrique est moins foisonnante que celles sur les nano-objets en silicium par exemple. Par l'approche classique descendante, peu de travaux ont été réalisés, si ce n'est pour la fabrication de poutres vibrantes par gravure physico-chimique, comme reporté par [155, 156]. La figure 1.51 présente une image MEB d'une poutre en SiC. Cependant, pour les nanostructures 1D verticales en SiC, aucuns travaux conséquents n'avaient été entrepris avant les travaux de J.H. Choi *et al.* [110], dont la figure 1.31c reporte une image MEB de nanofils de SiC obtenus après gravure plasma SF_6/O_2 d'une couche 2D de SiC.

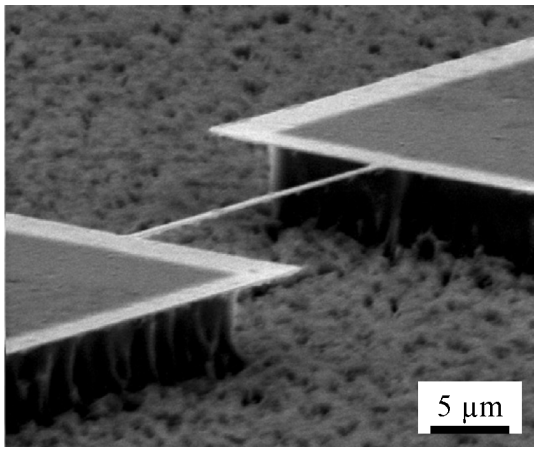


FIGURE 1.51 – Image MEB d'une poutre en SiC obtenue par gravure physico-chimique. D'après [155].

En revanche, il existe une grande diversité de techniques d'élaboration par voie ascendante et ceci pour une raison simple : on retrouve dans la formule chimique du SiC les deux atomes qui constituent les deux nano-objets les plus étudiés : les nanofils de silicium et les nanotubes

de carbone. De même, d'un point de vue purement chimique, l'équation menant à l'élaboration de SiC (1.11) est très simple et les sources d'atomes de silicium et de carbone sont connues. À partir de cette simple réaction chimique, nous pouvons dénombrer trois voies d'élaboration qui seront développées par la suite, en fonction de la nature des sources d'atomes de silicium et de carbone : soit la source de carbone est solide et la source de silicium gazeuse, soit les deux sources sont gazeuses et enfin soit la source de silicium est solide et la source de carbone gazeuse.

$$Si + C \longrightarrow SiC \tag{1.11}$$

- Historiquement, les premiers nano-objets 1D en SiC ont été obtenus par la voie d'élaboration où la source de silicium est gazeuse et la source de carbone solide. H. Dai *et al.* ont en effet démontré en 1995 l'élaboration des tout premiers nanofils de SiC par la réaction d'un gaz de d'oxyde de silicium (SiO) sur des nanotubes de carbone à haute température [157]. Cette réaction, appelée siliciuration, permet de se servir des nanotubes de carbone comme matrice et ainsi maîtriser la taille des nano-objets en SiC formés. En revanche, la qualité cristalline du SiC obtenu est assez médiocre, l'insertion des atomes de silicium dans la structure cristalline du carbone déformant la maille. De plus, il n'est pas évident d'obtenir des nanofils de SiC ainsi à cause de l'espace vide interne au nanotube de carbone, comme l'ont montré K.L. Wallis *et al.* : pour une même expérience mais du fait de la dispersion en diamètre des nanotubes de carbone, il est possible d'obtenir des nanofils de SiC (cf. figure 1.53b) et des nanotubes de SiC (cf. figure 1.53b). La source de silicium devant être sous forme gazeuse, soit celle-ci est directement injectée gazeuse dans le bâti de croissance, par exemple sous la forme de tétraméthylsilane [158], soit elle est formée *in-situ* par le passage en phase gazeuse à haute température d'une poudre de SiO [159, 160] ou encore de SiO_2 [161]. Un gaz vecteur, de l'argon ou du dihydrogène, permet de transporter les atomes de silicium en phase gazeuse jusqu'aux nanotubes de carbone ;

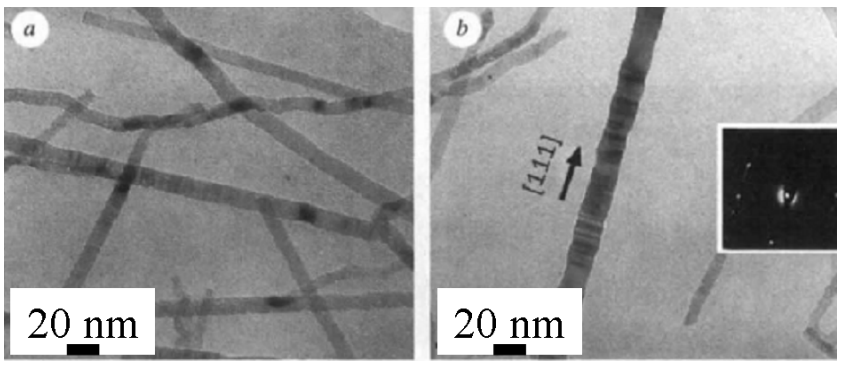
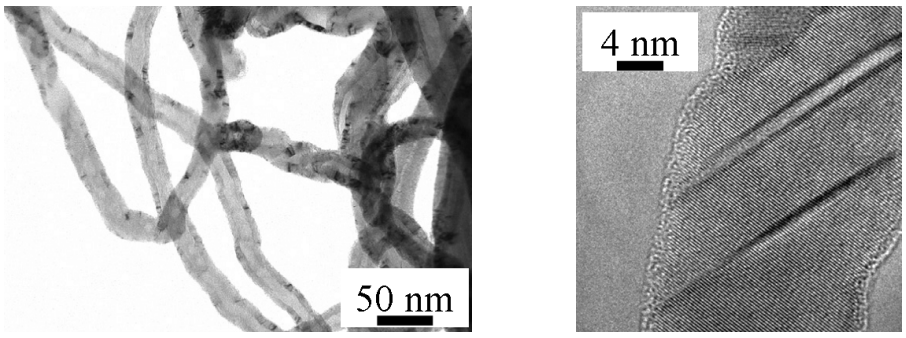


FIGURE 1.52 – Images MET des premiers nanofils de SiC obtenus par un mécanisme faisant réagir des nanotubes de carbone avec une source gazeuse de silicium. D'après [157].

- Avec l'essor de la maîtrise des mécanismes VS et VLS pour la croissance de nanofils de silicium, l'idée d'appliquer ces techniques à la recherche sur les nanofils SiC a permis d'obtenir des nanofils de SiC de meilleur qualité. Ces deux techniques peuvent être vues comme l'utilisation de sources gazeuses à la fois pour le précurseur du silicium et pour le précurseur du carbone ;
  - Par le mécanisme VS, où une source gazeuse se condense sous la forme de nanostructures 1D, il est possible d'obtenir soit des nano-objets pleins, soit des nano-objets creux en SiC. Le travail de l'équipe de L. Pei *et al.* sur l'élaboration de nanotubes de SiC doit être mis en avant ici : les atomes de silicium et de carbone sont apportés en phase gazeuse par la montée en température de poudres de carbure de silicium et de dioxyde de silicium jusqu'à une zone plus froide où les atomes se condensent sous la



(a) (b)

FIGURE 1.53 – (a) Image MET de nanotubes de SiC obtenus par réaction d'un gaz de SiO sur des nanotubes de carbone. (b) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par réaction d'un gaz de SiO sur des nanotubes de carbone pendant la même expérience. D'après [162].

forme de nanotubes [163, 164]. Jusqu'alors, cette équipe était la seule à avoir obtenu et maîtrisé l'élaboration de nanotubes de SiC (cf. figure 1.54),

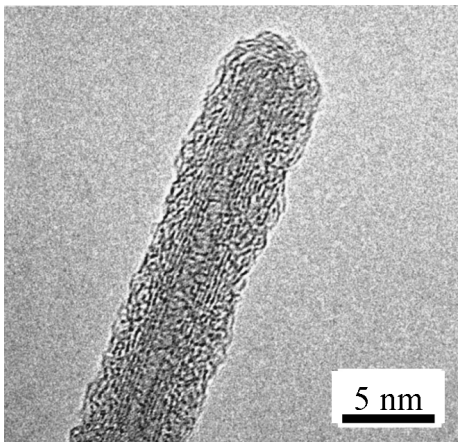
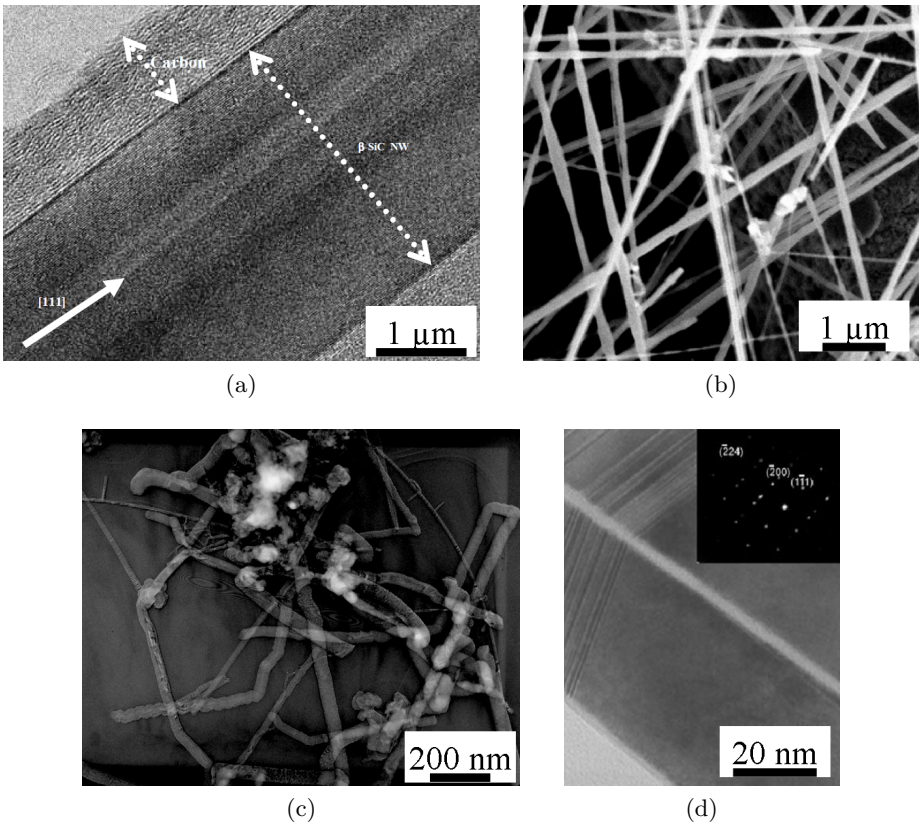


FIGURE 1.54 – Images MET d'un nanotube de SiC obtenus par un mécanisme VS où les atomes de silicium et de carbone sont apportés par la montée en phase gazeuse de poudres de SiC et de SiO_2 . D'après [163].

- Il est cependant possible d'obtenir des nanofils de SiC par le mécanisme VS, comme plusieurs articles l'ont démontré : les sources de silicium et de carbone peuvent être soit apportées par une même molécule, le TMS par exemple [83], soit par deux sources différentes : gaz C_3H_6 et poudre de SiO [165], poudre de silicium et polypropylène comme présenté sur la figure 1.55a ([166, 167]) ou encore poudre de SiO et carbone issu du creuset en graphite utilisé [168]. Les nanofils ainsi obtenus sont généralement longs (cf. figure 1.55b) mais de nombreux défauts cristallins sont présents dans le SiC comme on peut l'observer sur l'image MET de la figure 1.55d où une mâcle ainsi que des fautes d'empilements sont visibles. Ces défauts mènent généralement à des nanofils courbés comme il est possible de l'observer sur la figure 1.55c,
- Afin de maîtriser les dimensions et le positionnement des nanofils SiC, le mécanisme VLS a été appliqué à ces derniers. La difficulté ici repose d'abord sur la sélection du catalyseur liquide à haute température et pour autant ne perdant pas trop de matière au cours de la croissance. La seconde difficulté vient du fait qu'il est nécessaire d'incorporer autant d'atomes de Si que d'atomes de C dans le catalyseur, or la solubilité de ces deux espèces n'est généralement pas la même pour un matériau



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 1.55 – (a) Image MET d'un nanofil de SiC enrobé de carbone obtenu par mécanisme VS. D'après [166]. (b) Image MEB de nanofils de SiC obtenus par mécanisme VS D'après [168]. (c) Image MET de nanofils de SiC obtenus par mécanisme VS les défauts structuraux entrainent la formation de courbure dans les fils. D'après [169]. (d) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par mécanisme VS où on observe une macle et des fautes d'empilements, d'après [83].

donné. De même, les sources gazeuses ne sont pas aussi stables à hautes températures. Généralement, le catalyseur retenu est le nickel [170, 171], bien que d'autres matériaux ont été utilisés tels que le fer, la palladium ou le platine [172] ou encore le magnésium [173]. Les précurseurs des espèces Si et C sont très variés, cependant du fait de la haute température d'élaboration du SiC, ceux-ci se décomposent généralement en molécules simples dans la phase gazeuse [174] : [Si], [SiC], [SiC_2], [Si_2C], [C] ou encore les différents hydrures de silicium [SiH_x] et de carbone [C_xH_y]. Les nanofils de SiC ainsi obtenus arborent des morphologies variées, comme il est possible de l'observer sur la figure 1.56. La plupart des nanofils de SiC ont une morphologie qui révèle des problèmes de contrôle de la croissance : en effet, une variation du diamètre le long du nanofil est synonyme soit d'un changement de température, même très faible, en cours de croissance, soit d'une perte constante d'atomes du catalyseur entrainant la diminution du diamètre du nanofil, soit encore d'un incapacité à apporter à la croissance la stœchiométrie du SiC. Il résulte alors de nombreux défauts structuraux et principalement une grande densité de fautes d'empilements, comme on peut l'observer sur la figure 1.56e ;

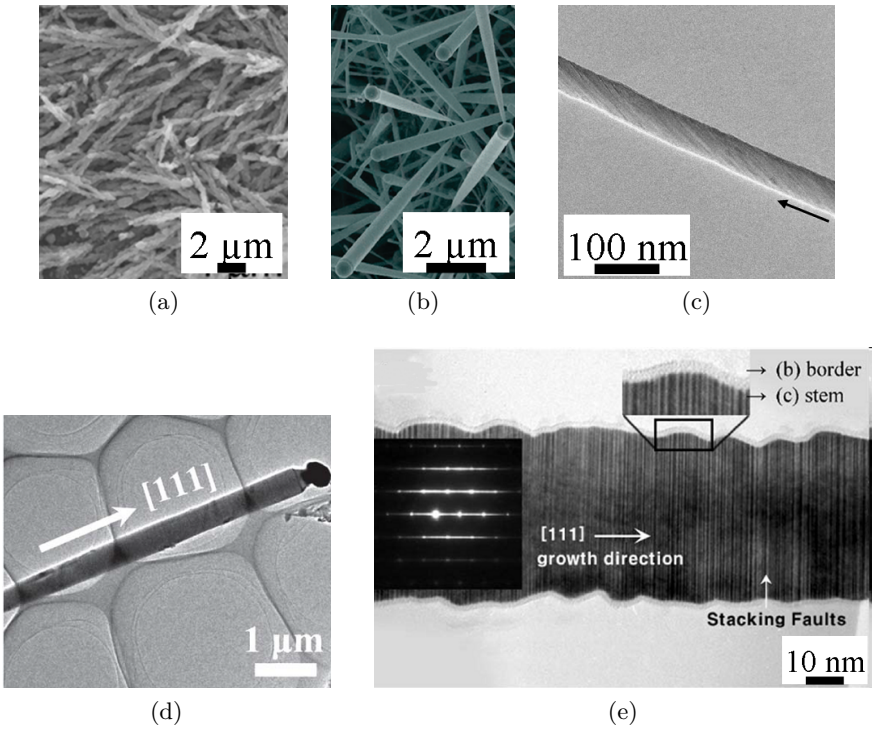


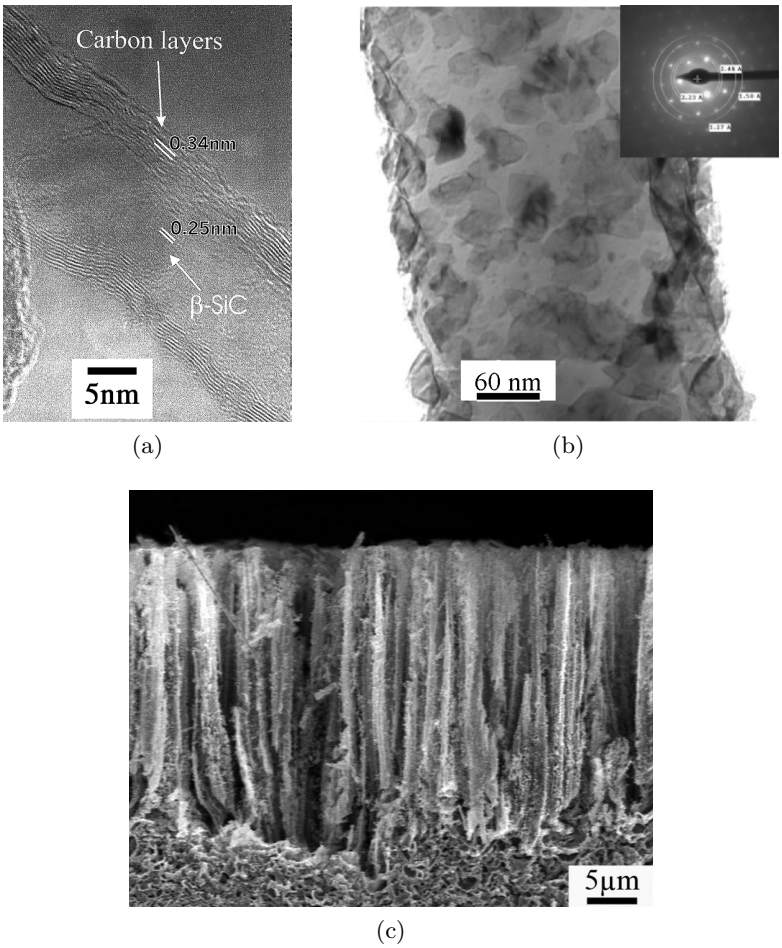
FIGURE 1.56 – (a) Image MEB de nanofils de SiC obtenus par mécanisme VLS à 900°C en utilisant du di-éthyl-méthyl-silane comme gaz précurseur du carbone et du silicium et du nickel comme catalyseur. D'après [170]. (b) Image MEB de nanofils de SiC obtenus par mécanisme VLS avec du polysilazane comme source des atomes de carbone et de silicium ainsi que du fer comme catalyseur. D'après [175]. (c) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par mécanisme VLS avec du chlorure de carbone comme source des atomes de carbone et un substrat en Si comme source de silicium ; le catalyseur utilisé est le nickel. D'après [171]. (d) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par mécanisme VLS utilisant du polyuresliazane comme source des atomes de Si et de C. D'après [176] (e) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par mécanisme VLS On observe de nombreuses fautes d'empilements le long de l'axe de croissance. D'après [177].

– La dernière voie d'élaboration qui sera présentée s'apparente au mécanisme VS sauf qu'ici, le silicium reste sous forme solide et les atomes de carbone sont apportés en

voie gazeuse : il s'agit de la carburation de nanofils de silicium. Cette technique est aussi appelée carbonisation de nanofils de silicium. Bien que la carburation du silicium pour l'épitaxie de SiC sur Si ait été beaucoup étudiée comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.4.5, l'application de cette technique aux nanofils a été très peu explorée. Pourtant cette technique possède des avantages intéressants : l'absence de catalyseur lors de la phase de carburation limite la contamination due à la haute température, la qualité cristalline des nanofils de silicium offre une bonne base de départ pour les nanofils de SiC et enfin le dopage est dans l'ensemble maîtrisé dans le cas des nanofils de silicium.

- La première équipe ayant publié sur le sujet est l'équipe de Y.F. Zhang *et al.* [178]. Tandis que leur but était avant tout de déposer des nanotubes de carbone sur des nanofils de silicium, des nanofils de SiC ont été élaborés, comme le montre l'image MET de la figure 1.57a. Bien qu'intéressant, ce résultat n'a pas été exploité outre mesure, puisque l'article en lui-même cherchait plus à démontrer la possibilité de déposer des nanotubes de carbone à la surface des nanofils de silicium ;
- En revanche, la figure 1.57b qui présente une image MET d'un nanofil de SiC obtenu par l'équipe de L. Tsakalakos *et al.* par la carburation de nanofils de silicium dans un bâti de croissance CVD sous flux de gaz carbonés tels que CH_4 ou C_3H_4 est plus intéressante. Même si ce résultat est une annexe d'un travail plus poussé sur la carburation des nanofils de molybdène [77], il reste le plus abouti : utilisant des nanofils de silicium obtenus *in-situ* par mécanisme VLS, la réaction de carburation est très proche de celles réalisées pour la croissance épitaxiale de SiC sur Si. Néanmoins la qualité cristalline des nanofils de SiC obtenus n'est pas excellente et les flancs des nanofils sont très abimés ;
- Enfin, Y. Yang *et al.* ont présenté en 2008 une autre expérience de carburation de nanofils de silicium. Partant de nanofils de silicium obtenus par gravure anisotropique d'un substrat de silicium, la carburation a été effectuée dans un bâti porté à 1350°C et un flux d'éthanol entraîné par de l'argon a servi de précurseur au carbone. Le résultat est présenté sous la forme d'une image MEB sur la figure 1.57c. Les nanofils de SiC ainsi obtenus sont amorphes et présentent une morphologie très poreuse.

Nous venons de présenter les différentes techniques d'élaboration de nanostructures 1D en SiC qui existent dans la littérature. Il ressort de cette étude que de la même manière qu'il est difficile d'obtenir des substrats en SiC d'excellente qualité, les nanostructures 1D en SiC souffrent d'une piètre qualité cristalline et ce quelle que soit la technique d'élaboration utilisée. Les considérations thermodynamiques et plus particulièrement le faible écart énergétique entre les deux types de tétraèdres présentés précédemment (cf. figure 1.3) expliquent en grande partie ces difficultés. Pourtant, les nanostructures 1D en SiC présentent d'un point de vue théorique des propriétés remarquables qui justifient le travail de recherche sur ces nano-objets.



(a) (b)

(c)

FIGURE 1.57 – (a) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par carburation d'un nanofil de silicium utilisant un bâti de dépôt de nanotubes de carbone. D'après [178]. (b) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par carburation d'un nanofil de Si à l'aide de C_3H_4. D'après [179]. (c) Image MEB de nanofils de SiC obtenus par carburation de nanofils de Si sous éthanol. D'après [180].

1.2.5.2 Applications des nano-objets 1D en SiC

Basés sur les propriétés exceptionnelles du SiC, les domaines d'applications des nanostructures 1D en SiC sont avant tout l'électronique de puissance, l'électronique en environnement hostile et enfin les biotechnologies. Dans le cadre de l'électronique de puissance, il faut distinguer les applications purement électroniques des applications de types MEMS ou NEMS :

- De la même manière que pour les nanofils de silicium, ce sont les nano-transistors à canal 1D en SiC qui ont tout d'abord été étudiés, d'un point de vue théorique [181, 182], puis expérimental [183, 184]. Une photo-diode à avalanche basée sur un nanofil de SiC gravé a aussi été démontré par R. Hong *et al.* [185] ;
- Les nanostructures 1D en SiC obtenus par la gravure d'une couche hétéroépitaxiée de SiC sur un substrat de silicium par exemple peuvent être utilisées pour fabriquer des résonateurs fonctionnant en environnement hostile et avec de fortes puissances [155, 156]. Il faut tout de même noter qu'aucun MEMS basé sur des nanostructures 1D en SiC n'est commercialisé mais de nombreuses possibilités dans ce domaine existent comme l'a démontré D.G. Senesky *et al.* [186]. D'ailleurs, le SiC comme matériau de base pour un capteur mécanique est déjà utilisé [187].

Pour les applications en biotechnologie, c'est bien sûr la biocompatibilité du SiC qui en fait un excellent candidat. Cependant comme cette biocompatibilité a été peu étudiée [188, 189], aucune application utilisant des nanostructures 1D n'a encore été démontrée.

Dans le domaine de l'énergie aussi, l'équipe de J.P. Alper a démontré l'utilité des nanofils de SiC par rapport aux nanofils de silicium en tant qu'électrode pour un micro-super-capaciteur [190] : en effet, les nanofils de Si s'oxydent lors des cycles, entrainant la dégradation des électrodes contrairement à celles faites en SiC.

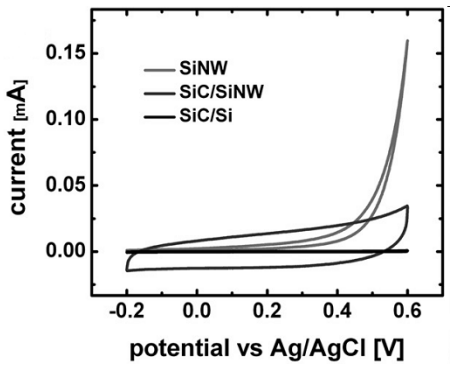


FIGURE 1.58 – Courbe Courant/potentiel pour un micro-super-capaciteur avec trois types d'électrodes différentes : nanofils de Si, nanofils de SiC et nanofils cœur-coquille Si-SiC. La montée brusque de la courbe pour l'électrode en nanofils de Si s'explique par l'oxydation du Si et donc la dégradation des performances de l'électrode. D'après [190].

Enfin, il est intéressant de noter le grand nombre relatif —pour le SiC— d'articles portant sur des simulations informatiques *ab-initio* montrant l'intérêt des nanotubes de SiC pour des domaines comme la détection de gaz [191–194] ou le stockage de l'hydrogène [195]. De plus le remplissage de nanotubes de SiC pourrait permettre de se servir du SiC comme coquille de protection pour des applications devant travailler en environnement hostile.

Il est certain que les recherches sur l'élaboration de nanostructures 1D en SiC n'a pas encore atteint la maturité suffisante pour voir apparaître de nombreuses applications viables. Cependant, pour nombres d'applications où le silicium se révèle inefficace, il est certain que

le SiC pourrait le remplacer avantageusement.

1.3 Conclusion

Ce premier chapitre portait sur l'état de l'art du carbure de silicium et des nanostructures à une dimension, il est donc possible de tirer un bilan des connaissances sur les deux sujets.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés physico-chimiques du SiC, qui en bien des points sont supérieures aux autres semi-conducteurs :

- Les propriétés thermiques du SiC, notamment la haute température d'utilisation et l'excellente conduction thermique du SiC qui est supérieure à celle du cuivre ;
- Les propriétés électroniques du SiC tels que le fort champ de claquage et la bonne vitesse de saturation des porteurs ;
- La résistance du SiC en environnement hostile : haute température, milieux acides et basiques, milieux oxydants ;
- Le SiC est le seul semi-conducteur à être à la fois biocompatible et hémocompatible ;
- Le polytypisme du SiC limite son élaboration sous une forme monocristalline et dépourvue de défauts. La forme cubique du SiC est la seule à avoir des propriétés isotropes et a une largeur de bande interdite plus faible que les autres polytypes.

Afin d'élaborer un matériau monocristallin en SiC, l'absence de phase liquide du SiC dans des conditions de pression acceptable limite la taille des monocristaux. C'est pour cela que l'épitaxie de SiC sur substrat de silicium a été largement étudiée. Cependant, la différence de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre Si et SiC limite la qualité cristalline des couches de SiC épitaxiées, excepté si une étape de carburation du substrat est effectuée avant l'épitaxie ;

Concernant les nanostructures à une dimension à base de semi-conducteur :

- C'est avant tout le fort rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume qui leur confère les propriétés le plus intéressantes ;
- L'élaboration de ces nano-objets peut être réalisée par approche descendante en utilisant les techniques classiques de la micro-électronique ;
- L'approche ascendante a été développée pour pallier les limites de l'approche descendante et consiste à ordonner un à un les atomes pour obtenir les nano-objets. La croissance par mécanisme VLS semble être la plus à même de se développer ;
- Les applications de ces nanostructures 1D ne sont pas encore toutes assurées, bien que les domaines de la nano-électronique et des nano-systèmes soient les plus prometteurs.

Les nanostructures 1D en SiC quant à elles sont obtenues en immense majorité dans le polytype 3C et les recherches sur le sujet sont moins développées que pour d'autres matériaux. Cependant, la fabrication de tels nano-objets par approche ascendante a largement été reportée et révèle une faible qualité cristalline.

À la lecture de ce bilan, il apparaît intéressant d'étudier l'élaboration de nano-objets à une dimension en SiC par la carburation de nanofils de Si et cela pour plusieurs raisons :

- Les propriétés physico-chimiques du SiC justifient que l'on s'intéresse à ce matériau ;
- Les nanostructures 1D en SiC actuelles ne sont pas de qualité cristalline suffisante pour envisager des applications directes ;
- La méthode que nous nous proposons d'utiliser ici n'a pas été beaucoup étudiée et des

avancées peuvent donc être faites ;
- La carburation du silicium pour l'épitaxie de SiC sur Si est bien documentée et offre une base de recherche solide ;
- Les méthodes d'élaboration des nanofils de silicium sont maintenant suffisamment matures pour servir de matériau de base pour la carburation.

Références bibliographiques

[1] E.G. Acheson. Brevet : Production of artificial crystalline carbonaceous materials, 1893.

[2] I.S. Leung, W. X. Guo, I. Friedman, and J. Gleason. Natural occurence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian. *Nature*, 346(6282) :352–354, 1990.

[3] I.S. Leung and R. Winston. Historical and New Perspective of Moissanite in the Canyon Diablo Meteorite. *AGU Fall Meeting Abstracts*, page A1008, 2004.

[4] K. Momma and F. Izumi. VESTA for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276, 2011.

[5] H. Baumhauer. Über die Kristalle des Carborundums. *Zeitschrift fuer Kristallographie und Mineralogie*, 55, 1915.

[6] N.W. Thibault. Morphological and structural crystallography and optical properties of silicon carbide (SiC). *The American Mineralogist*, 29, 1944.

[7] L.S. Ramsdell. Studies on silicon carbide. *American Mineralogist*, 32(1–2) :64–82, 1947.

[8] P.T.B. Shaffer. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Crystallographica Section B*, 25(3) :477–488, 1969.

[9] C.J. Schneer. Polymorphism in one dimension. *Acta Crystallographica*, 8(5) :279–285, 1955.

[10] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor-device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3) :1363–1398, 1994.

[11] F. Bechstedt, P. Kackell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmuller. Polytypism and properties of silicon carbide. *Physica Status Solidi b - Basic research*, 202(1) :35–62, 1997.

[12] L. Latu-Romain. *Croissance de monocristaux massifs de carbure de silicium cubique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.

[13] T. Kimoto, A. Itoh, and H. Matsunami. Step-controlled epitaxial growth of high-quality SiC layers. *Physica Status Solidi b - Basic solid state physics*, 202(1) :247–262, 1997.

[14] S.E. Saddow. *Silicon Carbide Biotechnology : A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications*. Elsevier Science, 2011.

[15] S.E. Saddow, C.L. Frewin, C. Coletti, N. Schettini, E. Weeber, A. Oliveros, and M. Jarosezski. Single-crystal silicon carbide : A biocompatible and hemocompatible semiconductor for advanced biomedical applications. In E.V. Monakhov, T. Hornos, and B.G. Svensson, editors, *Silicon carbide and related materials 2010*, volume 679–680 of *Materials Science Forum*, pages 824–830, 2011.

[16] C. Raynaud. Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC). *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2007.

[17] J. Camassel, S. Contreras, and J.S. Robert. Matériaux semi-conducteurs à grand gap : SiC. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 1998.

[18] F. Mercier. *Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.

[19] F. Nallet. SiC pour l'électronique de puissance du futur. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2002.

[20] D.M. Brown, E.T. Downey, M. Ghezzo, J.W. Kretchmer, R.J. Saia, Y.S. Liu, J.A. Edmond, G. Gati, J.M. Pimbley, and W.E. Schneider. Silicon carbide UV photodiodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 40(2) :32–333, 1993.

[21] J. Hu, X. Xin, X. Li, J.H. Zhao, B.L. VanMil, Kok-Ke Lew, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, and D.K. Gaskill. 4H–SiC Visible-Blind Single-Photon Avalanche Diode for Ultraviolet Detection at 280 and 350 nm. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 55(8) :1977–1983, 2008.

[22] X. Bai, X. Guo, D.C. McIntosh, Han-Din Liu, and J.C. Campbell. High Detection Sensitivity of Ultraviolet 4H–SiC Avalanche Photodiodes. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 43(12) :1159–1162, 2007.

[23] A. Agarwal, R. Singh, S.H. Ryu, J. Richmond, C. Capell, S. Schwab, B. Moore, and J. Palmour. 600 V, 1- 40 A, schottky diodes in SiC and their applications. Technical report, Cree inc., 2013.

[24] G. Ferro. *Croissance épitaxiale du carbure de silicium à basse température.* HDR, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.

[25] S.N. Mohammad and H. Morkoç. Progress and prospects of group–III nitride semiconductors. *Progress in Quantum Electronics*, 20(5–6) :361–525, 1996.

[26] H.E. Nilsson and M. Hjelm. Monte Carlo simulation of electron transport in 2H–SiC using a three valley analytical conduction band model. *Journal of Applied Physics*, 86(11) :6230–6233, 1999.

[27] H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer, and F. Benesovsky. Das Dreistoffsystem : Molybdän—Silizium—Kohlenstoff. *Monatschefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 85 :255–272, 1954.

[28] R. Olesinski and G. Abbaschian. The C–Si (Carbon-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5 :486–489, 1984.

[29] D. Chaussende, P.J. Wellmann, and M. Pons. Status of SiC bulk growth processes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40 :6150–6158, 2007.

[30] Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov. *Handbook on Electrotechnical Materials : Semiconductor Compounds A^{IV} B^{IV}*, volume 3. Energomashizdat, 1988.

[31] W.F. Knippenberg and G. Verspui. Crystal growth of silicon carbide (III). *Philips Technical Review*, 29(8–9), 1968.

[32] J. A. Powell and H.A. Will. Low-Temperature Solid-State Phase Transformations in 2H Silicon Carbide. *Journal of Applied Physics*, 43(4) :1400–1408, 1972.

[33] Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, M.A. Chernov, and V.A. Taranets. Investigation of phase transformations and polytype stability of β–SiC. *Physica Status Solidi a*, 43(1) :363–369, 1977.

[34] W.S. Yoo and H. Matsunami. Polytype-controlled single-crystal growth of silicon carbide using 3C $\rightarrow$ 6H solid-state phase transformation. *Journal of Applied Physics*, 70(11) :7124–7131, 1991.

[35] A. Zywietz, K. Karch, and F. Bechstedt. Influence of polytypism on thermal properties of silicon carbide. *Physical Review B*, 54 :1791–1798, 1996.

[36] A. Fissel. Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes. *Journal of Crystal Growth*, 212 :438–450, 2000.

[37] V. Heine, C. Cheng, and R.J. Needs. The preference of silicon carbide for growth in the metastable cubic form. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10) :2630–2633, 1991.

[38] J.A. Lely. Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbid und Beherrschung von Art und Menge der Eingebauten Verunreingungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 32 :229–236, 1955.

[39] J.A. Lely. Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals, 1958.

[40] Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 43 :209–212, 1978.

[41] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kölbl, P.J. Wellmann, and A. Winnacker. Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process. *Materials Science and Engineering B*, 61–62(0) :48–53, 1999.

[42] R.I. Scace and G.A. Slack. Solubility of carbon in silicon and germanium. *The Journal of Chemical Physics*, 30 :1551–1555, 1959.

[43] D.H. Hofmann and M.H. Muller. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals. *Materials Science and Engineering B*, 61–62(0) :29–39, 1999.

[44] M. Soueidan and G. Ferro. A vapor-liquid-solid mechanism for growing 3C–SiC single-domain layers on 6H-SiC(0001). *Advanced Functional Materials*, 16(7) :975–979, 2006.

[45] H. Matsunami and T. Kimoto. Step-controlled epitaxial growth of SiC : High quality homoepitaxy. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 20(3) :125–166, 1997.

[46] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A.S. Bakin, I.G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, and E. Janzen. High temperature chemical vapor deposition of SiC. *Applied Physics Letters*, 69(10) :1456–1458, 1996.

[47] O. Kordina, C. Hallin, A. Henry, J. P. Bergman, I. Ivanov, A. Ellison, N. T. Son, and E. Janzén. Growth of SiC by "Hot-Wall" CVD and HTCVD. *Physica Status Solidi b*, 202(1) :321–334, 1997.

[48] J. Meziere, M. Ucar, E. Blanquet, M. Pons, P. Ferret, and L. Di Cioccio. Modeling and simulation of SiC CVD in the horizontal hot-wall reactor concept. *Journal of Crystal Growth*, 267 :436–451, 2004.

[49] Alain Galerie. *Vapor surface treatments*. ISTE Ltd ; John Wiley & Sons, Inc, 2010.

[50] R.S. Kern, K. Jarrendahl, S. Tanaka, and R.F. Davis. Homoepitaxial SiC growth by molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi b - Basic research*, 202(1) :379–404, 1997.

[51] H. Strite and H. Morkoç. GAN, AIN, and InN - A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4) :1237–1266, 1992.

[52] S. Bagci, S. Duman, H.M. Tutuncu, and G.P. Srivastava. Ab initio calculations of phonon dispersion relations for bulk and surface of cubic InN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2) :444–450, 2009.

[53] H. Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Wiley, 2009.

[54] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics*, 56(2) :314–320, 1984.

[55] G.A. Slack and S.F. Bartram. Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :89–98, 1975.

[56] S. Nishino, J.A. Powell, and H.A. Will. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 42(5), 1983.

[57] J. Graul and E. Wagner. Growth mechanism of polycrystalline β–SiC layers on silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 21(2) :67–69, 1972.

[58] C.J. Mogab and H.J. Leamy. Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C_2H_2. *Journal of Applied Physics*, 45(3) :1075–1084, 1974.

[59] A.J. Steckl and J.P. Li. Epitaxial growth of β–SiC on Si by RTCVD with C_3H_8 and SiH_4. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39(1) :64–74, 1992.

[60] J.P. Li and A.J. Steckl. Nucleation and void formation mechanisms in SiC thin film growth on Si by carbonization. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(2) :634–641, 1995.

[61] V. Cimalla, T. Wohner, and J. Pezoldt. The diffusion coefficient of silicon in thin SiC layers as a criterion for the quality of the grown layers. In C.H. Carter, R.P. Devaty, and G.S. Rohrer, editors, *Silicon carbide and related materials - 1999 pts, 1 & 2*, volume 338-3 of *Materials Science Forum*, pages 321–324, 2000.

[62] R.N. Ghoshtagore and R.L. Coble. Self-diffusion in silicon carbide. *Physical Review*, 143 :623–626, 1966.

[63] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, F. Cauwet, J. Bouix, P. Durupt, J. Olivier, and R. Bisaro. Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si(100) by reactive chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 278 :22–27, 1996.

[64] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, V. Thevenot, M.D. Tran, F. Cauwet, and J. Bouix. Atomic force microscopy growth modeling of SiC buffer layers on Si(100) and quality optimization. *Journal of Applied Physics*, 80 :4691–4702, 1996.

[65] P. Costa. Nanomatériaux : Propriétés et applications. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2001.

[66] P. Costa. Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2006.

[67] P. Costa. Nanomatériaux : Structure et élaboration. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2001.

[68] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 1991.

[69] M. Endo, S. Iijima, and M.S. Dresselhaus. *Carbon nanotubes*. Pergamon Press, 1997.

[70] Z.G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, and Y. Gogotsi. Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC. *Carbon*, 46 :841–849, 2008.

[71] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima. Heterostrucutres of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. *Science*, 285 :1719–1722, 1999.

[72] M.H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 9(11) :3844–3847, 2009.

[73] G.K. Mor, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, K. Shankar, and C.A. Grimes. Vertically oriented Ti-Fe-O nanotube array films : Toward a useful material architecture for solar spectrum water photoelectrolysis. *Nano Letters*, 7(8) :2356–2364, 2007.

[74] X. Feng, T. J. LaTempa, J.I. Basham, G.K. Mor, O.K. Varghese, and C.A. Grimes. Ta_3N_5 nanotube arrays for visible light water photoelectrolysis. *Nano Letters*, 10(3) :948–952, 2010.

[75] M. Hu, R. Yu, J.L. MacManus-Driscoll, and A.P. Robinson. Large-area silica nanotubes with controllable geometry on silicon substrates. *Applied Surface Science*, 255(6) :3563–3566, 2009.

[76] D.J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of physics-condensed matter*, 13(25) :R433–R460, 2001.

[77] L. Tsakalakos, M. Rahmane, M. Larsen, Y. Gao, L. Denault, P. Wilson, and J. Balch. Mo_2C nanowires and nanoribbons on Si by two-step vapor-phase growth. *Journal of Applied Physics*, 98(044317), 2005.

[78] J.C. Johnson, H.J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P.D. Yang, and R.J. Saykally. Single gallium nitride nanowire lasers. *Nature Materials*, 1(2) :106–110, 2002.

[79] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, 13(2) :113–116, 2001.

[80] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stenstrom, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, and L.R. Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nature Materials*, 3(10) :677–681, 2004.

[81] R.E. Algra, M.A. Verheijen, M.T. Borgstrom, L.F. Feiner, G. Immink, W.J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E.P.A.M. Bakkers. Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *Nature*, 456(7220) :369–372, 2008.

[82] A. Potié, T. Baron, L. Latu-Romain, G. Rosaz, B. Salem, L. Montes, P. Gentile, J. Kreisel, and H. Roussel. Controlled growth of SiGe nanowires by addition of HCl in the gas phase. *Journal of Applied Physics*, 110(2), 2011.

[83] H.J. Choi, H.K. Seong, J.C. Lee, and Y.M. Sung. Growth and modulation of silicon carbide nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 268 :472–478, 2004.

[84] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.L. Wang, and C.M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420(6911) :57–61, 2002.

[85] H.F. Zhang, C.M. Wang, and L.S. Wang. Helical crystalline SiC/SiO_2 core-shell nanowires. *Nano Letters*, 2(2) :941–944, 2002.

[86] R.S. Wagner and W.C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5), 1964.

[87] Y. Wu and P. Yang. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :3165–3166, 2001.

[88] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Letters*, 5(5) :931–935, 2005.

[89] V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, and U. Gösele. Silicon nanowires : A review on aspects of their growth and their electrical properties. *Advanced Materials*, 21 :2681–2702, 2009.

[90] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, and P. Yang. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration. *Nano Letters*, 5(3) :457–460, 2005.

[91] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C.M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today*, 9(10) :18–27, 2006.

[92] J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 6(5) :973–977, 2006.

[93] J.G. Wen, J.Y. Lao, D.Z. Wang, T.M. Kyaw, Y.L. Foo, and Z.F. Ren. Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons. *Chemical Physics Letters*, 372 :717–722, 2003.

[94] S. Kaciulis, L. Pandolfi, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, S. Kandasamy, M. Shafiei, and W. Wlodarski. Nanowires of metal oxides for gas sensing applications. *Surface and Interface Analysis*, 40(3–4) :575–578, 2007.

[95] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, and J.A. van Bokhoven. The effect of gold particle size on AuAu bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 240(2) :222–234, 2006.

[96] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L.H. Allen. Size-dependent melting properties of small tin particles : Nanocalorimetric measurements. *Physical Review Letters*, 77 :99–102, 1996.

[97] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*, 51(19) :5743–5774, 2003.

[98] S. Yoshida. *Properties of silicon carbide*. G.L. Harris, 1995.

[99] N.T. Son, O. Kordina, A.O. Konstantinov, W.M. Chen, E. Sörman, B. Monemar, and E. Janzén. Electron effective masses and mobilities in high-purity 6H–SiC chemical vapor deposition layers. *Applied Physics Letters*, 65(25) :3209–3211, 1994.

[100] N.T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, A.O. Konstantinov, B. Monemar, E. Janzén, D.M. Hofman, D. Volm, M. Drechsler, and B.K. Meyer. Electron effective masses in 4H–SiC. *Applied Physics Letters*, 66(9) :1074–1076, 1995.

[101] R. Kaplan, R.J. Wagner, H.J. Kim, and R.F. Davis. Electron cyclotron resonance in cubic SiC. *Solid State Communications*, 55(1) :67–69, 1985.

[102] Site internet de l'Ioffe Physico-Technical Institute. New semiconductor materials. characteristics and properties, 2013.

[103] R. Sauer, N. Teofilov, and K. Thonke. Exciton condensation in diamond. *Diamond & Related Materials*, 13(4—8) :691–699, 2004.

[104] X.L. Wu, J.Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G.G. Siu, and Paul K. Chu. Experimental Evidence for the Quantum Confinement Effect in 3C–SiC Nanocrystallites. *Physical Review Letters*, 94 :026102, 2005.

[105] A.D. Yoffe. Semiconductor quantum dots and related systems : electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Advances in physics*, 50(1) :1–208, 2001.

[106] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Method for tight-binding parametrization : Application to silicon nanostructures. *Physical Review B*, 62(8) :5109–5116, 2000.

[107] G.N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, V.C. Moore, R. H. Hauge, and R.E. Smalley. Stability of high-density one-dimensional excitons in carbon nanotubes under high laser excitation. *Physical Review Letters*, 94 :097401, 2005.

[108] C. Fang, H. Föll, and J. Carstensen. Long germanium nanowires prepared by electrochemical etching. *Nano Letters*, 6(7) :1578–1580, 2006.

[109] K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N.B. Wong, R. Zhang, and S.T. Lee. Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching. *Applied Physics Letters*, 90(16), 2007.

[110] J. H. Choi, L. Latu-Romain, E. Bano, F. Dhalluin, T. Chevolleau, and T. Baron. Fabrication of SiC nanopillars by inductively coupled SF_6/O_2 plasma etching. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(23), 2012.

[111] A. Colli, A. Fasoli, S. Pisana, Y. Fu, P. Beecher, W.I. Milne, and A.C. Ferrari. Nanowire lithography on silicon. *Nano Letters*, 8(5) :1358–1362, 2008.

[112] Y. Sun, D.Y. Khang, F. Hua, K. Hurley, R.G. Nuzzo, and J.A. Rogers. Photolithographic route to the fabrication of micro/nanowires of III–V semiconductors. *Advanced Functional Materials*, 15(1) :30–40, 2005.

[113] W. Zhou, G. Min, Z. Song, J. Zhang, Y. Liu, and J. Zhang. Enhanced efficiency of light emitting diodes with a nano-patterned gallium nitride surface realized by soft UV nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 21(20), 2010.

[114] H. Gao, C. Mu, F. Wang, D.S. Xu, K. Wu, Y.C. Xie, S. Liu, E.G. Wang, J. Xu, and D.P. Yu. Field emission of large-area and graphitized carbon nanotube array on anodic aluminum oxide template. *Journal of Applied Physics*, 93(9) :5602–5605, 2003.

[115] O.G. Schmidt and K. Eberl. Nanotechnology - Thin solid films roll up into nanotubes. *Nature*, 410(6825) :168, 2001.

[116] A. Umar, S.H. Kim, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, and Y.B. Hahn. Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor–solid growth mechanism : Structural and optical properties. *Journal of Crystal Growth*, 282(1–2) :131–136, 2005.

[117] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, and H.M. Cheng. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6) :2082–2083, 2009.

[118] R.Q. Zhang, Y. Lifshitz, and S.T. Lee. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires. *Advanced Materials*, 15(7–8) :635–640, 2003.

[119] S. Budak, G. Miao, and A. Gupta. Growth of SrO_2 coated single crystalline SnO_2 tin oxide nanowires. In *Southeastcon, 2009. IEEE*, pages 225–229, 2009.

[120] D.H. Wang, D. Xu, Q. Wang, Y.J. Hao, G.Q. Jin, X.Y. Guo, and K.N. Tu. Periodically twinned SiC nanowires. *Nanotechnology*, 19(215602), 2008.

[121] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, and A. Romano-Rodriguez. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress in Materials Science*, 55(6) :563–627, 2010.

[122] S.A. Fortuna and X. Li. Metal-catalyzed semiconductor nanowires : a review on the control of growth directions. *Semiconductor Science and Technology*, 25(024005), 2010.

[123] M.I. Den Hertog. *Caractérisation de nanofils de silicium par microscopie électronique en transmission*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, May 2009.

[124] I.R. Musin and M.A. Filler. Chemical control of semiconductor nanowire kinking and superstructure. *Nano Letters*, 12(7) :3363–3368, 2012.

[125] P. Bernier and S. Lefrant. *Le carbone dans tous ces états*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.

[126] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Goesele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Nanotechnology*, 1(3) :186–189, 2006.

[127] J. Qiu, Q. Li, Z. Wang, Y. Sun, and H. Zhang. CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide. *Carbon*, 44(12) :2565–2568, 2006.

[128] F. Wang, V.L. Wayman, R.A. Loomis, and W.E. Buhro. Solution-liquid-solid growth of semiconductor quantum-wire films. *ACS Nano*, 5(6) :5188–5194, 2011.

[129] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, and A. Govindaraj. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry*, 31 :5–147, 2003.

[130] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, F.L. Deepak, N.A. Gunari, and M. Nath. Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires. *Applied Physics Letters*, 78(13) :1853–1855, 2001.

[131] H.Q. Cao, Y. Xu, J.M. Hong, H.B. Liu, G. Yin, B.L. Li, C.Y. Tie, and Z. Xu. Sol-gel template synthesis of an array of single crystal CdS nanowires on a porous alumina template. *Advanced Materials*, 13(18) :1393–1394, 2001.

[132] G. Rosaz. *Intégration 3D de nanofils Si et SiGe pour la réalisation de transistors verticaux à canal nanofil*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.

[133] R. Xie, C. Zhang, M. H. van der Veen, K. Arstila, T. Hantschel, B. Chen, G. Zhong, and J. Robertson. Carbon nanotube growth for through silicon via application. *Nanotechnology*, 24(12), 2013.

[134] M.S. Islam, S. Sharma, T.I. Kamins, and R.S. Williams. Ultrahigh-density silicon nanobridges formed between two vertical silicon surfaces. *Nanotechnology*, 15(5) :L5–L8, 2004.

[135] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung, and C.M. Lieber. Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology. *Nature*, 394(6688) :52–55, 1998.

[136] J.H. Hafner, C.L. Cheung, A.T. Woolley, and C.M. Lieber. Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 77(1) :73–110, 2001.

[137] X. Wang, M. Zhao, F. Liu, J. Jia, X. Li, and L. Cao. C_2H_2 gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 39(3) :2883–2887, 2013.

[138] A. Kolmakov, Y.X. Zhang, G.S. Cheng, and M. Moskovits. Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials*, 15(12) :997+, 2003.

[139] D.H. Zhang, Z.Q. Liu, C. Li, T. Tang, X.L. Liu, S. Han, B. Lei, and C.W. Zhou. Detection of NO_2 down to ppb levels using individual and multiple In_2O_3 nanowire devices. *Nano Letters*, 4(10) :1919–1924, 2004.

[140] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*, 84(18) :3654–3656, 2004.

[141] Y. Paska and H. Haick. Interactive Effect of Hysteresis and Surface Chemistry on Gated Silicon Nanowire Gas Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(5) :2604–2617, 2012.

[142] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z.L. Wang. Flexible piezotronic strain sensor. *Nano Letters*, 8(9) :3035–3040, 2008.

[143] Y. Cui, Q.Q. Wei, H.K. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533) :1289–1292, 2001.

[144] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T.I. Kamins, K. Nauka, and R.S. Williams. Sequence-specific label-free DNA sensors based on silicon nanowires. *Nano Letters*, 4(2) :245–247, 2004.

[145] F. Patolsky, G.F. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X.W. Zhuang, and C.M. Lieber. Electrical detection of single viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(39) :14017–14022, 2004.

[146] F. Patolsky, B.P. Timko, G. Yu, Y. Fang, A.B. Greytak, G. Zheng, and C.M. Lieber. Detection, stimulation, and inhibition of neuronal signals with high-density nanowire transistor arrays. *Science*, 313(5790) :1100–1104, 2006.

[147] L. Xu, Z. Jiang, Q. Qing, L. Mai, Q. Zhang, and C.M. Lieber. Design and synthesis of diverse functional kinked nanowire structures for nanoelectronic bioprobes. *Nano Letters*, 13(2) :746–751, 2013.

[148] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 9(6) :674–679, 2005.

[149] B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C.M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449(7164) :885–U8, 2007.

[150] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand. Silicon nanowire solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(23), 2007.

[151] E.C. Garnett and P. Yang. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29) :9224+, 2008.

[152] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 163(2) :1003–1039, 2007.

[153] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3(1) :31–35, 2008.

[154] X. H. Liu, F. Fan, H. Yang, S. Zhang, J.Y. Huang, and T. Zhu. Self-limiting lithiation in silicon nanowires. *ACS Nano*, 7(2) :1495–1503, 2013.

[155] V. Cimalla, F. Niebelschütz, K. Tonisch, C. Foerster, K. Brueckner, I. Cimalla, T. Friedrich, J. Pezoldt, R. Stephan, M. Hein, and O. Ambacher. Nanoelectromechanical devices for sensing applications. *Sensors and Actuators B*, 126(126) :24–34, 2007.

[156] M. Hassan. Pt/3C–SiC electrothermal cantilever for MEMS-based mixers. *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 17(3) :425–428, 2011.

[157] H. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, S. Fan, and C.M. Lieber. Synthesis and characterization of carbide nanorods. *Nature*, 375 :769–772, 1995.

[158] Y.H. Mo, Md. Shajahan, K.S. Lee, K.C. Kim, O.H. Cha, E.K. Suh, and K.S. Nahm. Growth and characterization of SiC micro-crystals on Si(100) substrate by the chemical vapor deposition method. *Diamond & Related Materials*, 11 :1703–1708, 2002.

[159] Z. Pan, H.L. Lai, Frederick C.K. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. Wang, C.S. Lee, N.B. Wong, S.T. Lee, and S. Xie. Oriented silicon carbide nanowires : Synthesis and field emission properties. *Advanced Materials*, 12(16), August 2000.

[160] X.H. Sun, C.P. Li, W.K. Wong, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, and B.K. Teo. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :14464–14471, 2002.

[161] N. Keller, C. Pham-Huu, G. Ehret, V. Keller, and M.J. Ledoux. Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes. *Carbon*, 41 :2131–2139, 2003.

[162] K.L. Wallis, J.K. Patyk, and T.W. Zerda. Reaction kinetics of nanostructured silicon carbide. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(325216), 2008.

[163] L.Z. Pei, Y.H. Tang, Y.W. Chen, C. Guo, X.X. Li, Y. Yuan, and Y. Zhang. Preparation of silicon carbide nanotubes by hydrothermal method. *Journal of Applied Physics*, 99(114306), 2006.

[164] L.Z. Pei, Y.H. Tang, X.Q. Zhao, Y.W. Chen, and C. Guo. Formation mechanism of silicon carbide nanotubes with special morphology. *Journal of Applied Physics*, 100(046105), 2006.

[165] Z.J. Li, H.J. Li, X.L. Chen, A.L. Meng, K.Z. Li, Y.P. Xu, and L. Dai. Large-scale synthesis of crystalline β-SiC nanowires. *Applied Physics A*, 76 :637–640, 2003.

[166] M. Bechelany, D. Cornu, F. Chassagneux, S. Bernard, and P. Miele. Chemical surface transformation of SiC-based nanocables. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(2) :638–642, 2006. 4th International Conference on New Research Trends in Materials Science (ARM-4), Constantsa, ROMANIA, SEP 04-06, 2005.

[167] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, and P. Miele. A Raman spectroscopy study of individual SiC nanowires. *Advanced Functional Materials*, 17 :939–943, 2007.

[168] H. Zhao, L. Shi, Z. Li, and C. Tang. Silicon carbide nanowires synthesized with phenolic resin and silicon powders. *Physica E*, 41 :753–756, 2009.

[169] W. Yang, H. Araki, S. Thaveethavorn, H. Suzuki, and T. Noda. In situ synthesis and characterization of pure SiC nanowires on silicon wafer. *Applied Surface Science*, 241 :236–240, 2005.

[170] J.S. Hyun, S.H. Nam, B.C. Kang, and J.H. Boo. Growth of 3C–SiC nanowires on nickel coated Si(100) substrate using dichloromethylvinylsilane and diethylmethylsilane by MOCVD method. *Physica Status Solidi c*, 6(4) :810–812, 2009.

[171] G. Attolini, F. Rossi, F. Fabbri, M. Bosi, B.E. Watts, and G. Salviati. A new growth method for the synthesis of 3C–SiC nanowires. *Materials Letters*, 63 :2581–2583, 2009.

[172] S.G. Sundaresan, A.V. Davydov, M.D. Vaudin, I. Levin, J.E. Maslar, Y.L. Tian, and M.V. Rao. Growth of silicon carbide nanowires by a Microwave Heating-Assisted Physical Vapor Transport process using group VIII metal catalysts. *Chemical Materials*, 19 :5531–5537, 2007.

[173] G. Xi, Y. Liu, X. Liu, X. Wang, and Y. Qian. Mg-catalyzed autoclave synthesis of aligned silicon carbide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 :14172–14178, 2006.

[174] D. Chaussende, E. Blanquet, F. Baillet, M. Ucar, and G. Chichignoud. Thermodynamic aspects of the growth of SiC single crystals using the CF-PVT process. *Chemical Vapor Deposition*, 12 :541–548, 2006.

[175] H. Wang, Z. Xie, W. Yang, J. Fang, and L. An. Morphology control in the vapor-liquid-solid growth of SiC nanowires. *Crystal Growth & Design*, 8(11) :3893–3896, 2008.

[176] W. Feng, J. Ma, and W. Yang. Precise control on the growth of SiC nanowires. *CrystEngComm*, 14(4) :1210–1212, 2012.

[177] B.C. Kang, S.B. Lee, and J.H. Boo. Growth of β–SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst. *Thin Solid Films*, 464 :215–219, 2004. 7th International Symposium On Atomically Controlled Surfaces, Interfaces And Nanostructures, Nara, Japan, Nov 16-20, 2003.

[178] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, Y. Zhang, C.S. Lee, I. Bello, and S.T. Lee. Deposition of carbon nanotubes on Si nanowires by chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 330 :48–52, 2000.

[179] L. Tsakalakos, J. Fronheiser, L. Rowland, M. Rahmane, M. Larsen, and Y. Gao. SiC nanowires by silicon carburization. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2007.

[180] Y. Yang, G. Meng, X. Liu, L. Zhang, Z. Hu, C. He, and Y. Hu. Aligned SiC porous nanowire arrays with excellent field emission properties converted from Si nanowires on silicon wafer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(51) :20126–20130, 2008.

[181] W.M. Zhou, F. Fang, Z.Y. Hou, L.J. Yan, and Y.F. Zhang. Field-Effect Transistor Based on β–SiC. *IEEE Electron Device Letters*, 27(6), 2006.

[182] C.O. Jang, T.H. Kim, S.Y. Lee, D.J. Kim, and S.K. Lee. Low-resistance ohmic contacts to SiC nanowires and their applications to field-effect transistors. *Nanotechnology*, 19(345203), 2008.

[183] H.K. Seong, S.Y. Lee, H.J. Choi, T.H. Kim, N.K. Cho, K.S. Nahm, and S.K. Lee. Fabrication and electrical transport properties of CVD grown silicon carbide nanowires (SiC NWs) for field effect transistor. In R.P. Devaty, editor, *Silicon Carbide and Related Materials 2005, Pts 1 and 2*, volume 527–529 of *Materials science forum*, pages 771–774, 2006. International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2005), Pittsburgh, PA, SEP 18-23, 2005.

[184] K. Rogdakis, S.Y. Lee, M. Bescond, S.K. Lee, E. Bano, and K. Zekentes. 3C-silicon carbide nanowire FET : An experimental and theoretical approach. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 55(8) :1970–1976, 2008.

[185] R. Hong, Y. Zhou, K.L. Wang, and Z. Wu. 4H–SiC nano-pillar avalanche photodiode with illumination-dependent characteristics. *IEEE Photonics Technology Letters*, 23(12) :816–818, 2011.

[186] D.G. Senesky, B. Jamshidi, K.B. Cheng, and A.P. Pisano. Harsh environment silicon carbide sensors for health and performance monitoring of aerospace systems : A review. *IEEE Sensors Journal*, 9(11) :1472–1478, 2009.

[187] W. Kang and M. Taher A Saif. A novel SiC MEMS apparatus for in situ uniaxial testing of micro/nanomaterials at high temperature. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21(10), 2011. 10th International Workshop On Micro And Nanotechnology For Power Generation And Energy Conversion Applications (powermems), Leuven, Belgium, Nov 30-dec 03, 2010.

[188] S. Santavirta, M. Takagi, L. Nordsletten, A. Anttila, R. Lappalainen, and Y.T. Konttinen. Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro - A promising new ceramic THR implant coating material. *Archives of orthopaedic and trauma surgery*, 118(1–2) :89–91, 1998.

[189] C. Coletti. *Silicon carbide biocompatibility, surface control, and electronic cellular interaction for biosensing applications*. PhD thesis, University of South Florida, 2007.

[190] J.P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, and R. Maboudian. Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor. *Applied Physics Letters*, 100(16), 2012.

[191] B. Xiao, J.X. Zhao, Y.H. Ding, and C.C. Sun. Theoretical studies of chemisorption of NO_2 molecules on SiC nanotube. *Surface Science*, 604(21–22) :1882–1888, 2010.

[192] T.A. Hilder, R. Yang, D. Gordon, A.P. Rendell, and S.H. Chung. Silicon Carbide Nanotube as a Chloride-Selective Channel. *Journal of physical chemistry C*, 116(7) :4465–4470, 2012.

[193] J.X. Zhao and Y.H. Ding. Can silicon carbide nanotubes sense carbon dioxide ? *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4) :1099–1105, 2009.

[194] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, and J. Samios. SiC nanotubes : A novel material for hydrogen storage. *Nano Letters*, 6(8) :1581–1583, 2006.

[195] S. Banerjee, S. Nigam, C.G.S. Pillai, and C. Majumder. Hydrogen storage on Ti decorated SiC nanostructures : A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4) :3733–3740, 2012. International Conference On Renewable Energy (icre), Jaipur, India, Jan 17-21, 2011.

1

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1 Nanofils de silicium utilisés pour la carburation 86
2.1.1 Croissance par mécanisme VLS 86
2.1.2 Élaboration par gravure plasma 89
2.1.3 Comparaison qualitative des deux types de nanofils de silicium . . . 95
2.2 Présentation du bâti de carburation 96
2.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques 100
2.3.1 Spectroscopie Raman 101
2.3.2 Microscopie électronique à balayage 110
2.3.3 Microscope double colonne FIB/SEM 110
2.3.4 Diffractométrie des rayons X 124
2.3.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X 125
2.3.6 Microscopie électronique en transmission 125
2.4 Conclusion 126
Références bibliographiques 128

Nous aborderons dans ce chapitre les techniques expérimentales mises en œuvre pour élaborer et caractériser les nanostructures 1D à base de SiC. Tout d'abord, nous exposerons et comparerons les deux types de nanofils de silicium qui ont été utilisés comme base pour la carburation ; ceux-ci sont élaborés soit par mécanisme VLS soit par gravure d'un substrat de silicium. Dans un deuxième temps nous présenterons le bâti qui a servi aux expériences de carburation, et notamment les paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la carburation. La dernière partie portera enfin sur les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pour analyser les résultats des expériences de carburation. Nous détaillerons la spectroscopie Raman et le microscope double colonne FIB/SEM (Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscope) puis nous présenterons brièvement la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffractométrie des rayons X, la spectroscopie photoélectronique à rayons X et la microscopie électronique en transmission (MET).

2.1 Nanofils de silicium utilisés pour la carburation

Une part importante des activités de recherche de l'équipe « nanomatériaux et intégration » du LTM porte sur l'élaboration de nanofils de Si et de SiGe pour pour l'intégration 3D. Dans ce cadre, plusieurs thèses ont déjà été réalisées sur la croissance de nanofils par mécanisme VLS et l'utilisation de ces nanofils pour l'intégration 3D [1]. Récemment, une activité de recherche sur l'élaboration de nanofils Si et SiGe par approche descendante a permis de diversifier les sources de nanofils. Ce sont ces deux approches qui seront développées ici.

2.1.1 Croissance par mécanisme VLS

Une partie des nanofils de silicium utilisés pour cette étude a été élaborée par mécanisme VLS dans le bâti de dépôt en phase vapeur à pression réduite (Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition, RPCVD) commun à l'équipe « nanomatériaux et intégration » du LTM et à l'équipe Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structures (SiNaPS) du CEA/INAC. Ce bâti de croissance de type EasyTube™ 3000, dont il est possible de voir une photographie sur la figure 2.1, est commercialisé par la société Firstnano® et peut accueillir des substrats jusqu'à 100 mm de diamètre. Cet équipement est doté d'un chauffage de type résistif et plusieurs lignes de gaz permettent d'apporter :

- Les précurseurs de la croissance du silicium, en l'occurrence le silane (SiH_4) et du germanium, le germane (GeH_4) ;
- Le gaz vecteur, ici du dihydrogène (H_2) qui permet de travailler en atmosphère réductrice ;
- Les gaz précurseurs des dopants, communs au silicium et au germanium : le diborane (B_2H_6) pour le dopage de type p (accepteur) et la phosphine (PH_3) pour le dopage de type n (donneur) ;
- Le chlorure d'hydrogène (HCl), qui permet de limiter la diffusion des catalyseurs sur les flancs de nanofils [2, 3].

Les substrats de silicium utilisés pour la croissance de ces nanofils sont orientés selon l'axe [111] afin d'obtenir des nanofils perpendiculaires à leur surface. Ces substrats peuvent être dopés ou non selon les applications. Avant le dépôt du catalyseur, les substrats sont nettoyés à l'acétone, puis à l'isopropanol (*isopropyl alcohol*, IPA) et enfin désoxydés par attaque à l'acide fluorhydrique (HF).



FIGURE 2.1 – Photographie d'un bâti de croissance, modèle EasyTube™ 3000, semblable à celui utilisé au LTM.

L'or, utilisé comme catalyseur pour tous les nanofils de Si élaborés par mécanisme VLS et qui ont servi aux expériences de carburation, a pu être déposé à la surface du substrat selon deux techniques différentes :

- Par évaporation puis dépôt sur le substrat d'une petite quantité d'or, suivi d'un recuit permettant le démouillage de la couche d'or déposée. L'évaporation puis le dépôt sur le substrat de silicium mène à une couche homogène de quelques nanomètres d'or (généralement 2 nm). Le démouillage est réalisé directement dans le bâti de croissance des nanofils, à 850°C pendant 10 min, typiquement. Bien entendu, l'épaisseur de la couche d'or ainsi que les paramètres de démouillage sont primordiaux afin d'obtenir des gouttelettes du diamètre désiré. Par cette technique, il est possible d'obtenir une forte densité de nanofils, cependant le diamètre de ces derniers —dépendant directement du diamètre des gouttelettes de catalyseur— sera fortement dispersé autour de la valeur cible ;
- Par dépôt de colloïdes d'or. L'intérêt réside dans la parfaite maîtrise des diamètres de ces derniers. En effet, les particules colloïdales ont des dimensions très faiblement dispersées de par leur élaboration. Ce dépôt de colloïdes d'or s'effectue de la manière suivante : une goutte de colloïde est déposée sur le substrat puis une goutte d'acide fluorhydrique est ajoutée. Après une minute, le substrat est rincé à l'eau déionisée. Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'augmenter la densité des catalyseurs sur la surface. L'utilisation de l'acide fluorhydrique permet ici d'obtenir une bonne sédimentation des colloïdes sur la surface du substrat.

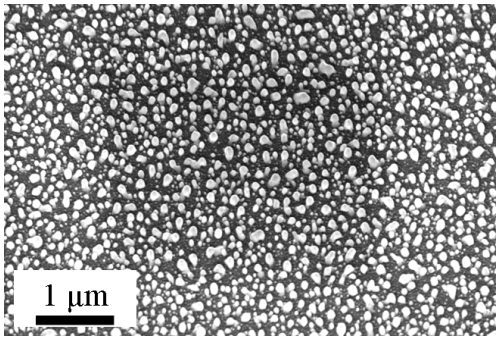


FIGURE 2.2 – Image MEB d'un film d'or déposé sur un substrat Si(111) et ayant subi un recuit de telle manière que le film d'or a démouillé à la surface. La dispersion en taille des gouttelettes est bien visible. D'après P. Periwal (LTM).

La croissance des nanofils de silicium s'effectue généralement à 600°C et à une pression de 400 Pa. Sur la figure 2.3 est reporté le chemin thermique ainsi que les différents débits des gaz lors d'une croissance typique de nanofils de Si. Bien évidemment, plus le temps de

croissance sera long, plus les nanofils seront longs, la vitesse de croissance étant de l'ordre de 360 nm.min^{-1}.

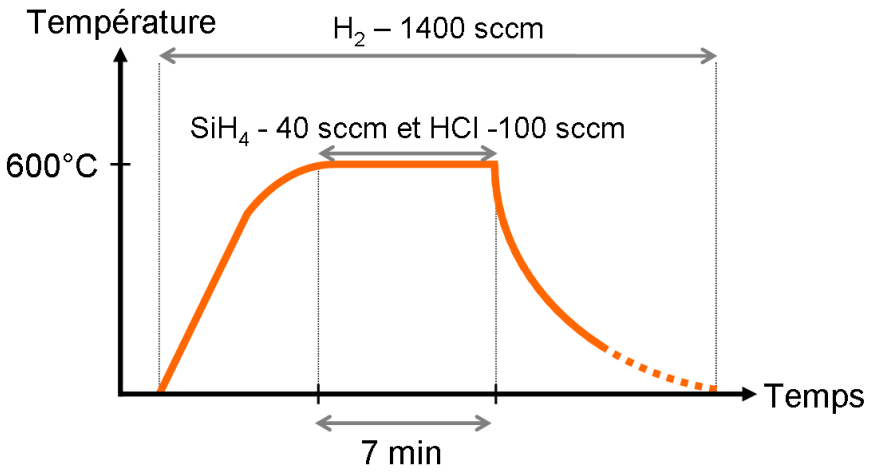


FIGURE 2.3 – Chemin thermique typique d'une croissance de nanofils de silicium par mécanisme VLS réalisée au LTM.

Les nanofils de silicium élaborés grâce au mécanisme VLS au LTM sont de très bonne qualité cristalline et les dimensions de ces derniers ainsi que le dopage sont parfaitement contrôlés. Il est ainsi possible d'obtenir un large panel de nanofils de silicium. Notons aussi qu'il est possible de localiser la croissance des nanofils grâce à une étape de lithographie adaptée lors du dépôt du catalyseur d'or. Par exemple, la figure 2.4 présente une image MEB de nanofils de silicium localisés par groupe de 16 nanofils [4].

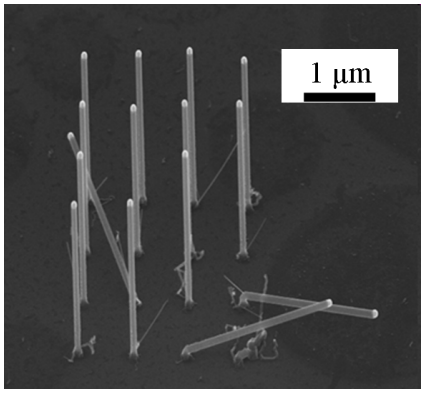
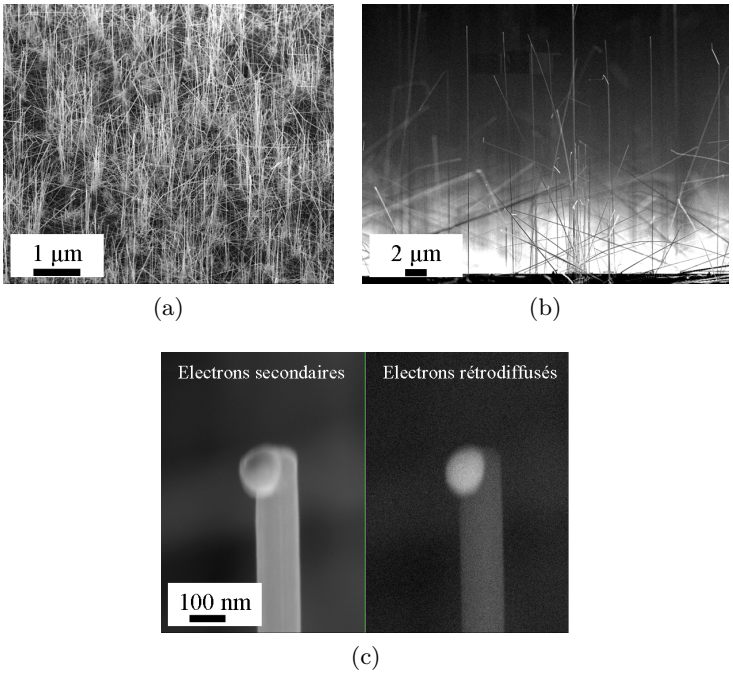


FIGURE 2.4 – Image MEB de nanofils de silicium dont la croissance à été localisée par lithographie électronique du catalyseur. D'après [4].

Nous présentons maintenant les nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS qui ont directement été utilisés pour ce sujet. Le catalyseur en or a été déposé sous forme de colloïdes de 50 nm de diamètre (cf. figure 2.5c) et la longueur des nanofils est environ de 20 µm, comme on peut l'observer sur la figure 2.5b.



(a) (b)

(c)

FIGURE 2.5 – Images MEB de nanofils de silicium longs (∼20 µm) obtenus par mécanisme VLS. (a) Vue générale à 25° des nanofils de Si. (b) Vue à 90° des nanofils de Si. (c) Zoom sur le haut d'un nanofil de Si où on aperçoit le catalyseur en or. On remarque le contraste chimique entre le catalyseur en or et le nanofil en silicium sur l'image en électrons rétrodiffusés.

2.1.2 Élaboration par gravure plasma

Afin d'étendre le champ des connaissances portant sur l'élaboration de nanofils, le LTM a aussi choisi d'explorer l'approche descendante pour produire des nanostructures 1D. Du fait des fortes compétences en gravure historiquement développées au laboratoire, ainsi que des avantages certains de cette approche (cf. tableau 2.2), les recherches se sont tournées vers ce type de procédés. Nous ne décrirons pas ici l'ensemble de la physique des plasmas ni les différentes manières de créer et de maintenir ces derniers, mais nous nous concentrerons sur la méthode de gravure plasma développée au LTM pour élaborer des nanofils de silicium jusqu'à 10 µm de long [5]. Cependant, il est nécessaire de rappeler qu'un plasma est constitué de particules chargées comme les ions et les électrons et de particules non chargées qu'on appelle neutres. Les procédés de gravure plasma font appel à deux types de gravure initiés par les espèces présentes dans le plasma :

- La gravure chimique, qui est effectuée par les espèces neutres et est donc isotrope et sélective ;
- La gravure physique, qui correspond à un bombardement ionique du fait de la polarisation du substrat à graver. Ce procédé est fortement anisotrope et peu sélectif.

La gravure assistée par plasma permet de tirer le meilleur parti de ces deux procédés et donc d'être à la fois sélectif et anisotrope.

Les différentes étapes menant à l'obtention de nanofils de silicium par gravure plasma sont présentées sur la figure 2.6. Nous allons par la suite détailler chacune de ces étapes :

- Avant toute chose, il est nécessaire de définir les motifs qui seront reportés dans le silicium lors de la gravure et pour cela il faut préparer le masque de gravure (cf. fi-

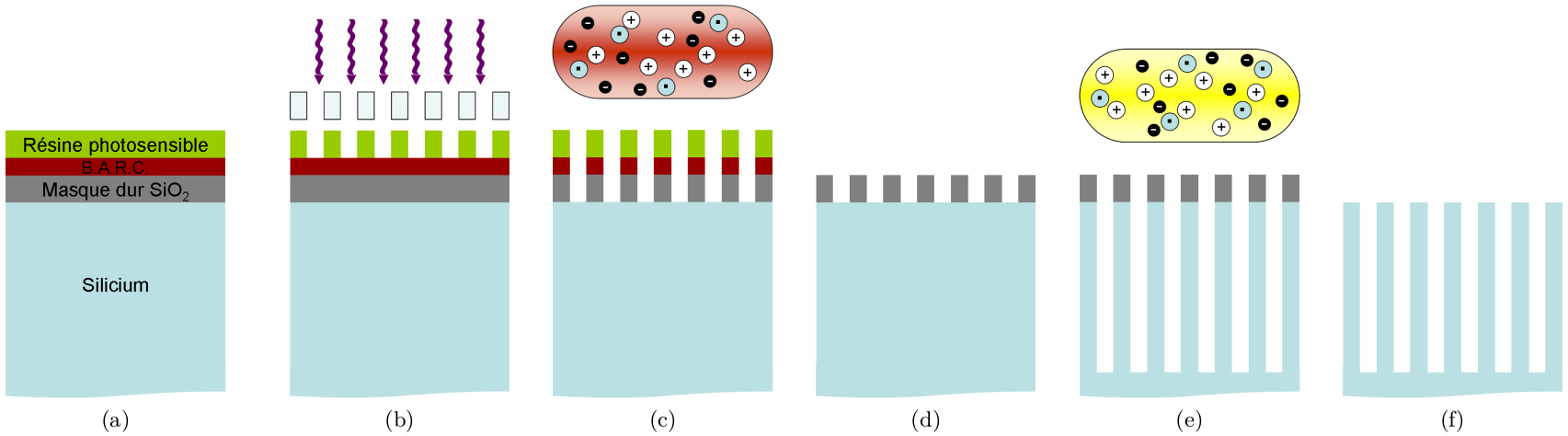


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des différentes étapes de gravure de nanofils de silicium. (a) Dépôt par PECVD de SiO_2 qui servira de masque dur pour la gravure assistée par plasma ; dépôt par centrifugation d'une résine BARC ; dépôt par centrifugation de la résine photosensible qui servira de masque mou pour le transfert du motif dans le masque dur. (b) Photolithographie UV du motif constitué de plots de diamètres et d'espacement 250 nm. (c) Gravure assistée par plasma dans un réacteur de type MERIE du BARC et du masque dur. Ce plasma est composé du mélange de gaz $CF_4/CH_2F_2/N_2$. (d) Suppression du BARC et de la résine photosensible restante par application d'un plasma O_2 afin de ne conserver que le masque dur. (e) Gravure assistée par plasma des nanofils de silicium dans un réacteur de type ICP Le plasma est composé du mélange de gaz $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$. (f) Supression par attaque chimique à l'acide fluorhydrique du masque dur en SiO_2. D'après [5].

gure 2.6a). À partir d'un substrat de silicium orienté selon l'axe [100] et dont le dopage est contrôlé en amont, une couche de 500 nm d'oxyde de silicium SiO_2 est déposée en phase vapeur assistée par plasma dans un bâti de PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition). Cette couche de SiO_2 servira de masque dur de gravure pour les nanofils. On dépose ensuite par centrifugation une couche de 50 nm de résine de type BARC, pour Bottom Anti-Reflecting Coating. Cette résine est essentielle puisqu'elle permettra de limiter les réflexions parasites qui dégradent la résine lors de l'étape de lithographie optique. S'en suit alors le dépôt par centrifugation d'une couche de 500 nm de résine photosensible dans laquelle les motifs seront imprimés ;

- Une fois le masque de gravure formé, les motifs peuvent être imprimés dans la résine à l'aide d'une lithographie optique de type UV profond 248 nm. Le motif est constitué de plots ronds de diamètre et d'espacement 250 nm (cf. figure 2.6b) ;
- Afin de reporter dans le masque dur (SiO_2) le motif précédemment inscrit dans la résine photosensible, une première gravure plasma est réalisée (cf. figure 2.6c). Un plasma composé des gaz $CF_4/CH_2F_2/N_2$, mélange fortement sélectif vis-à-vis de la résine photosensible, est établi dans une chambre de type MERIE (Magnetic Enhanced Reactive Ion Etching) et permet la gravure du BARC et du SiO_2. Dans un réacteur de type MERIE, le plasma est généré par une source à couplage capacitif, de plus des bobines magnétiques permettent de confiner les électrons du plasma leur donnant ainsi plus de chances d'effectuer des collisions avec les neutres et de créer ainsi plus d'ions ;
- Le BARC ainsi que la résine photosensible sont alors éliminés par l'application d'un plasma O_2, pour qu'aucune matière organique ne vienne perturber la gravure des nanofils de silicium (cf. figure 2.6d) ;
- La gravure à proprement parler des nanofils est réalisée dans une chambre de gravure plasma de type ICP (Inductively Coupled Plasma) (cf. figure 2.6e). Le plasma est maintenu à l'aide de deux spires planaires Radio-Fréquences (RF) à 13,57 MHz, de cette manière le flux ionique est plus uniforme. Ces deux champs RF permettent pour le premier de générer et de maintenir le plasma, tandis que le second champ accélère les ions vers le substrat. Le choix du mélange de gaz ainsi que de leur proportions sont bien évidemment cruciaux pour réaliser une gravure de qualité. Ici, le plasma est composé des gaz $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$:
  - Les espèces SF_6 et SiF_4 contenant des atomes de fluor sont connues pour graver le silicium, cependant ils entrainent une gravure latérale importante,
  - L'espèce O_2 permet de générer une couche de passivation de type Si_xF_y ce qui limite la gravure latérale. De plus cette espèce limite la gravure du masque dur en SiO_2,
  - L'hydrure de bore HBr permet lui aussi la formation d'un redépôt de type SiO_xBr_y sur les flancs,

  La longueur des nanofils de silicium gravés dépendra directement du temps d'exposition au plasma. En revanche, cette gravure est limitée par la résistance au plasma du masque de gravure. La figure 2.7 montre une image MEB de nanofils de silicium juste après cette étape. Le masque de SiO_2 est bien visible en haut de chaque nanofil, ainsi que la couche de passivation sur les flancs des nanofils ;
- La dernière étape du procédé consiste en l'élimination du masque de gravure par attaque chimique à l'aide d'acide fluorhydrique (cf. figure 2.6f). Nous présentons sur la figure 2.8 une image de nanofils de silicium obtenus par gravure et arborant un facteur de forme de 60.

Nous allons à présent exposer les différents nanofils de silicium obtenus par gravure qui ont été utilisés pour les expériences de carburation. Trois types de nanofils de silicium ont été utilisés, chacun ayant des avantages différents :

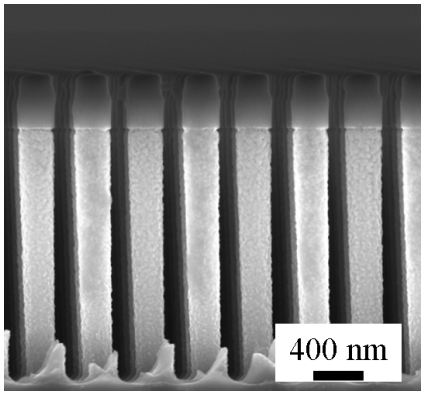


FIGURE 2.7 – Image MEB de nanofils de silicium gravés juste après l'étape de gravure par plasma. On observe le masque de gravure en SiO_2 ainsi que la couche de redépôt constitué des espèces Si_xF_y et SiO_xBr_y.

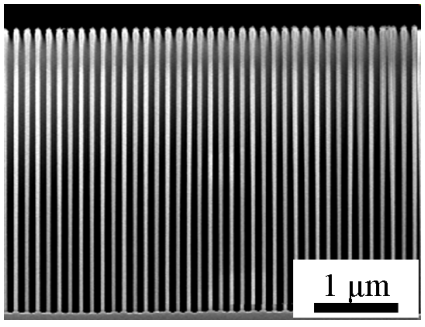
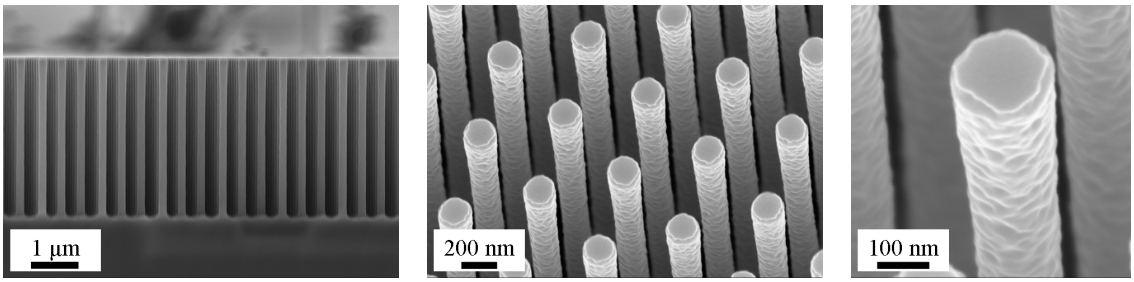


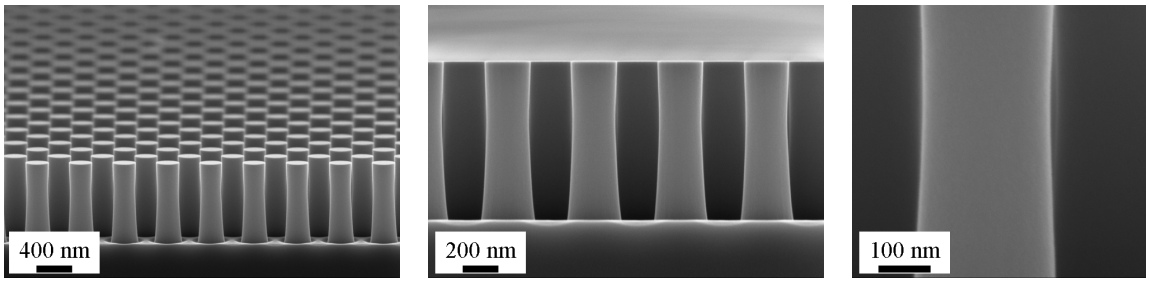
FIGURE 2.8 – Image MEB de nanofils de silicium gravés ayant un facteur de forme de l'ordre de 60. Les nanofils de Si ont un diamètre de 200 nm et une hauteur de 12 µm.

– Les premiers nanofils de silicium utilisés sont longs de 3,4 µm et ont un diamètre de l'ordre de 210 nm (cf. figure 2.9). En revanche, les flancs des nanofils sont rugueux (cf. figure 2.9b) ;
– Le deuxième type de nanofils gravés qui a été utilisé au cours de cette étude sont plus courts (cf. figure 2.10a) et possèdent des flancs très lisses ; toutefois on observe un élargissement de la base par rapport au sommet (cf. figure 2.10b) ; leurs dimensions sont 930 nm de longs, 270 nm de diamètre au sommet et 320 nm à la base ;
– Enfin, des nanofils plus longs (5,3 µm) ont été utilisés. Ces derniers sont identiques en diamètre et en rugosité aux premiers nanofils présentés, en revanche ils permettent une intégration facilitée pour des applications transistors.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.9 – Images MEB de nanofils de silicium longs obtenus par gravure assistée par plasma. (a) Vue générale à 90° des nanofils de Si. (b) Vue à 25° du haut des nanofils de Si. La rugosité sur les flancs est bien visible. (c) Zoom sur le haut d'un nanofil de Si.

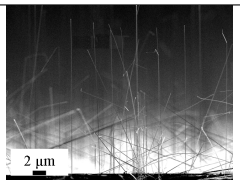
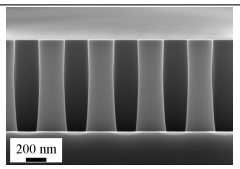
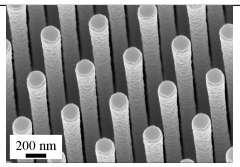
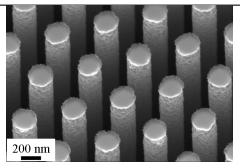


(a) (b) (c)

FIGURE 2.10 – Images MEB de nanofils de silicium courts obtenus par gravure assistée par plasma. (a) Vue générale à 25° des nanofils de Si. (b) Vue à 90° des nanofils de Si. La faible rugosité sur les flancs est bien visible, ainsi que la morphologie des nanofils. (c) Zoom, à 90°, sur le flanc d'un nanofil de Si.

Le tableau 2.1 résume les différentes caractéristiques géométriques des nanofils de Si utilisés pour les expériences de carburation, qu'ils aient été obtenus par gravure assistée par plasma, ou par mécanisme VLS.

Tableau 2.1 – Récapitulatif des dimensions des différents nanofils de Si utilisés pour les expériences de carburation.

Type de nanofils	**Dimensions**	**Image MEB**
Nanofils Si obtenus par mécanisme VLS	Longueur moyenne : 20 µm Diamètre moyen : 50 nm	
Nanofils de Si courts obtenus par gravure assistée par plasma	Longueur : 930 nm Diamètre au sommet : 270 nm Diamètre à la base : 320 nm	
Nanofils de Si longs obtenus par gravure assistée par plasma (1)	Longueur : 3,4 µm Diamètre moyen : 210 nm	
Nanofils de Si longs obtenus par gravure assistée par plasma (2)	Longueur : 5,3 µm Diamètre moyen : 210 nm	

2.1.3 Comparaison qualitative des deux types de nanofils de silicium

Au vu des deux possibilités de source de nanofils de silicium élaborés au LTM, il est intéressant de les comparer afin de faire ressortir les avantages et les inconvénients de ces deux sortes d'échantillons. Afin de facilement confronter les nanofils obtenus par le mécanisme VLS et les nanofils obtenus par gravure plasma, nous avons dressé le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Comparatif des avantages et inconvénients des nanofils obtenus par mécanisme VLS et des nanofils obtenus par gravure plasma.

	Nanofils Si obtenus par mécanisme VLS	**Nanofils Si obtenus par gravure assistée par plasma**
Avantages	– Qualité cristalline – Localisation des nanofils – État de surface – Choix possible du diamètre et de la longueur des nanofils	– Reproductibilité – Contrôle du dopage – Qualité cristalline – Absence de catalyseur
Inconvénients	– Présence d'un catalyseur – Dispersion en diamètre et en hauteur malgré l'utilisation de colloïdes – Coudage des nanofils possible – Direction de croissance non parfaitement maîtrisée	– Rugosité des flancs – Limitation en densité et en diamètre (un seul masque de gravure) – Diamètre non constant pour les nanofils courts

Parmi les avantages des nanofils VLS, il apparaît que la possibilité de pouvoir choisir le diamètre et la longueur des nanofils par le choix des catalyseurs sous forme colloïdale se heurte en pratique à une dispersion des valeurs pour un même échantillon. Cette dispersion provient généralement d'une croissance non voulue de plusieurs nanofils pour une même gouttelette de catalyseur. De plus, un effet de coudage sur certains nanofils peut apparaître. Le dernier inconvénient de ces nanofils est bien entendu la présence du catalyseur, « poison » pour la micro-électronique, celui-ci doit obligatoirement être enlevé. Nous traiterons dans la partie 3.1.2.1 de l'élimination du catalyseur en or au sommet des nanofils de silicium, véritable enjeu pour le sujet de recherche. Dans le cas des nanofils obtenus par gravure assistée d'un plasma, le diamètre des nanofils ainsi que leur écartement dépend du masque de gravure, ainsi bien que cette valeur soit parfaitement définie, il n'est pas possible de modifier facilement ces deux valeurs. De plus, la rugosité de surface des nanofils gravés limite les possibilités d'utilisation de ces derniers. Nous détaillerons dans les parties 3.2.4 et 3.4.3 des pistes permettant de diminuer la rugosité des nanofils et aussi de faire varier le diamètre de ces derniers.

Afin de faciliter l'étude de la carburation des nanofils de Si, nous avons fait le choix d'utiliser les nanofils de Si gravés qui présentent l'intérêt d'avoir un diamètre bien contrôlé et qui ne nécessitent pas d'étapes de préparation supplémentaires (telle que l'élimination du catalyseur), contrairement aux nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS. Nous avons ainsi pu nous placer dans des conditions de carburations répétables. Les nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS ont quant à eux été utilisés pour des expériences spécifiques. Il

a donc été choisi de noter dans cette étude ces trois types de nanofils de la manière suivante : **nanofils de Si courts, nanofils de Si longs et nanofils de Si VLS**.

2.2 Présentation du bâti de carburation

Les expériences de carburation ont été menées au laboratoire SIMaP, parteniare du projet BQR, au sein du groupe de recherche « Thermodynamique, modélisation, optimisation des procédés d'élaboration » qui a développé de fortes connaissances dans les domaines du dépôt en phase vapeur à haute température.

Le bâti de carburation développé à l'occasion de ce projet et qui a été utilisé lors de cette étude est un four tubulaire horizontal chauffé de manière résistive de marque Nabertherm®. Ce four peut accueillir des tubes de travail de 40 mm de diamètre en alumine ou en quartz et la zone de chauffe est de l'ordre de 100 mm. Notons que les tubes de travail ont été individualisés par projet, ce qui limite les contaminations. La température est régulée dans la gamme 20°C — 1200°C par un programmateur interne relié à une sonde de température située dans l'enceinte du four permettant jusqu'à 10 paliers, le refroidissement se faisant de manière naturelle. Afin de contrôler la thermique du four, différentes mesures ont été réalisées :

- La mesure de la température du four pour un cycle composé d'une montée la plus rapide possible (∼70 min) à 1100°C suivie d'un palier de 30 minutes, puis refroidissement naturel. La figure 2.11 présente sous forme de graphique le résultat de cette mesure. Il ressort ainsi que la température de consigne est atteinte sans dépassement et est constante au degré près pendant toute la durée du palier. En revanche, il est impossible d'atteindre des rampes de chauffes supérieures à 20 °C.min^{-1}. Le refroidissement naturel est quant à lui contrôlé aux hautes températures par les pertes par rayonnement, ce qui explique la rapide descente en température observée au début du refroidissement. Ensuite les pertes par conduction et convection, moins efficaces, entrainent un lent retour à la température de la pièce ;
- La seconde mesure effectuée pour caractériser le four a consisté à mesurer le gradient de température dans le four au cours d'un palier à 1150°C. Cette mesure est reportée sur la figure 2.12, où apparaît clairement le palier de température correspondant à la « zone chaude » du four sur 100 mm. Les pertes thermiques expliquent la rapide baisse de température dès qu'on approche des bords du four.

Un système d'apport de gaz et d'évacuation de ces derniers est connecté au four afin de pouvoir contrôler l'atmosphère lors des expériences. Ce système est composé des éléments suivants :

- Six bouteilles de gaz : Monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), argon (Ar), dihydrogène (H_2), propane (C_3H_8) et enfin méthane (CH_4), dont les classes de bouteille ainsi que les puretés globales sont indiquées dans le tableau 2.3. Parmi ces gaz, nous avons utilisé uniquement l'Ar, l'H_2 et le CH_4 dont les taux d'impuretés sont reportés dans le tableau 2.4. Il apparaît que parmi les principales impuretés présentes ce sont avant tout les espèces H_2O et O_2 qui posent problème, puisqu'elles sont généralement source d'oxydation. En revanche, les espèces de type C_nH_m ne feront que renforcer la carburation et le diazote (N_2) bien que pouvant servir à doper le carbure de silicium, sera dans un premier temps considéré comme un gaz neutre au même titre que l'argon ;
- Un panneau de contrôle des lignes de gaz, équipées chacune d'un contrôleur de débit massique de marque Brooks® (pouvant être isolé individuellement par des vannes quart-

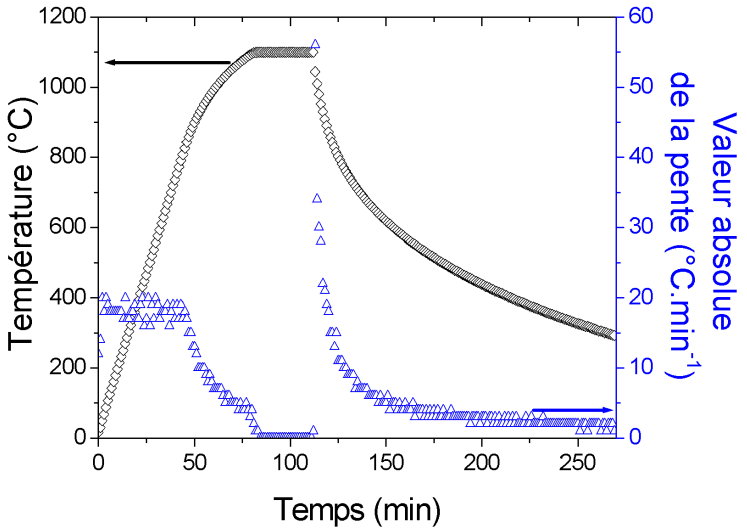


FIGURE 2.11 – Graphique représentant la température (en noir) et la vitesse de chauffe en valeur absolue (en bleu) dans le four de carburation pour un cycle composé d'une montée rapide à 1100°C suivie d'un palier de 30 minutes, puis d'un refroidissement naturel.

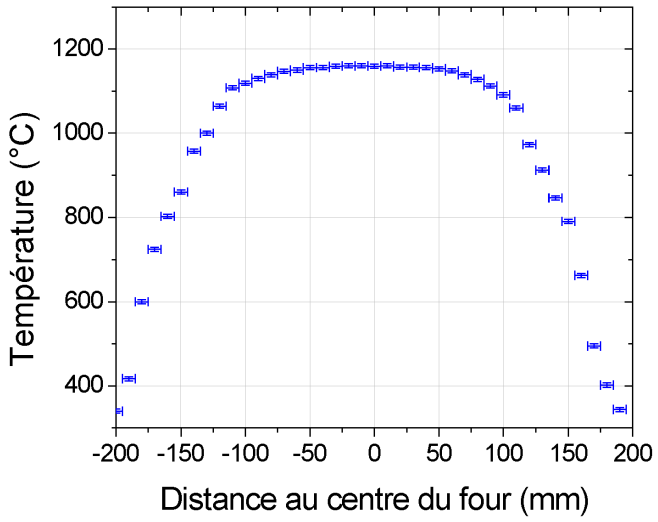


FIGURE 2.12 – Graphique représentant la température dans le four de carburation en fonction de la distance par rapport au centre du four, pour une consigne de 1150°C. Les valeurs des barres d'erreurs ont été estimées à 5 mm et à 5°C pour la distance et la température, respectivement.

de-tour) et d'un clapet anti-retour. Les gammes de débit atteignables pour les trois gaz que nous avons utilisés sont les suivantes :
- Ar : 0 — 200 mL.min^{-1},
- H_2 : 0 — 200 mL.min^{-1},
- CH_4 : 0 — 4 mL.min^{-1} ;

En aval de ce panneau de gaz, un système de sécurité contre les surpressions est installé. Ce dernier comprend une jauge de pression reliée à une boucle PID (Proportionnel Intégral Dérivé) agissant sur une vanne pneumatique en cas de surpression. Enfin une vanne finale permet de contrôler l'envoi des gaz vers le tube de travail ;

- Un tube de travail en alumine ou en quartz, contacté à ses extrémités par des brides métalliques refroidies à l'eau et contenant des joints toriques pour l'étanchéité ;
- En aval du tube de travail, un système de régulation de la pression est installé permettant une régulation de la pression entre la pression limite imposée par la pompe et la pression atmosphérique. Basé sur une boucle PID ce système est composé d'une jauge de pression de type Pirani reliée à un contrôleur qui agit sur une vanne papillon afin de réguler le débit d'une pompe à palette. La courbe présentée sur la figure 2.13 représente la mesure de la pression pour le cycle suivant : partant de la pression limite (consigne 0 Pa, sachant que la pression totale ultime théorique de la pompe donnée par le constructeur est de 0,2 Pa) pour un débit d'argon constant et valant 50 mL.min^{-1}, la consigne de pression est élevée à $6,67 \times 10^4$ Pa. Une fois que cette pression haute s'est stabilisée, la consigne de pression est descendue à $2,7 \times 10^4$ Pa. Plusieurs informations importantes peuvent être tirées de ce graphique : tout d'abord, la régulation fonctionne et il faut environ 6 minutes pour que la pression se stabilise [1] ; en revanche il apparaît un dépassement de la consigne à la montée (6×10^3 Pa) et surtout à la descente où le système atteint son vide limite quelle que soit la pression basse demandée. Ce problème n'a pas pu être réglé en modifiant les paramètres de la boucle PID ;
- Enfin, les gaz sont évacués à travers une hotte d'extraction. La pièce dans laquelle le bâti de carburation est installé est d'ailleurs sécurisée avec une mesure permanente du débit des hottes, du taux de O_2, de CH_4, de CO et enfin d'H_2.

Tableau 2.3 – Caractéristiques des différents gaz utilisables.

Gaz	**Classe de la bouteille et pureté globale**
Argon	Alphagaz 2 (Air Liquide) 99,9999 %
Monoxyde de carbone	N20 (Air Liquide) 99 %
Dioxyde de carbone	N45 (Air Liquide) 99,995 %
Dihydrogène	Alphagaz 1 (Air Liquide) 99,999 %
Propane	Premier (Air Products) 99,95 %
Méthane	N45 (Air Liquide) 99,995 %

La figure 2.14 présente un schéma simplifié du bâti de carburation, où l'on retrouve les différentes parties présentées ci-dessus. Pour une description plus complète du bâti de carburation, il est possible de se référer aux schémas complets du four qui sont présentés en annexe A.

1. La vitesse à laquelle la pression de consigne est atteinte en montée dépend du débit de gaz en amont, tandis que la vitesse pour atteindre une consigne basse dépend uniquement du débit de la pompe à palettes.

Tableau 2.4 – Taux d'impuretés spécifiées par le fournisseur pour les trois gaz argon, dihydrogène et méthane.

Gaz	**Argon**	**Dihydrogène**	**Méthane**
Impuretés principales	H_2O < 500 p.p.b.	N_2 < 10 p.p.m.	N_2 < 15 p.p.m.
	CO_2 < 100 p.p.b.	H_2O < 3 p.p.m.	C_2H_6 < 15 p.p.m.
	CO < 100 p.p.b.	O_2 < 2 p.p.m.	O_2 < 5 p.p.m.
	O_2 < 100 p.p.b.	CO < 1 p.p.m.	C_nH_m < 5 p.p.m.
	C_nH_m < 100 p.p.b.	CO_2 < 1 p.p.m.	H_2O < 5 p.p.m.
	H_2 < 100 p.p.b.	C_nH_m < 0,5 p.p.m.	H_2 < 1 p.p.m.

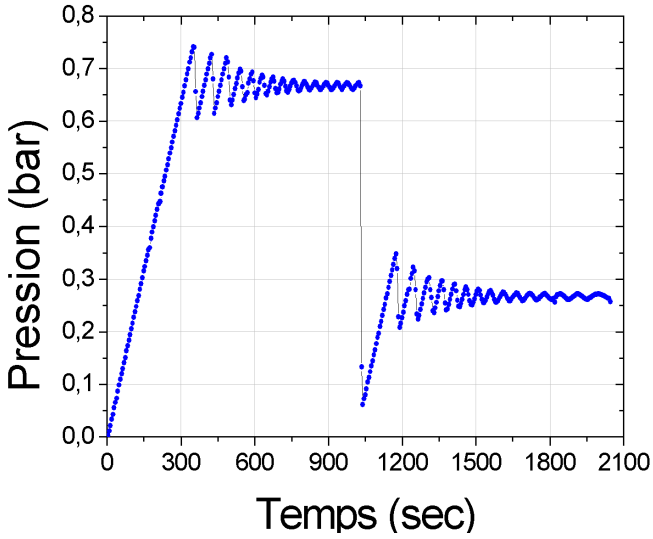


FIGURE 2.13 – Graphique représentant la valeur de la pression mesurée au cours du temps pendant un cycle de consigne 0 Pa $\longrightarrow 6,67 \times 10^4$ Pa $\longrightarrow 2,67 \times 10^4$ Pa.

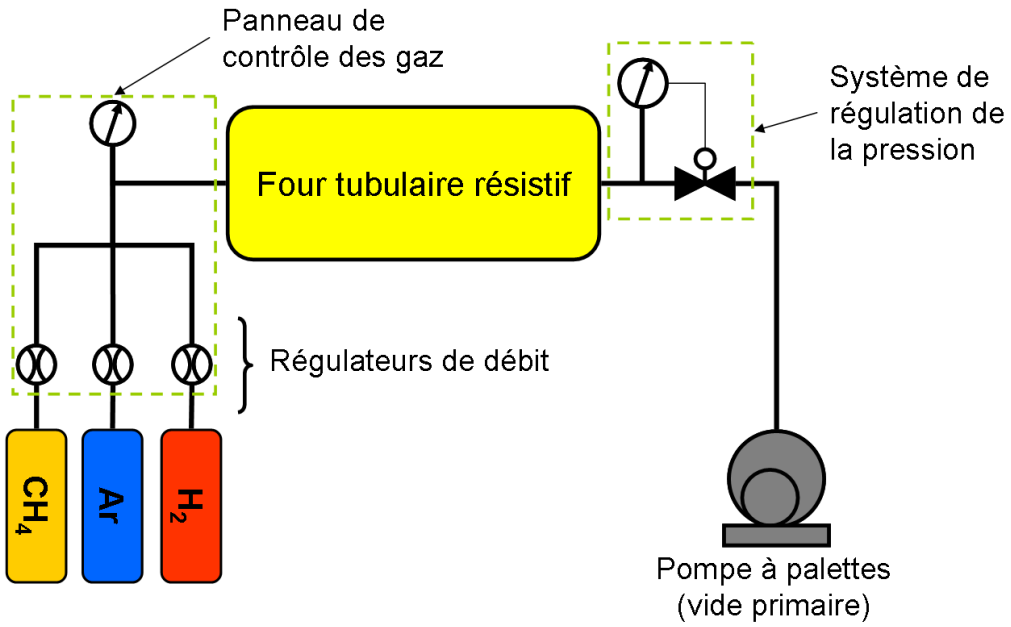


FIGURE 2.14 – Représentation schématique simplifiée du bâti de carburation utilisé pour cette étude. Les gaz Ar, H_2 et CH_4 —reliés à des contrôleurs de débit massique— sont envoyés dans le four résistif horizontal. À la sortie de ce four, un système de régulation de la pression relié à une pompe primaire à palette permet de réguler la pression entre la pression limite imposée par la pompe et la pression atmosphérique.

Nous venons de présenter le bâti de carburation. Il est important de retenir quels sont les paramètres sur lesquels il sera possible de jouer pour modifier les conditions de carburation :

- La température peut être régulée jusqu'à 1200°C. La vitesse de montée en température est de l'ordre de 6°C.min^{-1} du fait du chauffage résistif et ne peut pas être augmentée. Le temps de palier est parfaitement contrôlé ainsi que la température du palier, en revanche le refroidissement est toujours naturel ;
- Les gaz utilisés peuvent être régulés sur les gammes 0 — 200 mL.min^{-1} pour les gaz Ar et H_2 et sur la gamme 0 — 4 mL.min^{-1} pour le précurseur du carbone (CH_4) ;
- La pression peut être régulée sur la gamme 10 Pa — 10^5 Pa. En revanche, bien que l'exactitude de la régulation soit convenable, le système est perfectible sur la manière dont il atteint la valeur de consigne, surtout pour une consigne basse.

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques

En sciences et dans le domaine des matériaux tout particulièrement, la caractérisation physico-chimique des objets élaborés fait partie du travail de recherche. Dans le cadre du projet qui nous préoccupe, il faut se rendre compte que la difficulté majeure liée à la caractérisation vient des dimensions nanométriques des objets formés. Ainsi, la seule façon d'observer ces derniers est d'utiliser une microscopie utilisant des longueurs d'ondes suffisamment petites. Bien évidemment la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est aujourd'hui très répandue et sera très utilisée au cours de cette étude afin d'observer les modifications de morphologie des nanofils après carburation. Les autres techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet de manière ponctuelle mais qui n'ont pas été développées spécifiquement seront aussi traitées de manière succincte. Ainsi, la description de la Diffractométrie des

rayons X (DRX), de la Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS) et enfin de la Microscopie Électronique en Transmission (MET) seront décrites brièvement.

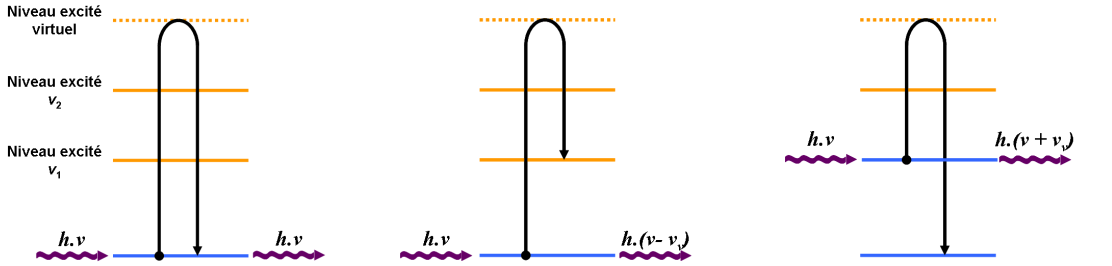
En revanche, le projet présenté dans ce document a été l'occasion d'utiliser largement deux techniques de caractérisation physico-chimiques : la spectroscopie Raman et la sonde ionique focalisée, elles seront donc développées ci-après. Nous utiliserons pour décrire ces deux cas la démarche suivante : tout d'abord nous présenterons le principe de la technique, puis nous envisagerons l'utilisation de cette dernière pour l'étude des nano-objets en carbure de silicium, en dégageant les points intéressants et les limitations.

2.3.1 Spectroscopie Raman

2.3.1.1 Principe de caractérisation

L'effet Raman a été découvert indépendamment en 1928 par les physiciens Chandrashekhara Venkata Râman sur les liquides et Leonid Mandelstam sur les solides. Cet effet consiste en la diffusion inélastique d'un photon lorsqu'un matériau est soumis à une excitation photonique. Généralement, lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement monochromatique excitant les niveaux vibrationnels des atomes ces derniers cherchent à se relaxer en émettant un rayonnement pour retrouver un état d'énergie inférieur. Si l'énergie du photon incident $h\nu$ (avec h la constante de Planck et ν la fréquence du photon) possède une énergie proche de celle entre deux niveaux d'énergie vibrationnels $h\nu_v$ —c'est-à-dire dans l'infra-rouge—, le phénomène le plus probable consiste en l'absorption du photon par la matière. En revanche, si cette énergie $h\nu$ est très supérieure à $h\nu_v$, la matière va alors se retrouver excitée sur un niveau d'énergie virtuel au-dessus des niveaux d'énergie vibrationnels et va donc se désexciter par diffusion d'un rayonnement. Ce rayonnement est composé en majorité par un signal de diffusion élastique qu'on nomme diffusion de Rayleigh (cf. figure 2.15a), donc le rayonnement émis est de la même énergie que le rayonnement incident. Cependant, une part du rayonnement incident peut interagir avec les atomes : ceux-ci absorbent de l'énergie —on parle alors de diffusion Raman Stokes (cf. figure 2.15b)— ou cèdent de l'énergie —on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes (cf. figure 2.15c). Ces rayonnements issus de la diffusion inélastique représentent environ 1 photon pour 10^4 photons émis [6].

Ces trois types de diffusion sont observables si l'on mesure le spectre de diffusion suite à l'excitation avec des photons dont $h\nu \gg h\nu_v$. La figure 2.16 représente de manière schématique le spectre en intensité d'un matériau soumis à une excitation photonique monochromatique. L'échelle des abscisses représente l'écart à l'énergie incidente, exprimée généralement en nombre d'ondes $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ (avec λ la longueur d'onde et c la célérité). Il apparaît donc un pic principal au centre correspondant à la diffusion élastique de Rayleigh ayant la même énergie que les photons incidents. Deux autres familles de pics sont quant à elles décalées : les pics issus de la diffusion inélastique de type Raman anti-Stokes sont décalés vers la droite car ils ont une énergie plus importante que le faisceau incident ; et enfin les pics issus de la diffusion inélastique Raman Stokes qui sont décalés vers la gauche car ils correspondent au cas où le système reste en partie excité. Bien que sur ce schéma les intensités soient données à titre indicatif, il apparaît tout de même que le signal central est beaucoup plus important puisque la majeure partie de la diffusion est élastique ; de plus, les pics issus de la diffusion inélastique de type Raman anti-Stokes sont généralement moins intenses que les pics issus de la diffusion inélastique Raman Stokes. Cette différence s'explique par la distribution de



(a) Diffusion Rayleigh (b) Diffusion Raman Stokes (c) Diffusion Raman anti-Stokes

FIGURE 2.15 – Représentation schématique de l'interaction entre un photon et la matière dans le cas de la diffusion. Si le rayonnement incident est diffusé élastiquement, on parle de diffusion Rayleigh (a). Si le rayonnement incident est diffusé inélastiquement, deux cas sont possibles, l'un où la matière se désexcite en émettant un photon de plus faible énergie que le photon incident, on parle alors de diffusion Raman Stokes (b) ; l'autre cas correspond à l'émission d'un photon plus énergétique que le photon incident : diffusion Raman anti-Stokes (c).

type Maxwell-Boltzmann des niveaux d'énergies de l'ensemble des atomes pour une température donnée. Or d'un point de vue quantique, seuls les molécules se trouvant dans un état excité pourront donner une transition Raman anti-Stokes, ces molécules étant minoritaires d'après la distribution de Maxwell-Boltzmann. De ce fait, il sera plus intéressant de mesurer les énergies dues à la diffusion Raman Stokes afin d'avoir un signal de plus forte intensité.

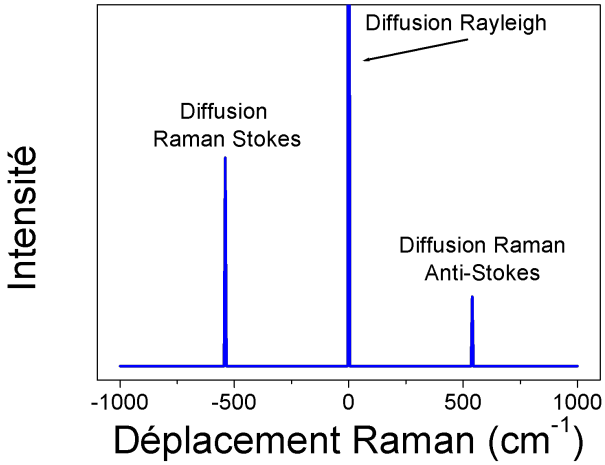


FIGURE 2.16 – Graphique schématique représentant la valeur de l'intensité diffusée par un matériau soumis à une excitation photonique monochromatique. L'origine de l'échelle des abscisses a été choisie de telle manière qu'elle coïncide avec l'énergie du faisceau incident $h\nu$ et l'échelle utilisée en cm^{-1} correspond à un nombre d'onde. Trois pics sont observables sur ce graphique, le pic central correspondant à la diffusion élastique de Rayleigh, et les pics des deux diffusions inélastiques : Raman Stokes et Raman anti-Stokes.

Les pics apparaissant sur un tel spectre possèdent donc une énergie reliée directement aux énergies vibrationnelles du matériau analysé. Or, ces énergies de vibration sont caractéristiques des liaisons chimiques. Ainsi, il va être possible d'identifier un matériau grâce à son spectre Raman.

L'appareil de caractérisation par spectroscopie Raman LabRam Horiba/Jobin-Yvon que nous avons utilisé pour cette étude, est situé au LMGP et est composé des éléments suivants

(cf. figure 2.17) :

- Un laser monochromatique, qui servira de source pour les photons incidents, celui-ci est couplé à un système optique permettant de focaliser le laser sur l'échantillon à analyser à travers un microscope. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons un laser vert de longueur d'onde 514,5 nm. Il est à noter que la focalisation du laser sur une surface de quelques μm^2 de l'échantillon entraîne généralement un échauffement local —et donc un décalage du spectre observé— un filtre est donc inséré dans le chemin optique ;
- Une optique de collection du signal diffusé lié à un système d'analyse spectrale permettant de discerner les différentes énergies ;
- Et enfin un système d'acquisition du signal diffusé suffisamment sensible pour pouvoir mesurer le signal Raman Stokes via une caméra CCD (Charge-Coupled Device) refroidie à l'azote liquide, directement reliée à un ordinateur pour traiter les données.

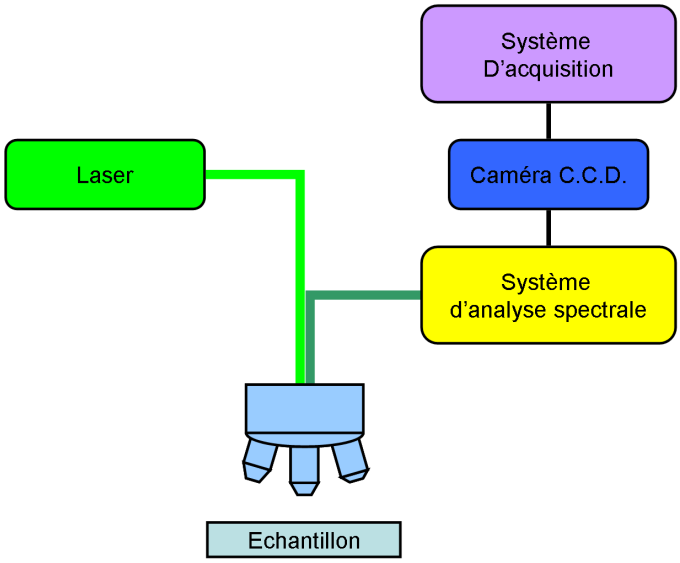


FIGURE 2.17 – Représentation schématique simplifiée d'un spectromètre Raman.

Nous ne rentrerons pas plus en détail dans les chemins optiques que suivent le laser incident et le signal diffusé, cependant il faut évoquer la présence de filtres permettant de limiter la puissance du laser arrivant sur la surface de l'échantillon ; de même, différents objectifs permettent de focaliser plus précisément sur l'échantillon et donc de réduire la zone d'analyse (il est d'ailleurs possible d'observer directement le faisceau laser à la surface de l'échantillon grâce au microscope optique).

2.3.1.2 Application au cas du carbure de silicium et aux nano-objets

Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de la mécanique quantique qui permettent de prédire les valeurs des différentes énergies observables ainsi que les règles d'extinction —liées directement à la quantification des énergies vibrationnelles de la matière. En revanche, nous discuterons ici tout d'abord des informations qu'il est possible d'obtenir par cette technique pour l'étude du carbure de silicium notamment pour identifier les différents polytypes, en terme d'identification de la présence de fautes d'empilements ou encore de contraintes mécaniques dans le matériau. Enfin, nous nous pencherons sur l'utilisation de la spectroscopie Raman sur les objets nanométriques.

Réponse du carbure de silicium à l'excitation Raman. Les énergies de vibrations possibles dans une structure cristalline dépendent directement des relations de dispersion —i.e. l'énergie $\hbar \times \omega = f(\vec{k})$, où ω représente la fréquence de vibration du phonon et $\vec{k}$ le vecteur d'onde— des phonons, qui correspondent aux quanta d'énergie de vibration dans une structure cristalline. Il est possible de remonter à ces relations de dispersion en considérant les atomes comme reliés entre eux par des ressorts. À une dimension, il apparaît alors deux types de relations de dispersion selon que les atomes vibrent en accord, on parle d'ondes acoustiques, ou en désaccord, on parle alors d'ondes optiques. Si maintenant on prend en compte le réseau cristallin tridimensionnel et donc les zones de Brillouin, il faudra considérer l'existence de relations de dispersion transverses et longitudinales. En résumé, on parlera donc de *modes de type Longitudinal Optique (LO), Transverse Optique (TO), Longitudinal Acoustique (LA) et Transverse Acoustique (TA).*

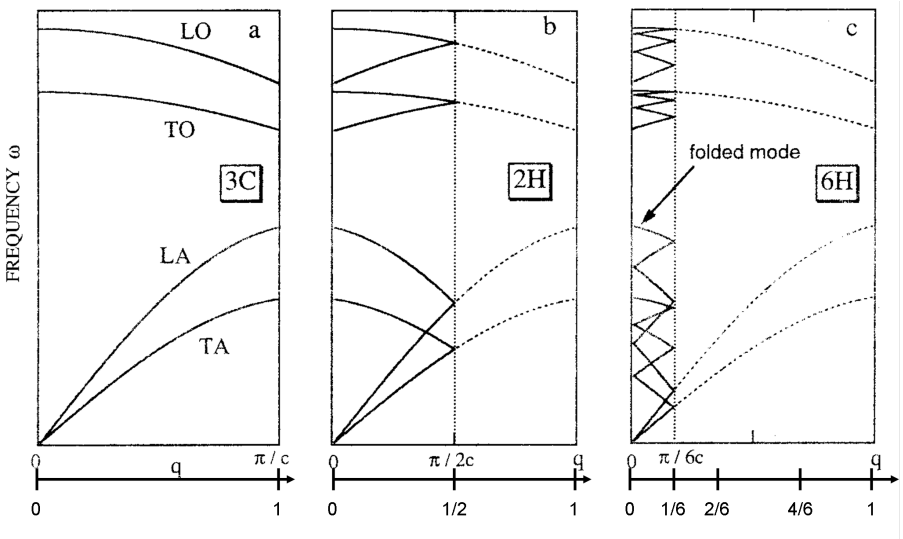
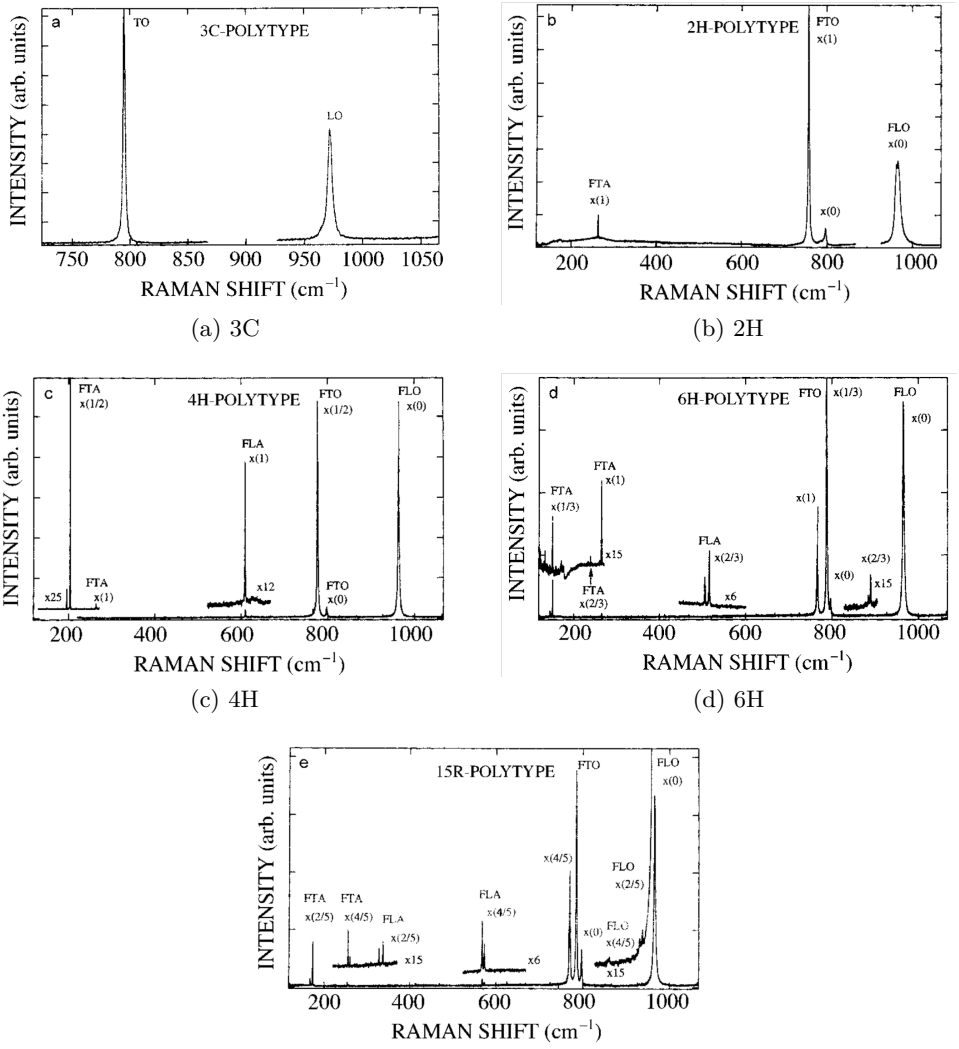


FIGURE 2.18 – Représentation schématique des relations de dispersion des phonons dans trois polytypes du SiC : (a) 3C, (b) 2H, (c) 6H. On remarque sur la courbe correspondant au 3C–SiC la présence des modes LO, LO, LA et TA ; de plus les courbes de dispersions des polytypes 2H et 6H peuvent être considérées comme le repliement du cas 3C. Adapté de [7, 8].

La figure 2.18 issu des travaux de S. Nakashima et H. Harima sur l'étude des polytypes du SiC par spectroscopie Raman [7], présente une version simplifiée des relations de dispersions de trois polytypes du SiC : 3C, 2H, 6H. Les polytypes du SiC pouvant se schématiser par la succession d'un empilements de tétraèdres successifs comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.2.2, il apparaît que les relations de dispersions des phonons des différents polytypes peuvent être considérées comme étant le recouvrement multiple des relations de dispersion des phonons dans le polytype cubique 3C–SiC. On parlera alors de *Folded modes* : FLO, FTO, FLA et FTA. En pratique, les modes d'excitation des liaisons Si–C dans les différents polytypes n'auront pas les mêmes valeurs et il sera ainsi possible de différencier un polytype d'un autre. La figure 2.19 reporte les spectres Raman typiques des principaux polytypes du SiC. Il est intéressant de noter qu'une analyse fine des différents pics permet de distinguer les polytypes. Ces valeurs ont été tabulées toujours par S. Nakashima et H. Harima et sont reportées dans le tableau 2.5. Notons enfin que les intensités des différents pics varient aussi et nous préciserons juste que le pic LO du polytype 3C–SiC est beaucoup plus intense que les autres [9].



(a) 3C (b) 2H

(c) 4H (d) 6H

(e) 15R

FIGURE 2.19 – Spectres Raman mesurés sur des échantillons massifs des cinq principaux polytypes avec une excitation issue d'un laser argon de longueur d'onde 488 nm : (a) 3C–SiC, (b) 2H–SiC, (c) 4H–SiC, (d) 6H–SiC, (e) 15R–SiC. D'après [7].

Tableau 2.5 – Valeurs, en cm^{-1}, des raies caractéristiques des principaux polytypes du carbure de silicium. Adapté de [7].

Polytype	FTA	FTO	FTA	FLA
3C–SiC	-	796	-	972
2H–SiC	-	799	-	968
	264	764	-	-
4H–SiC	-	796	-	964
	196,204	776	-	-
	266		610	838
6H–SiC	-	797	-	965
	145,150	789	-	-
	236,241		504,514	889
	266	767	-	-
15R–SiC	-	797	-	965
	167,173	785	331,337	932,938
	255,256	769	569,577	860

Profondeur de SiC sondée par spectroscopie Raman. Concernant la profondeur effective de pénétration δ du faisceau laser dans le matériau, et donc la profondeur sondée par spectroscopie Raman, elle dépend fortement du laser utilisé, mais aussi du matériau à travers la valeur du coefficient d'absorption α, qui peut être lui-même relié à la valeur de l'énergie de gap. Généralement, on peut estimer approximativement que la profondeur de pénétration est égale à : $\delta = \frac{1}{2\alpha}$. Dans le cas du SiC, cette profondeur de pénétration dépendra donc du polytype étudié, et H. Harima [10] a proposé 2 mm comme ordre de grandeur de la profondeur de pénétration dans le 6H–SiC pour les lasers émettant dans le visible (cf. figure 2.20). Cette très forte valeur peut certes être diminuée en utilisant un laser plus énergétique, mais en contrepartie on s'expose à un échauffement important de l'échantillon qui provoquera un décalage des pics vers les plus faibles nombres d'ondes du fait de l'expansion thermique [11].

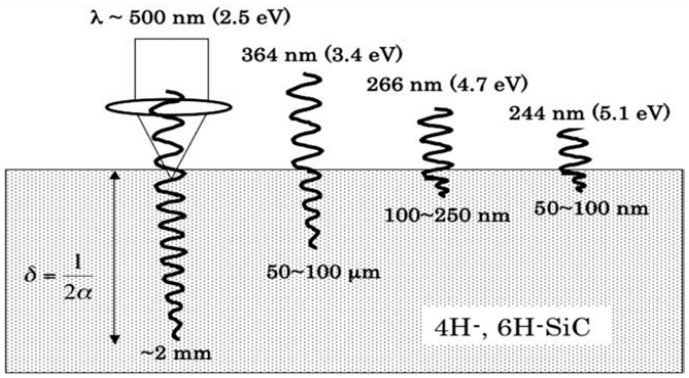


Figure 2.20 – Schéma montrant les profondeurs de pénétration de différents laser (du moins énergétique à gauche au plus énergétique à droite) dans le carbure de silicium. D'après [10].

Défauts cristallins dans le SiC et spectroscopie Raman. Les fautes d'empilements, défauts structuraux très communs dans les cristaux de SiC, sont l'inclusion d'une bicouche de tétraèdres ne correspondant pas à la bicouche attendue pour un polytype donné. Lorsque plusieurs fautes d'empilements apparaissent à plus grande échelle, elles peuvent être vues comme des inclusions d'un polytype dans la structure cristalline d'un autre polytype. De tels défauts structuraux modifient forcément les liaisons chimiques entre atomes, et donc les vibrations de ces liaisons. Il découle donc qu'en spectroscopie Raman, les fautes d'empilements entraînent deux réponses : l'élargissement des pics, donc une largeur à mi-hauteur plus importante, et si ces fautes d'empilements sont suffisamment nombreuses pour former une inclusion d'un autre polytype, l'apparition des pics dû à ce dernier [7, 12]. Ces deux effets sont bien visibles sur la figure 2.21.

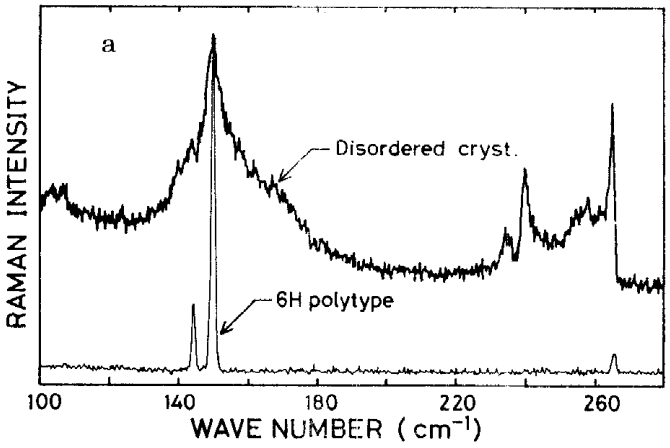
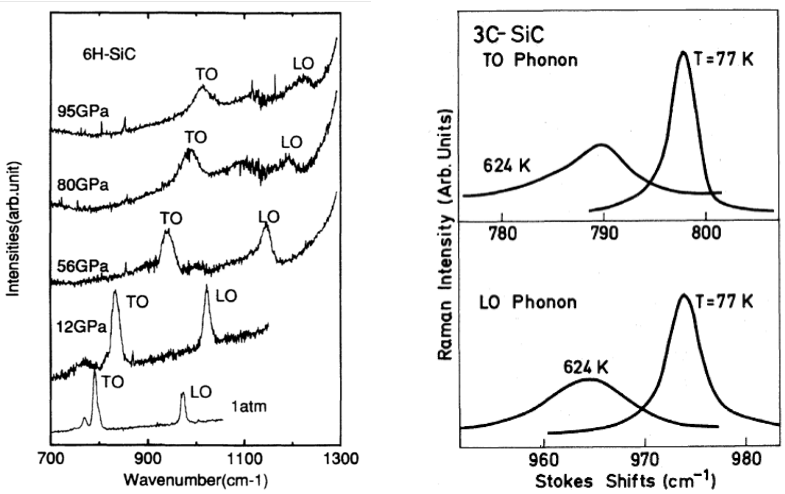


FIGURE 2.21 – Spectres Raman de deux échantillons de 6H–SiC, l'un sans fautes d'empilements, l'autre avec des fautes d'empilements, entrainant un désordre cristallin dont élargissement des pics et apparition de nouveaux pics. D'après [7].

Mesures des contraintes mécaniques par spectroscopie Raman. Il va être aussi possible de remonter aux contraintes dans le matériau grâce à la spectroscopie Raman. En effet, les contraintes influent sur la longueurs des liaisons donc sur leur modes de vibration. Dans le cas du carbure de silicium, les travaux de D. Olego *et al.* ont permis de relier directement le nombre d'ondes des pics TO et LO du 3C–SiC avec l'écart relatif du paramètre de maille contraint par rapport au paramètre de maille naturel [13]. Comme l'indiquent les équations 2.1, où a_{3C} représente le paramètre de maille du polytype cubique du SiC et $\Delta a = a - a_0$ représente la différence de paramètre de maille entre le cas comprimé et le cas relaxé, les deux pics TO et LO sont décalés vers les hauts nombres d'ondes. Ce décalage a pu être vérifié par J. Liu *et al.* dans le cas du polytype 6H–SiC : la figure 2.22a présente une succession de spectres Raman d'un échantillon de 6H–SiC soumis à une contrainte de compression dans une enclume en diamant. Il est possible d'observer les décalage des pics vers les hauts nombres d'ondes, mais aussi l'élargissement des pics, dus à l'apparition de défauts cristallins dans le matériau. La spectroscopie Raman a d'ailleurs été largement utilisée pour l'étude des contraintes dans le SiC : dans le cas de l'hétéroépitaxie du 3C–SiC sur Si par exemple [14].

$$\omega(TO) = 796,5 + 3734 \times \left(\frac{-\Delta a}{a_{3C}}\right) \tag{2.1}$$

$$\omega(LO) = 973 + 4532 \times \left(\frac{-\Delta a}{a_{3C}}\right) \tag{2.2}$$



(a) (b)

FIGURE 2.22 – (a) Spectres Raman d'un échantillon de 6H–SiC, placé dans un étau en diamant appliquant des contraintes successives sur l'échantillon. D'après [15]. (b) Spectres Raman des modes TO et LO du 3C–SiC observés à deux températures différentes (-196°C et 351°C) afin d'observer le décalage vers les faibles nombres d'ondes et l'élargissement des pics lors de l'augmentation de la température. D'après [11].

Cas des nano-objets La difficulté majeure pour l'étude par spectroscopie Raman des nano-objets vient du très faible signal de diffusion inélastique, pourtant il a été montré qu'il était possible de faire des mesures Raman sur des nanofils de SiC individuels en venant les accrocher au bout d'une pointe nano-usinée [16]. Sachant donc qu'il est possible de mesurer un tel signal Raman, il est intéressant de lister les différents effets inhérents à ces objets :

- Un nanomatériau aura tendance à plus s'échauffer et les spectres se décaleront donc vers les faibles valeurs de nombres d'ondes. Cet effet de la température a été mis en évidence de manière formelle par D. Olego *et al.* dans le cas du 3C–SiC [11], comme il est possible de l'observer sur la figure 2.22b où les deux pics relatifs aux modes LO et LO du 3C–SiC ont été relevés pour deux températures -196°C et 351°C ;
- Concernant les effets des dimensions nanométriques sur les spectres Raman obtenus, un élargissement des pics —donc une largeur à mi-hauteur plus importante— est toujours observé. Par exemple, la figure 2.23 reporte la variation de la largeur à mi-hauteur d'un mode Raman du dioxyde de césium (CeO_2) en fonction de la taille des particules étudiées [17] ; il apparaît ainsi un élargissement du pic [2] ;
- Enfin, lorsque les dimensions nanométriques des objets s'approchent de la valeur du rayon de Bohr de l'exciton, il y a comme dans le cas du confinement des électrons un confinement quantique des phonons. Cet effet a été moins étudié que pour les électrons et on trouve dans la littérature peu d'études sur le sujet. Néanmoins, il est intéressant de citer le travail de W.S.O. Rodden *et al.* qui ont étudié les effets sur la réponse Raman de la taille des boîtes quantiques de CdSe [18]. Ces résultats en accord avec d'autres [17, 19, 20] mènent à trois effets du confinement quantique des phonons sur les modes Raman :
  - L'élargissement des modes,
  - Le décalage des modes vers les faibles nombres d'ondes,
  - L'assymétrisation des modes au profit du côté faible nombre d'ondes ;

2. Nous proposons ici l'exemple du CeO_2 car aucune donnée concernant l'étude de l'effet du diamètre sur le signal du SiC n'a été faite.

Volontairement nous ne détaillerons pas les calculs menant à ces trois effets et nous renvoyons vers les travaux de W.S.O. Rodden *et al.*, puisque de tels effets nécessitent des tailles inférieures au rayon de Bohr de l'exciton qui est pour le 3C–SiC de l'ordre de 2,5 nm. En revanche, il faut savoir qu'il est possible de remonter aux dimensions des nano-objets par l'application inverse de ces calculs, comme l'a montré G. Gouadec *et al.* [17].

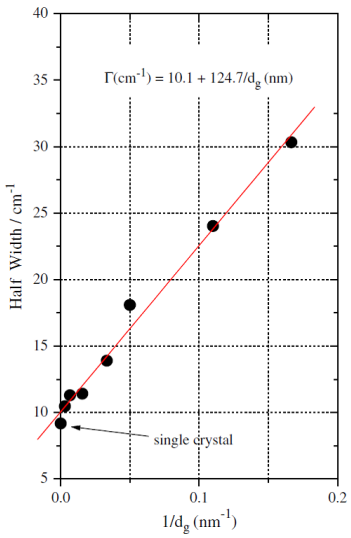


FIGURE 2.23 – Valeur de la largeur à mi-hauteur d'un pic du spectre Raman de particules de CeO_2 en fonction de l'inverse du diamètre des particules. On observe un élargissement du pic avec la diminution de la taille de la particule. D'après [17].

Nous venons de présenter la spectroscopie Raman, de manière générale puis appliquée à notre sujet, les nanostructures 1D en carbure de silicium. Il doit ressortir de cet explication le fait que la spectroscopie Raman est une technique de caractérisation physico-chimique simple à mettre en œuvre (car elle a bénéficié des formidables avancées en matière de détection des faibles signaux), non-destructive et qui permet d'obtenir des informations sur la nature chimique du matériau étudié par le biais des liaisons présentes, sur la cristallinité du SiC (polytype et présence de défauts structuraux tels que les fautes d'empilements), mais aussi sur les contraintes mécaniques du matériaux et enfin, bien que nous ne l'ayons pas développé ici, sur le dopage des semi-conducteurs [3]. Enfin, les difficultés concernant la spectroscopie Raman de routine sur des nano-objets en SiC sont en revanche multiples :

- Le signal Raman, faible par essence, l'est d'autant plus sur des nano-objets ;
- De nombreux facteurs peuvent modifier la valeur moyenne et la largeur à mi-hauteur des pics Raman ;
- Le carbure de silicium, alors même qu'il répond aux sollicitations vibrationnelles du spectroscope Raman, fournit des spectres peu intenses par rapport à ceux obtenus sur d'autres matériaux, tels que le silicium par exemple, à cause de la forte profondeur de pénétration du signal incident dans le SiC. De ce fait, l'utilisation de la spectroscopie Raman sera réservée à des épaisseurs de SiC supérieures à 100 nm.

3. Ce choix vient du fait des contraintes importantes qu'entraîne l'étude de nano-objets par spectroscopie Raman ainsi que le caractère exploratoire de la carburation de nanofils de silicium qui fait que nous avons choisi de nous focaliser avant tout sur la qualité cristalline du matériau élaboré.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique de caractérisation basée sur les interactions entre un faisceau d'électrons et la matière. Des électrons sont produits puis accélérés et focalisés en direction de l'échantillon. Ces électrons interagissent alors avec les atomes en surface de l'échantillon. Ces interactions entrainent l'émission de différents rayonnements :

- Des électrons secondaires issus de l'ionisation des premières couches électroniques. En captant ces électrons, on peut remonter à un contraste topographique de l'échantillon et donc connaître la forme des nanofils et la rugosité de la surface de ces derniers. Les électrons secondaires viennent en moyenne des dix premiers nanomètres de la surface ;
- Des électrons rétrodiffusés qui viennent de l'interaction du faisceau incident avec le noyau. Ceux-ci perdent peu d'énergie mais cette perte est liée au numéro atomique des noyaux. On peut donc avec ce signal accéder à des informations chimiques avec une résolution plus faible qu'avec les électrons secondaires car ils concernent une couche plus épaisse de l'échantillon et on a surtout une information qualitative sur la nature de l'échantillon (contraste chimique). Les électrons rétrodiffusés proviennent en moyenne des cent premiers nanomètres ;
- Des rayons X, issus eux aussi de la désexcitation des atomes après ionisation. On parle alors d'analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Grâce à ces rayons X ont peut connaître la nature des éléments chimiques puisque l'énergie de ces rayons X est discrétisée et directement reliée au numéro atomique Z des atomes présents. Ces rayons X sont issus d'une couche moyenne d'environ 1 µm d'épaisseur.

2.3.3 Microscope double colonne FIB/SEM

2.3.3.1 Principe de caractérisation

Le microscope double colonne FIB/SEM (Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscope), est un appareil de préparation d'échantillons qui a été développé pour les besoins de la micro-électronique. Cet instrument permet la mise en forme d'échantillons sous forme de lame mince [4] pour les observations MET notamment. De plus, l'ajout de la colonne ionique va permettre d'avoir accès à une caractérisation en trois dimensions de l'objet. Comme son nom l'indique, le microscope double colonne FIB/SEM est composé d'une colonne électronique classique et d'une sonde ionique focalisée. De la même manière qu'il est possible d'accélérer des électrons dans une colonne électronique à la base des MEB et des MET, il est possible d'accélérer des ions —généralement des ions gallium (Ga^+)— plus lourds donc plus énergétiques. Dans une source à gallium liquide, ce dernier vient mouiller une pointe de tungstène qui est traversée par un courant électrique qui l'échauffe. Un fort champ électrique provoque alors l'ionisation du gallium et une émission par effet de champ (l'ordre de grandeur de la brillance d'une telle source est de $\sim$160 A/cm^2.sr). Les ions sont ensuite accélérés dans une gamme de 2 à 30 keV et focalisés à l'aide de différentes bobines électrostatiques : lentilles condenseur et objectif notamment. Grâce à ce faisceau ionique, il est possible de réaliser trois opérations différentes, dont les deux principales sont présentées sur la figure 2.24 :

- Comme les ions accélérés sont lourds, la principale application d'une sonde ionique focalisée est la gravure. En effet, lorsque de tels ions arrivent sur une surface, ils pulvérisent

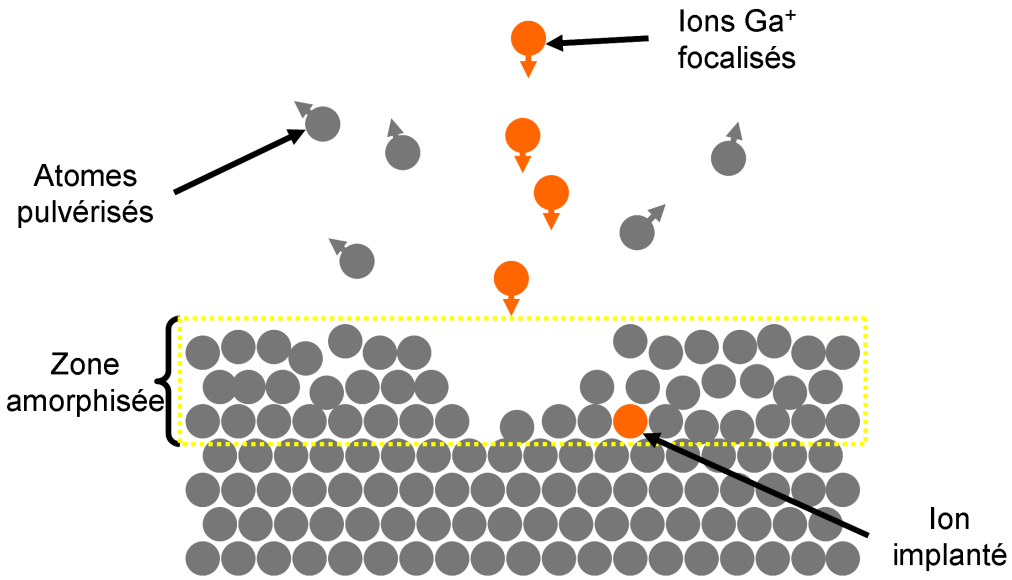
4. Rappelons que l'épaisseur d'une lame pour l'observation en microscopie électronique en transmission doit se situer entre 50 et 200 nm.

les atomes et s'implantent dans les premiers nanomètres de l'échantillon. Comme il est possible de focaliser ces ions, il est possible de contrôler la partie gravée et donc de dessiner des motifs (cf. figure 2.24a) ;
– La deuxième grande application de la sonde ionique focalisée porte sur le dépôt induit par faisceau d'ions. Cette application nécessite l'ajout auprès de l'échantillon d'une source gazeuse de matériau généralement sous une forme organo-métallique, par exemple l'hexacarbonyle de tungstène ($W(CO)_6$) pour déposer du tungstène, le triméthyl-cyclopentadienyl-platine ($((CH_3)3CH_3C_5H_4Pt$) pour déposer du platine, le naphtalène ($C_{10}H_8$) pour déposer du carbone ou encore l'orthosilicate de tétraéthyle ($Si(OCH_2CH_3)_4$) pour déposer du dioxyde de silicium. Ces gaz précurseurs sont envoyés vers la surface de l'échantillon où ils s'adsorbent. Les ions gallium viennent alors décomposer la molécule et les atomes lourds, tels que les atomes de platine ou de tungstène restent déposés à la surface tandis que les éléments légers sont aspirés par le système de pompage (cf. figure 2.24b) ;
– Enfin, de la même manière qu'avec des électrons, il est aussi possible de faire de l'imagerie ionique en récupérant les électrons issus de l'interaction entre le faisceau incident d'ions et les atomes du matériau observé. Cependant, les ions accélérés pulvérisant les atomes de la surface, cette imagerie est destructive avec des ions très énergétiques et amorphisante pour les faibles énergies des ions.

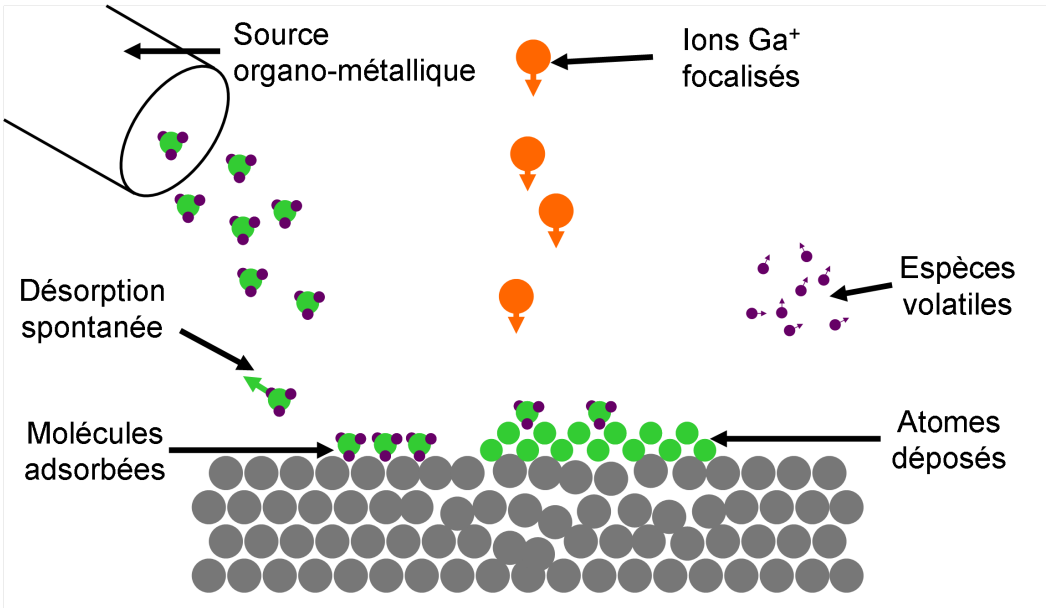
Notons aussi que de manière intéressante, le dépôt assisté par faisceau peut être appliqué au faisceau électronique (cf. figure 2.25). Dans ce cas, ce sont les électrons qui vont décomposer les molécules adsorbées en surface. L'intérêt de ce type de dépôt réside dans le fait que le faisceau électronique, contrairement au faisceau ionique, n'amorphise pas la surface lors du dépôt. En contre partie, les vitesses de dépôt sont faibles. Les caractéristiques des colonnes électroniques étant mieux connues que celles des colonnes ioniques, nous détaillerons seulement par la suite les caractéristiques de ces dernières.

Concernant la sonde ionique focalisée, il faut s'intéresser particulièrement à deux données prépondérantes : la profondeur de pénétration des ions Ga^+ et la dimension de la zone de focalisation. En effet, la première grandeur physique déterminera l'épaisseur de la zone amorphisée tandis que la seconde permettra de caractériser la résolution atteignable de dépôt et de pulvérisation de la sonde.

La profondeur de pénétration des ions dépendra de plusieurs facteurs, tels que l'énergie des ions incidents, l'angle des ions incidents avec la surface mais aussi la nature chimique et l'orientation cristalline du substrat. Afin d'appréhender le rôle de l'énergie incidente des ions dans l'épaisseur de la zone amorphisée, une simulation de Monte-Carlo de type TRIM (TRansport of Ions in Matter) a été réalisée à l'aide du logiciel SRIM (développé par J.F Ziegler, M.D. Ziegler et J.P. Biersack) : des ions Ga^+ de différentes énergies sont envoyés vers la surface d'un échantillon épais de silicium. Le logiciel de simulation réalise alors un grand nombre d'impacts et de cette statistique il est possible d'extraire la profondeur moyenne des ions Ga^+, en fonction de leur énergie incidente. Ce résultat est présenté figure 2.26a où on observe une augmentation de la profondeur moyenne à laquelle les ions se sont implantés avec leur énergie incidente. La profondeur de pénétration des ions est aussi modifiée par l'angle du faisceau incident du fait de la structure cristalline notamment, comme il est possible de l'observer sur la figure 2.26b : plus l'angle entre la surface du matériau et le faisceau augmente, plus la profondeur de pénétration des ions est importante. Si l'on considère que l'épaisseur



(a) Pulvérisation



(b) Dépôt assisté par faisceau d'ions

FIGURE 2.24 – Représentations schématiques des deux principales utilisations de la sonde ionique focalisée : (a) Pulvérisation localisée de la matière, avec en contrepartie amorphisation de la surface. (b) Dépôt assisté par faisceau ionique ; ici aussi la surface est en partie amorphisée.

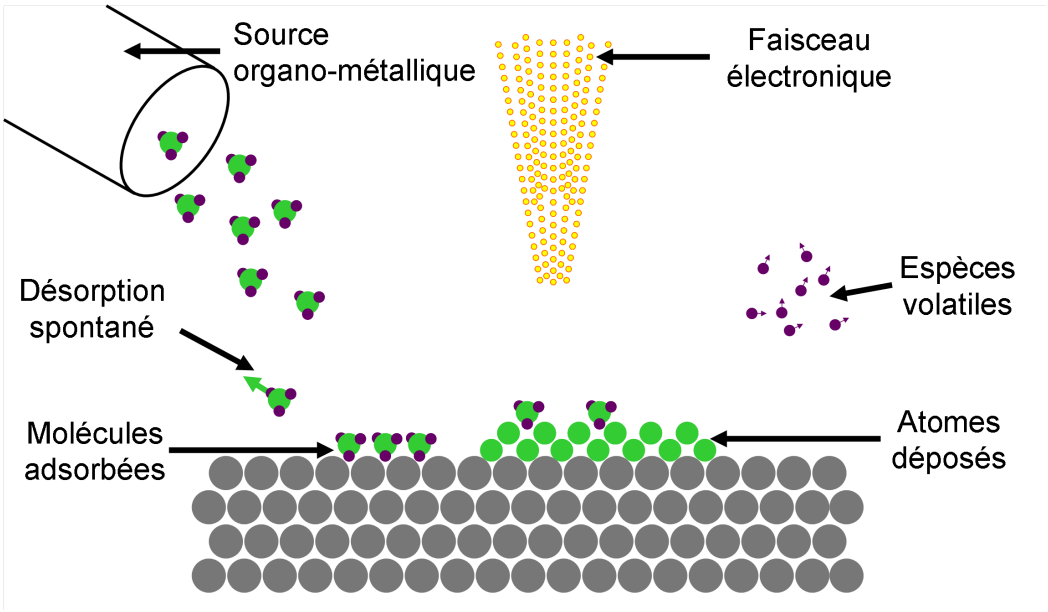
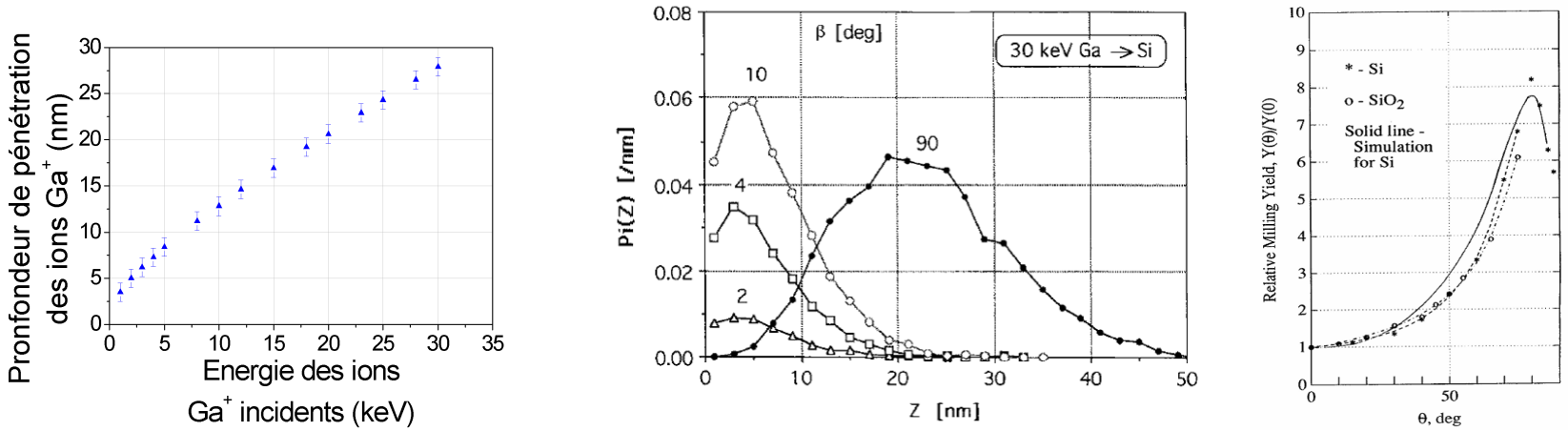


FIGURE 2.25 – Représentation schématique du dépôt assisté par faisceau électronique.

amorphisée correspond à la pénétration moyenne des ions Ga^+, 20 nm de silicium sont amorphisé lorsque le faisceau d'ions accélérés à 30 keV est perpendiculaire à la surface. Notons enfin que l'angle du faisceau ionique a un rôle très important lors de la gravure : ainsi, il a été démontré que la vitesse de gravure optimale était obtenue avec un angle supérieur à 45° (cf. figure 2.26c).

Bien que de nombreux efforts aient été faits pour diminuer la taille des faisceaux ioniques, celle-ci n'atteint pas encore la taille d'un faisceau électronique obtenu par un canon à effet de champ. En effet, comme il est possible de le voir sur la figure 2.27, pour un courant de 1 nA la taille de la sonde est de 10 nm pour un faisceau électronique (200 nm pour un faisceau électronique issu d'une pointe tungstène) et de 50 nm pour une colonne ionique. De ce fait, il faut bien avoir conscience que le faisceau ionique débordera au-delà de ces 50 nm et donc que la zone affectée par le faisceau sera plus grande.

Avant d'expliquer l'utilisation que nous avons faite de la sonde ionique focalisée à notre étude, il est intéressant de rassembler quelques points importants concernant cette technique. Tout d'abord, il est possible à la fois de réaliser de la pulvérisation ainsi qu'un dépôt localisés. En revanche, étant donnée l'énergie des ions incidents, la surface du matériau exposée au flux d'ions est endommagée sur plusieurs nanomètres. Lors d'un dépôt de matière assistée par faisceau ionique, il y a compétition entre les deux phénomènes cités précédemment à savoir pulvérisation et dépôt. Grâce aux efforts des constructeurs, il est possible à l'heure actuelle d'obtenir une source focalisée sur un cercle de diamètre inférieur à 5 nm, ce qui limite la résolution d'imagerie, de pulvérisation et de dépôt. Enfin, il est possible de réaliser un dépôt métallique comme isolant. Pour plus d'informations concernant la sonde ionique focalisée, que ce soit sur la physique mise en œuvre ou bien sur les applications d'un tel appareil, il est possible de consulter les ouvrages référencés suivants : [24–26].



(a) (b) (c)

FIGURE 2.26 – (a) Simulation Monte-Carlo de la profondeur moyenne de pénétration des ions Ga^+ dans du silicium en fonction de leur énergie incidente. (b) Graphique représentant la répartition de la profondeur de pénétration d'ions Ga^+ accélérés à 30 keV pour différents angles incidents. D'après [21]. (c) Rendement de gravure assistée par faisceau ionique de silicium et de dioxyde de silicium en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. D'après [22].

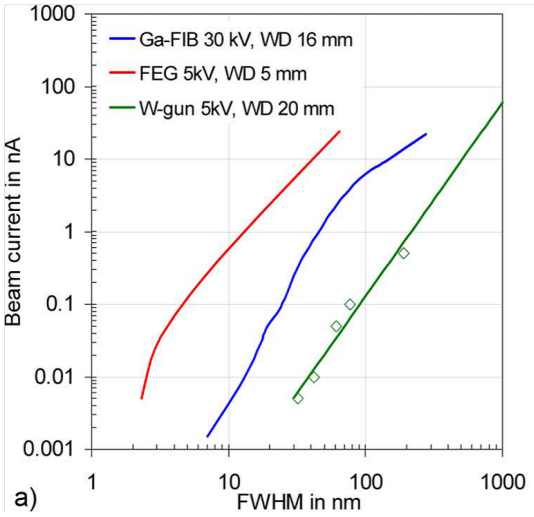


FIGURE 2.27 – Graphique comparatif représentant le courant de sonde en fonction de la taille de la sonde (représentée ici par sa largeur à mi-hauteur) de différents faisceaux. En rouge, un faisceau électronique à effet de champ, en vert un faisceau électronique à pointe tungstène et en bleu un faisceau ionique (Ga^+) à source liquide. D'après [23], publié en 2008.

2.3.3.2 Application de la sonde ionique focalisée à la caractérisation de nano-objets

Pour la caractérisation physico-chimique des nano-objets, outre la nécessité d'utiliser des outils puissants permettant de les observer, il est intéressant de pouvoir agir sur ces derniers en les déplaçant ou les usinant par exemple. Le microscope double colonne FIB/SEM offre ces deux possibilités. En effet, il est possible grâce à la colonne électronique de réaliser de l'imagerie, et il est de même possible de déplacer et d'accéder à la morphologie en trois dimensions des nano-objets, grâce à la colonne ionique.

Dans notre cas, nous avons utilisé le microscope FIB/SEM modèle Helios 450S de marque FEI® (cf. figure 2.28). Afin de mieux visualiser les différents équipements de ce type d'appareil, un schéma de l'intérieur de la chambre est reporté sur la figure 2.29 : outre le porte-échantillon en position eucentrique qui peut bouger dans toutes les directions et pivoter de 56°, on observe la colonne électronique placée verticalement, la sonde ionique focalisée orientée à 52° par rapport à la colonne électronique, deux buses permettant d'amener près de la surface de l'échantillon un gaz précurseur du carbone et du platine et un micro-manipulateur pouvant effectuer des déplacements avec un pas de 0,5 µm. Enfin, une série de détecteurs permet de collecter les signaux issus des électrons secondaires et rétrodiffusés causés par le faisceau électronique et les électrons secondaires causés par la sonde ionique focalisée. Deux éléments sont absents de ce schéma mais visible sur l'image figure 2.30a. Il s'agit du porte-lame sur lequel il est possible de déposer les lames usinées et un détecteur de type STEM (pour Scanning Transmission Electron Microscopy). Ce dernier est attaché à un bras rétractable et peut se glisser sous le porte-lame afin de réaliser *in-situ* des observations à l'aide des électrons —généralement pour cette observation accélérés autour de 25-30 keV— transmis à travers la lame. Le détecteur STEM permet une véritable caractérisation physico-chimique en cela qu'il est possible d'accéder à des informations qui ne sont pas accessibles avec un simple MEB, avec une résolution de l'ordre du nanomètre, mais aussi d'observer en champ clair et en champ sombre. En effet, ce détecteur en forme de disque (cf. figure 2.30) est composé de différentes cellules détectrices, l'une au centre permettant de collecter les électrons transmis de manière cohérente, suivie d'une première couronne permettant de détecter uniquement les



FIGURE 2.28 – Photographie du FIB/SEM Helios 450S de marque FEI avec indiqués les principaux organes le composant.

électrons diffractés et ainsi de former une image où les défauts cristallins ressortent mieux. Ces deux types d'électrons sont en outre sensibles à la nature chimique de l'échantillon (on parle de contraste en Z, où Z représente le numéro atomique des atomes). Enfin, aux grands angles de diffraction, il sera aussi possible d'obtenir des informations sur la nature chimique des éléments puisque l'énergie des électrons diffractés aux grands angles dépend du numéro atomique des atomes qu'ils ont rencontrés.

L'intérêt du FIB/SEM dans l'étude des nano-objets 1D à base de SiC vient de la nécessité qui nous est apparue d'avoir un outil capable de nous permettre d'observer la morphologie interne aux nano-objets comme par exemple dans le cas de nanotubes ou encore dans le cas de nanofils cœur-coquille. Le FIB/SEM a donc été utilisé parfois dans des cas simples pour observer la morphologie (tube ou fil) en sectionnant le nano-objet 1D et a été développé pour fabriquer des lames minces observées *in-situ* grâce au STEM ou *ex-situ* au MET. Trois types de lames minces ont ainsi été réalisées, afin d'étudier les nano-objets que nous avons élaborés (cf. figure 2.31) :

- Le premier type de lame mince (figure 2.31a) qu'il est possible de réaliser consiste en une coupe transversale d'une couche plane de SiC. Sur une telle lame, on retrouvera en surface un dépôt de platine assisté par faisceau ionique recouvrant un dépôt de platine assisté par faisceau électronique servant à protéger le SiC lors de l'amincissement. Comme nous l'avons dit précédemment, lors d'un dépôt assisté par faisceau ionique, il y a concurrence entre gravure et dépôt, donc si l'on dépose directement du platine dit « ionique » la couche de SiC sous-jacente sera alors en partie ou totalement amorphisée ;
- Le deuxième type de lame mince réalisée consiste en une coupe transversale sur nanostructures 1D (figure 2.31b). Dans l'exemple représenté, des nanofils cœur-coquille Si-SiC sont tout d'abord enrobés dans un dépôt de platine assisté par faisceau électronique, puis un dépôt de platine « ionique » est réalisé afin de protéger les nanostructures 1D et de mieux contrôler l'amincissement de la lame. La difficulté d'une telle lame réside bien évidemment dans le complet remplissage des espaces avec du platine « électronique ». En pratique, il est très difficile d'y parvenir pour des forts facteurs de forme ;

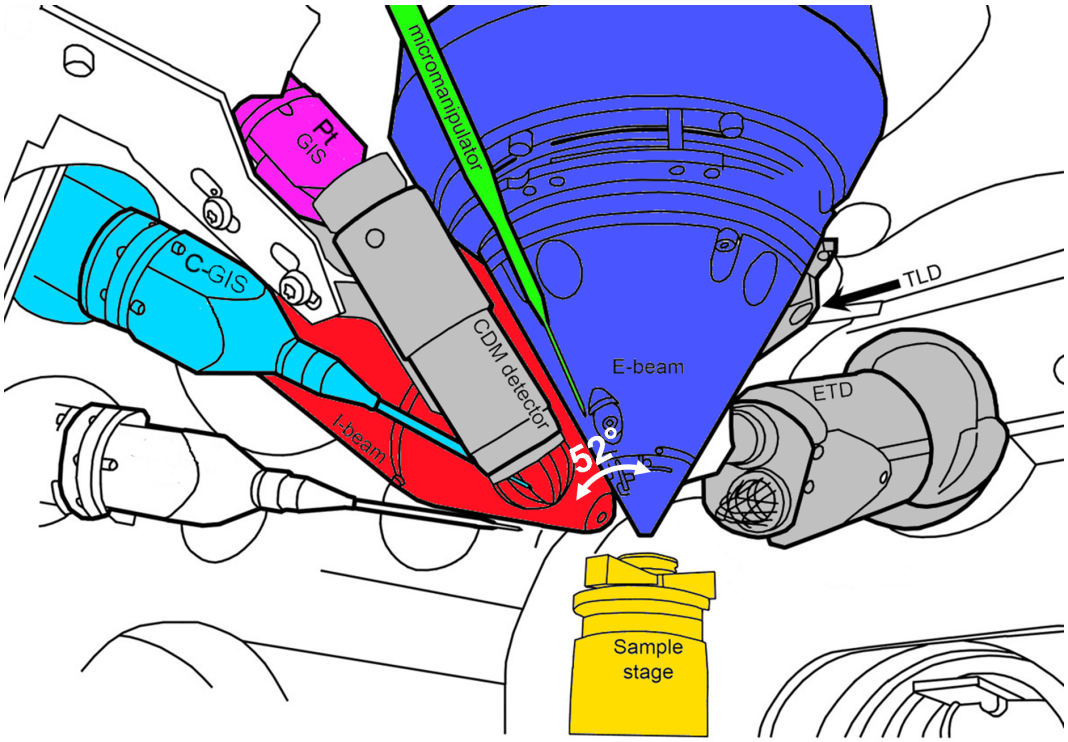
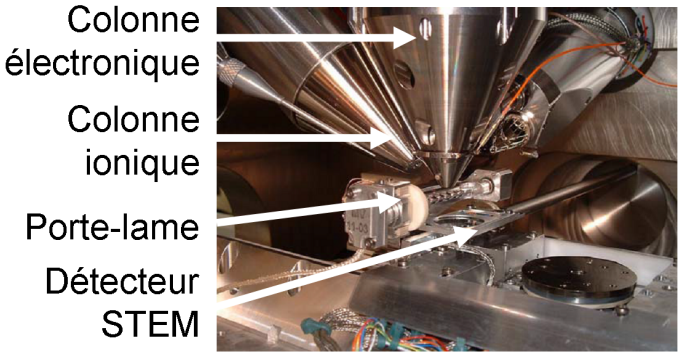


FIGURE 2.29 – Schéma de l'intérieur de la chambre d'un FIB/SEM où l'on retrouve le porte-échantillon (en jaune), la colonne électronique (en bleu), la sonde ionique focalisée (en rouge), la buse du gaz précurseur du carbone (en cyan), la buse du gaz précurseur du platine (en rose), le micro-manipulateur (en vert) et les détecteurs (en gris). Adapté de [27].



(a)



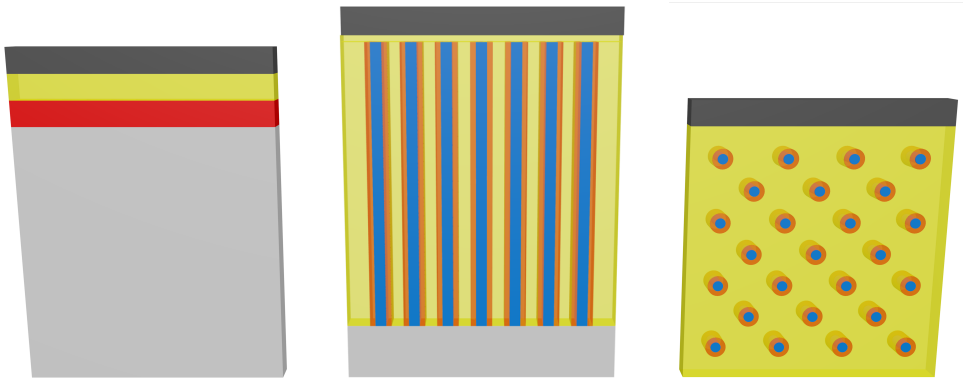
(b)

FIGURE 2.30 – (a) Photographie de la chambre du FIB/SEM où il est possible de voir le porte-lame ainsi que le détecteur rétractable de type STEM ainsi que les deux colonnes ioniques et électroniques. (b) Photographie coloriée du détecteur STEM où la zone de détection champ clair est en jaune (au centre), la zone en champ sombre qui entoure la précédente est en bleu et les cellules de détection aux grands angles sont en orange.

– Le dernier type de lame mince que nous présentons consiste en une coupe planaire sur nanostructures 1D. Dans la représentation visible figure 2.31c, des nanofils cœur-coquille Si-SiC se présentent sous forme de rondelles noyées dans un dépôt de platine « électronique ». Ici, plusieurs difficultés ressortent : tout d'abord et comme dans le cas précédent, il faut réussir à enrober de platine électronique les nanostructures 1D, puis à découper une lame mince de manière classique. Une fois déplacé sur le porte-lame et positionné perpendiculairement au faisceau ionique, un dépôt de platine « ionique » est réalisé, puis l'amincissement est réalisé. Lors de cet amincissement, les différences de gravure entre le platine et le silicium notamment rendent l'opération délicate du fait de la faible tenue mécanique d'une telle lame.

Les procédés de fabrication des lames minces de type « coupe transversale sur nanostructures 1D » et « coupe planaire sur nanostructures 1D » ont entièrement été développés au cours de cette thèse et ont nécessité de nombreux essais avant d'être maîtrisés. Nous verrons qu'il est possible d'obtenir de nombreuses informations à l'aide de telles lames. Cependant, remarquons que la sonde ionique focalisée peut aussi être utilisée de manière simple pour découper les nanostructures 1D et ainsi simplement discriminer s'il s'agit de nanotubes ou de nanofils.

Nous venons de présenter le microscope double colonne FIB/SEM ainsi que l'utilisation qui en a été faite au cours de ce projet de recherche. La colonne ionique focalisée permet de réaliser des lames minces de nano-objets grâce au procédé de pulvérisation et de dépôt. La présence d'une colonne électronique et surtout d'un détecteur de type STEM permet enfin une observation directe des lames fabriquées et réduit donc considérablement le temps de caractérisation par rapport à un transport puis à une étude au MET. En cela, l'outil FIB/SEM couplé au STEM est un outil de caractérisation ayant un bon compromis résolution/temps de caractérisation.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.31 – Représentation schématique des trois types de lames minces obtenu par découpe au FIB/SEM : (a) Coupe transversale d'une couche plane. (b) Coupe transversale sur nanostructures 1D. (c) Coupe planaire sur nanostructures 1D. Légende des couleurs : en gris clair le silicium, en rouge le SiC, en jaune le dépôt de platine assisté par faisceau électronique, en gris foncé le dépôt de platine assisté par faisceau ionique.

2.3.3.3 Protocole de préparation d'une lame mince de type coupe transversale sur nanofils

Nous décrivons ici le protocole qui a été mis en place pour la préparation d'une lame mince de type coupe transversale sur nanofils par FIB/SEM. Ces étapes sont illustrées par des images MEB et/ou FIB sur la figure 2.32. Tout d'abord l'échantillon est positionné à la perpendiculaire de la colonne MEB et les nanofils sont alignés par rapport à l'image, par exemple horizontalement, afin de faciliter les futures étapes de dépôts (cf. figure 2.32a) :

- Le premier dépôt est un dépôt de platine « électronique ». La platine de l'échantillon est laissée à 0° et la zone de dépôt couvre environ trois rangées de nanofils avec dix nanofils par rangée (approximativement, les dimensions de la zone de dépôt sont : 12 µm x 2 µm). Le programme de dépôt utilisé est « Pt e dep structure » en diminuant le taux de recouvrement (« overlap » à -25 %). Les paramètres du faisceau électronique sont les suivants : tension d'accélération 5 keV, courant de sonde 2,6 nA. Le temps du dépôt dépend de la hauteur des nanofils à recouvrir : il faut attendre qu'une couche de platine se soit formée par coalescence au-dessus des nanofils (cf. figure 2.32b) ;
- un second dépôt de platine « électronique », recouvrant entièrement le premier, est effectué dans les conditions habituelles : zone de dépôt aux dimensions de la précédente, épaisseur à déposer 150 nm à l'aide de l'application « LTM-ePt-0deg », le faisceau électronique étant réglé comme suit : 5 keV, 26 nA (cf. figure 2.32c) ;
- Un troisième dépôt de platine mais cette fois-ci assisté par le faisceau ionique est réalisé. Généralement il déborde de chaque côté de la future lame. Le porte-échantillon est tourné de 52° afin d'être perpendiculaire à la colonne ionique. Les paramètres de dépôt sont les suivants : application « Ptdep » ou « LTM-IPt-52deg », épaisseur minimale déposée 500 nm. Le faisceau ionique est quant à lui réglé tel que la tension d'accélération soit de 30 keV et le courant de sonde de 0,23 nA (cf. figure 2.32d).

Une fois ces trois dépôts réalisés, il est possible de passer à l'extraction de la lame. La méthode qui est proposée ici a été mise au point par S. Arnaud et S. David (LTM). Le porte-échantillon est tourné de 18° et l'application « regular cross-section » avec la recette de gravure « Si » est utilisée en modifiant le sens de défilement (top to bottom) et l'orientation de la zone à pulvériser (rotation 180°). Les dimensions de la zone à pulvériser sont : en longueur (X) celle des dépôts précédents, en hauteur (Y) de 6 µm et en profondeur (Z) de 3 µm. Le pattern est tout d'abord placé au-dessus de la lame avec le faisceau ionique réglé de la manière suivante : tension d'accélération 30 keV, courant de sonde 9,3 nA (cf. figure 2.32e). Une fois cette gravure réalisée, on fait subir au porte-échantillon une rotation dans le plan de 180° et le pattern précédent est de nouveau utilisé au-dessus de la lame (cf. figure 2.32f). Il est possible de remarquer que l'angle de 18° permet de graver sous la lame afin de ne la faire tenir que par les deux extrémités.

Le porte-échantillon est alors placé à 52° afin de venir extraire la lame avec le micro-manipulateur de manière habituelle :

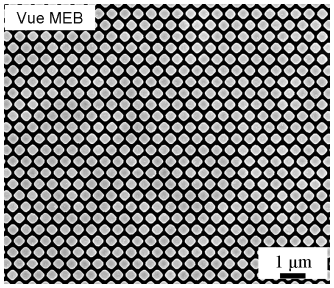
- La pointe du micro-manipulateur est tout d'abord mise en contact avec la lame, sans la déformer (cf. figure 2.32g) ;
- Un dépôt de platine assisté par faisceau ionique est réalisé pour permettre l'adhésion de la pointe du micro-manipulateur avec la lame (cf. figure 2.32h) ;
- Une première découpe à l'aide du faisceau ionique libère la lame à l'extrémité droite (cf. figure 2.32i) ;
- Une seconde découpe à l'aide du faisceau ionique libère la lame à l'extrémité gauche (cf. figure 2.32j), ce qui détache complètement la lame. Cette dernière peut donc être extraite (cf. figure 2.32k).

Après s'être déplacé sur le porte-lame (dont on peut voir la morphologie sur les images MEB de la figure 2.32l) et l'avoir placé à 52°, la lame est approchée (cf. figure 2.32m) et mise en contact avec le porte-lame (cf. figure 2.32n). La lame est alors fixée à l'aide d'un dépôt de platine assisté par faisceau ionique dont voici les caractéristiques : tension d'accélération de 30 keV et le courant de sonde de 80 pA (cf. figure 2.32o). Le micro-manipulateur retiré (cf. figure 2.32p), la lame est fixée sur le porte-lame (cf. figure 2.32q) et l'étape d'amincissement peut commencer (cf. figure 2.32r à 2.32y). Le tableau 2.6 regroupe les valeurs des tensions, courants du faisceau ionique ainsi que l'angle du porte-lame et l'épaisseur limite de la lame jusqu'où il est possible d'aller avec ce jeu de paramètres. En revanche, il est évident que nous ne pouvons pas fournir de temps de gravure, ceci étant laissé à l'appréciation de l'utilisateur et dépend fortement de la morphologie de l'échantillon.

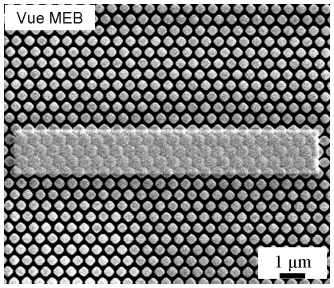
Une fois l'amincissement fini, l'observation à l'aide du détecteur de type STEM est réalisée en tournant le porte-lame sur lui-même de 90° (« $\Delta F = 90$ »), en se plaçant à une distance de travail de l'ordre de 5 mm et avec un faisceau électronique réglé ainsi : tension d'accélération de 30 keV et courant de sonde de 25 nA (cf. figure 2.32z).

Tableau 2.6 – Récapitulatif des différentes étapes d'amincissement d'une lame à l'aide du FIB/SEM.

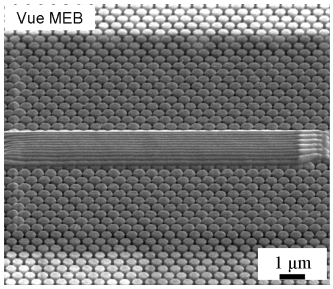
Tension d'accélération des ions	Courant de sonde	Angle du porte-lame	épaisseur limite de la lame	Remarques
30 keV	0,79 nA	52°	0,8 µm	Amincir de chaque côté de la lame
30 keV	0,43 nA	52°	0,5 µm	Amincir de chaque côté de la lame
30 keV	0,23 nA	52°	0,2 µm	Amincir de chaque côté de la lame
30 keV	80 pA	52°	Appréciation de l'utilisateur	Amincir de chaque côté de la lame
8 keV	21 ou 66 pA	52° +/- 2°	Appréciation de l'utilisateur	Balayer toute la surface de la lame
5 keV	15 ou 41 pA	52° +/- 4°	Appréciation de l'utilisateur	Balayer toute la surface de la lame
2 keV	23 pA	52° +/- 6°	Appréciation de l'utilisateur	Balayer toute la surface de la lame
1 keV	23 pA	52° +/- 6°	Appréciation de l'utilisateur	Balayer toute la surface de la lame
500 eV	23 pA	52° +/- 6°	Appréciation de l'utilisateur	Balayer toute la surface de la lame amincissement optionnel

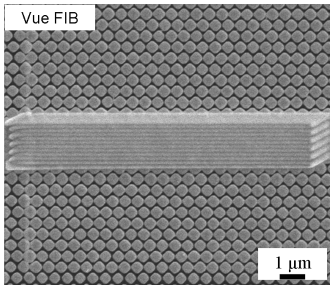


(a) État initial

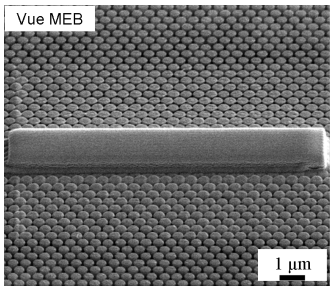


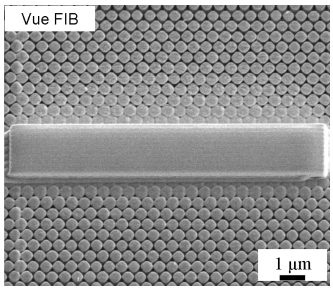
(b) Dépôt de platine « électronique » autour des nano-objets



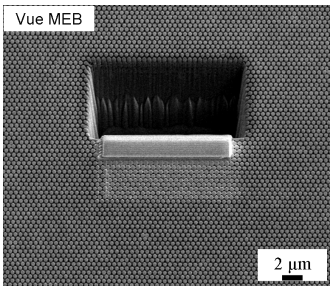


(c) Dépôt de platine « électronique » au-dessus des nano-objets

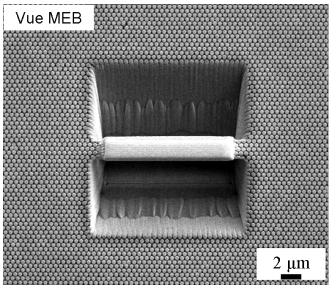


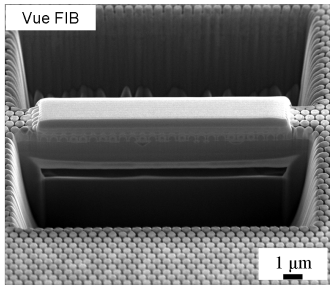


(d) Dépôt de platine « ionique » au-dessus des nano-objets

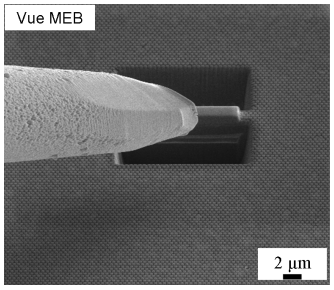


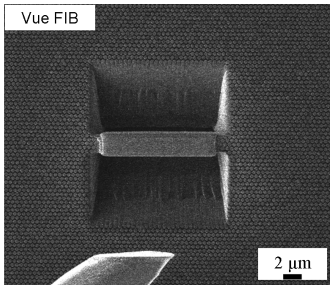
(e) 1re gravure ionique pour dégager la lame



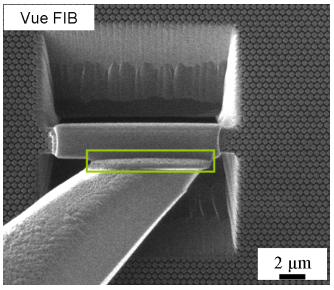


(f) 2e gravure ionique pour dégager la lame. La lame est dégagée aussi dessous



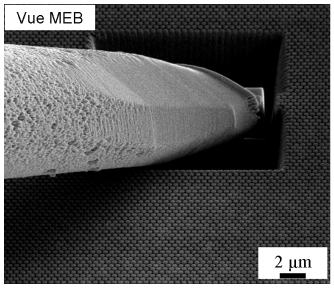


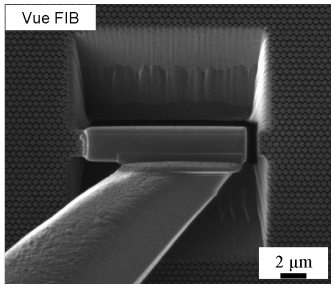
(g) Approche de la pointe du micro-manipulateur



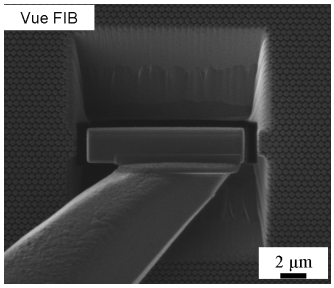
(h) Dépôt de platine « ionique » pour coller la lame et la pointe

FIGURE 2.32 – Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets.

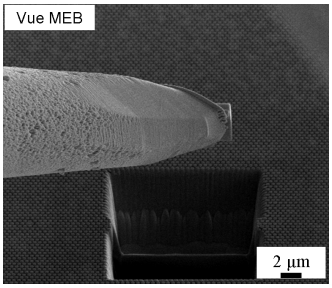




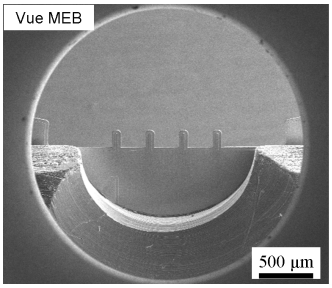
(i) Gravure ionique pour dégager la lame à droite

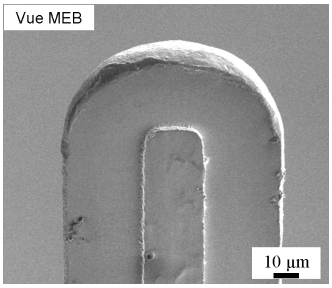


(j) Gravure ionique pour dégager la lame à gauche

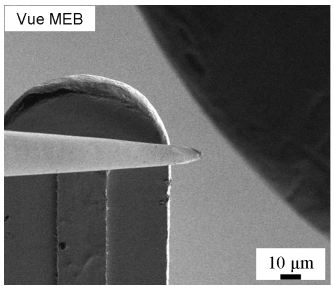


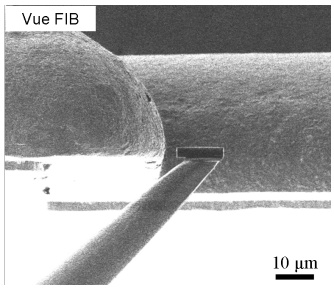
(k) Extraction de la lame



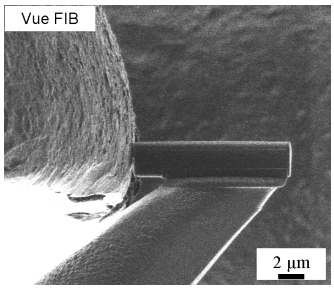


(l) Images du porte-lame

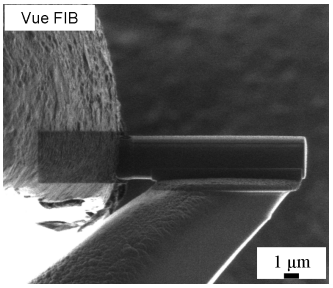




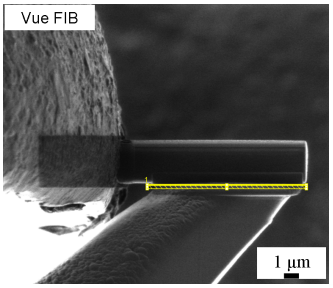
(m) Approche de la lame vers le porte lame



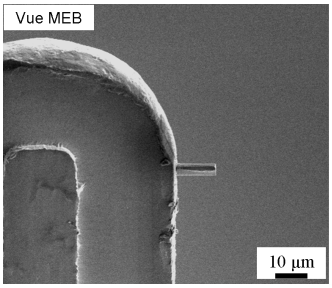
(n) Mise en contact de la lame

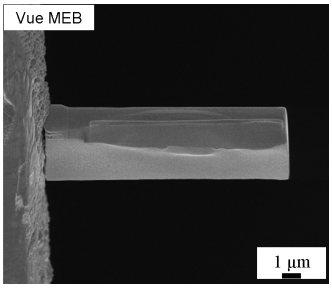


(o) Dépôt de platine « ionique » pour coller la lame



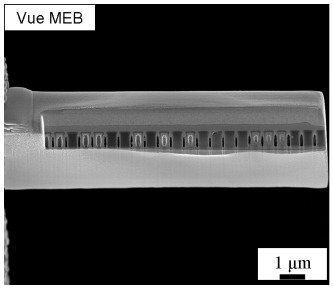
(p) Gravure ionique pour dégager le micro-manipulateur

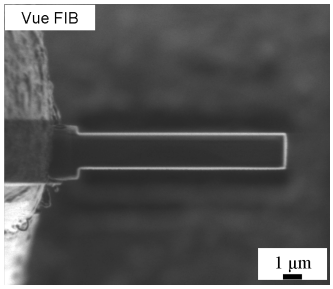




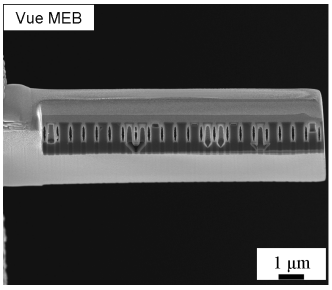
(q) Images de la lame une fois collée

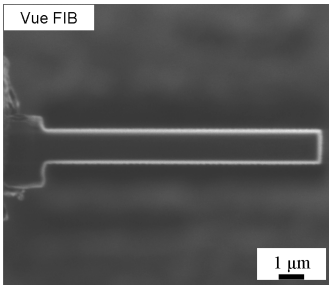
FIGURE 2.32 – (Suite) Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets.



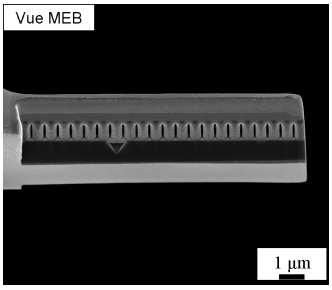


(r) 1[res] gravures grossières de chaque côté de la lame

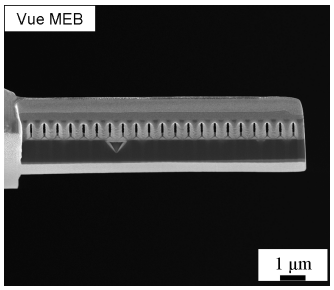




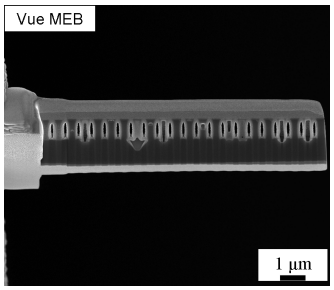
(s) 2[es] gravures grossières de chaque côté de la lame



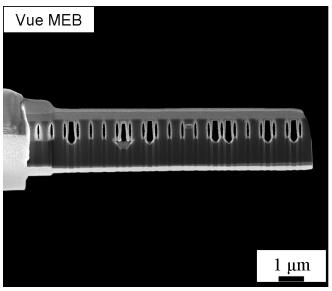
(t) Dégagement par gravure de la ligne de nano-objets devant

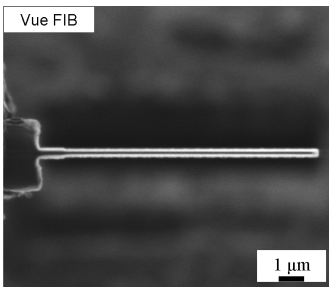


(u) Dégagement par gravure de la ligne de nano-objets derrière

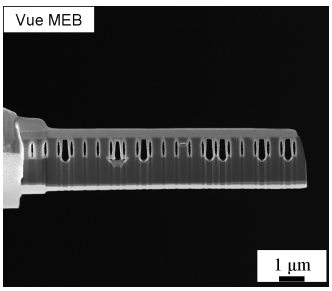


(v) 1[res] gravures fines de chaque côté de la lame

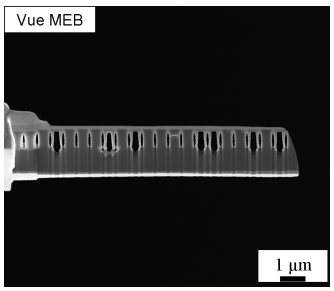




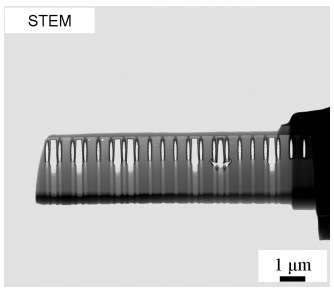
(w) 2[es] gravures fines de chaque côté de la lame



(x) 1[res] gravures très fines de chaque côté de la lame



(y) 2[es] gravures très fines de chaque côté de la lame



(z) Image STEM de la lame finale

FIGURE 2.32 – (Fin) Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets.

2.3.3.4 Protocole de préparation d'une lame mince de type coupe planaire sur nanofils

La procédure de réalisation d'une lame mince au FIB/SEM de type coupe planaire sur nanofils va être présentée ici. Celle-ci est réalisée de la même manière que dans la section 2.3.3.3 jusqu'à l'extraction de la lame. Arrivé sur le porte-lame, ce dernier n'est pas placé à 52° mais à 0° afin de fixer la lame mince. Une fois cette opération effectuée, il est nécessaire de déposer en surface une nouvelle couche de platine assisté par faisceau ionique qui servira de masque de gravure pour les étapes d'amincissement. Concernant l'amincissement, celui-ci est effectué sur les mêmes bases présentées dans la partie 2.3.3.3, avec les mêmes recommandations de prudence et d'appréciation de la part de l'utilisateur.

2.3.4 Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X consiste à irradier un échantillon avec des rayons X et de collecter ceux qui auront diffracté. Il est possible de déterminer la nature cristalline d'un matériau ou d'une poudre de matériaux. En effet, selon la loi de Bragg les distances interréticulaires d_{hkl} propres à un matériau sont liées à la valeur de l'angle de diffraction θ des rayons X incidents de longueur d'ondes λ via n, l'ordre de diffraction.

$$2 \times d_{hkl} \sin\theta = n \times \lambda \tag{2.3}$$

Ainsi, si l'on balaye un matériau avec un faisceau monochromatique de rayons X de différentes incidences, en tournant l'échantillon par exemple, il sera possible de mesurer les angles auxquels les rayons X ont diffracté et donc de déterminer la structure cristalline du matériau. Dans le cas de nos nano-objets 1D à base de SiC, il est possible de déterminer le polytype du SiC formé cependant, il est difficile de pouvoir détecter une trop faible quantité de SiC : ainsi une couche monocristalline de quelques nanomètres de SiC ne sera pas détectable en diffractométrie des rayons X. La figure 2.33 reporte les courbes de diffraction de deux échantillons de 3C–SiC autour de l'angle de Bragg représentant la famille de plans {200}. Il apparaît que lorsque le 3C–SiC est épais (50 nm) et polycristallin, le pic ressort du bruit de fond alors que dans le cas d'une couche monocristalline de 3 nm de 3C–SiC, aucun signal n'est détectable, même en incidence rasante.

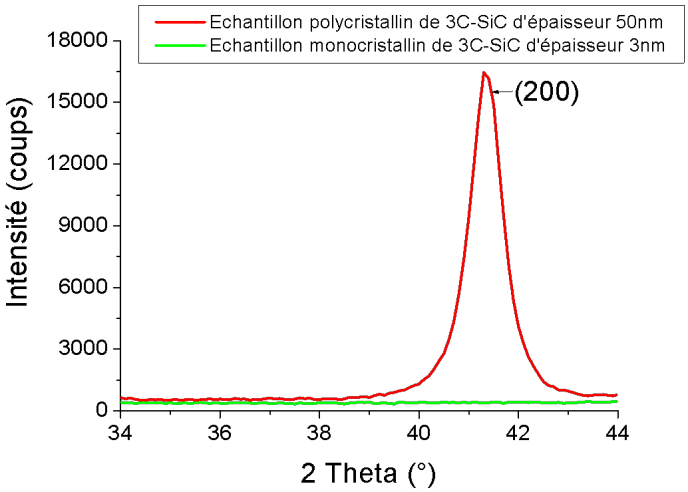


FIGURE 2.33 – Graphique où sont superposés deux diffractogrammes autour de la valeur de l'angle de diffraction des plans {200} du 3C–SiC : en rouge dans le cas d'une couche polycristalline de 50 nm d'épaisseur, en vert dans le cas d'une couche monocristalline de 3 nm d'épaisseur. Ces mesures ont été réalisées sur le diffractomètre du CMTC du campus.

2.3.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X

La Spectroscopie photoélectronique à rayons X, souvent appelée XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy, est une technique de caractérisation basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec l'échantillon à analyser. Cette technique permet une analyse qualitative et quantitative très fine de l'extrême surface d'un échantillon. On envoie en incidence rasante un faisceau de rayons X polychromatique. On mesure alors le nombre et l'énergie cinétique des électrons produits, cette énergie étant directement reliée à leur énergie de liaison :

$$E_{liaison} = E_{Photon} - (E_{cinétique} + \phi) \tag{2.4}$$

Où : $E_{liaison}$ représente l'énergie de liaison de l'électron dans le matériau, ce qui est caractéristique d'un élément atomique, E_{Photon} représente l'énergie des rayons X incidents, $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique des électrons collectés et ϕ le travail de sortie du matériau. Les rayons X pénétrant peu profondément dans le matériau, on peut mesurer la quantité d'atomes présents dans les dix premiers nanomètres en comptant le nombre d'électrons ayant la même énergie. Cependant, il est impossible de focaliser les rayons X sur un petit spot, et généralement la surface sondée est de l'ordre du cm^2. De plus la spectroscopie photoélectronique à rayons X est uniquement adaptée à des surfaces planes, et dans le cas des nanofils la surface développée empêche toute déconvolution interprétable du spectre obtenu. Pour cette raison, nous avons utilisé cette technique de caractérisation sur des échantillons plans de Si (100) ou Si (111) insérés dans le four en même temps que les nanofils de Si à carburer.

2.3.6 Microscopie électronique en transmission

Nous allons dans cette section décrire brièvement la microscopie électronique en transmission. Comme son nom l'indique, cette technique de caractérisation consiste à faire passer à travers un échantillon des électrons. Pour y parvenir, deux conditions sont nécessaires :

– Les électrons incidents doivent être suffisamment énergétiques pour traverser la matière. De fait ils sont généralement accélérés aux alentours de 200 keV ;

– L'échantillon en lui-même doit être suffisamment mince pour qu'une quantité suffisante d'électrons soit transmise. L'épaisseur de l'échantillon est généralement comprise entre 50 et 200 nm [5].

Différentes interactions vont avoir lieu entre les atomes de l'échantillon et les électrons lorsque ces derniers vont traverser l'échantillon :

– Tout d'abord, une partie des électrons va être transmise sans perte d'énergie ou changement de direction. Dans ce cas, si on place un diaphragme ne sélectionnant que le faisceau transmis directement et un écran dans le plan image, on pourra observer une image de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de l'angström. On parle dans ce cas d'imagerie en champ clair ;
– Certains électrons seront par ailleurs diffractés par l'échantillon. Ainsi, si un écran est placé dans le plan focal, il va être possible d'observer, comme dans le cas des clichés de Laue, la figure de diffraction de l'échantillon et donc remonter aux caractéristiques cristallographiques de ce dernier. Si on place maintenant un diaphragme dans le plan focal on observera seulement dans le plan image les électrons diffractés à un angle particulier, on parle alors d'imagerie en champ sombre ;
– Certains électrons seront fortement déviés de leur trajectoire. Étant donné que cette déviation est plus probable si les électrons rencontrent des atomes avec un haut numéro atomique Z, il sera possible d'obtenir un contraste chimique —contraste que l'on fait « ressortir » en mode STEM ;
– Enfin, le faisceau électronique peut générer des rayons X venant de la désexcitation consécutive à l'ionisation d'atomes de l'échantillon. L'énergie du rayonnement émis étant caractéristique de la nature chimique de l'échantillon, il sera possible en collectant ces rayons X de faire une analyse élémentaire.

Notons enfin qu'il est aussi possible de collecter dans le plan image tous les électrons transmis directement et les électrons diffractés. Dans ce cas, ces deux types d'électrons vont interagir pour former une figure d'interférence dont il est possible de collecter l'amplitude. On parle alors d'imagerie haute résolution (MET-HR, pour microscopie en transmission haute résolution) puisqu'il est possible d'atteindre des résolutions encore plus faibles (0,5 Å). L'image ainsi formée comporte à la fois des informations morphologiques et des informations sur la structure cristallographique de l'échantillon (par l'application d'une transformée de Fourier sur l'image elle-même, il sera possible d'extraire le cliché de diffraction de la zone étudiée).

2.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons parcouru les différentes techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre afin d'élaborer et de caractériser des nanostructures 1D à base de SiC. L'élaboration de ces nanostructures est basée sur la carburation de nanofils de silicium, de ce fait il est nécessaire de partir de nanofils de silicium de bonne qualité. Nous avons donc employé deux types de nanofils de silicium :

– Des nanofils de silicium élaborés par gravure assistée d'un plasma. À partir d'un substrat de silicium dont l'orientation cristalline ainsi que le taux de dopage sont contrôlés, un masque dur de SiO_2 est déposé puis patterné. Dépendant des conditions de gravure, il est possible de maîtriser la longueur des nanofils et d'obtenir soit des nanofils courts

5. Notons que dans le cas des nano-objets à une dimension, deux solutions peuvent être utilisées : la fabrication de lames minces comme nous l'avons présenté précédemment, mais il est aussi possible de dégreffer les nano-objets et de les déposer sur une grille d'observation recouverte d'un mince film de carbone.

ayant des flancs lisses, soit des nanofils longs mais plus rugueux ;
– Des nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS et utilisant de l'or comme catalyseur. Ces nanofils de Si sont intéressants pour des applications ponctuelles puisqu'ils sont généralement dispersés en diamètre et très longs. Le catalyseur doit en revanche être éliminé avant la carburation.

Une fois ces nanofils de silicium préparés, ils sont introduits dans un bâti de carburation qui prend la forme d'un four tubulaire horizontal à parois chaudes dont la température maximale est 1200°C. L'atmosphère est contrôlée grâce à des régulateurs de débits massiques permettant d'injecter de l'argon, du dihydrogène et du méthane, ce dernier servant de gaz précurseur du carbone pour la carburation. Il est aussi possible, grâce à une installation de régulation de pression, de faire varier cette dernière de la pression atmosphérique jusqu'au vide limite.

Après l'élaboration des nanostructures 1D en SiC, il est nécessaire de les caractériser. Bien évidemment, nous avons utilisé en premier lieu le MEB afin d'observer la morphologie des échantillons après carburation, cependant il n'est pas possible d'accéder grâce au MEB à toutes les informations physico-chimiques qui nous intéressent. Pour y parvenir, nous devons tout d'abord utiliser la spectroscopie Raman lorsque l'épaisseur de SiC formée est suffisamment grande (de l'ordre de 100 nm) afin de caractériser l'existence ou non de SiC et le cas échéant sa qualité cristalline et ses propriétés mécaniques notamment. Limité par la profondeur de pénétration du faisceau laser incident ainsi que la faible intensité de la réponse du SiC par rapport au silicium, nous avons dû développer une méthode plus complexe de caractérisation pour les faibles quantités de SiC. Cette méthode originale est basée sur l'utilisation d'un appareil double colonne : sonde ionique focalisée et faisceau électronique à balayage (FIB/SEM). À l'aide de ce dernier, nous avons préparé des lames minces d'échantillons pouvant être observées directement dans l'appareil à l'aide d'un détecteur de type STEM et ainsi remonter à des informations de morphologie bien plus résolues. Ponctuellement, nous avons aussi utilisé les appareils de caractérisation suivants : diffractométrie des rayons X (DRX), spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS) et Microscopie Électronique en Transmission (MET).

À partir de ces outils d'élaboration et de caractérisation, il nous a été possible de réaliser différents types de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium. Nous exposerons ces différentes structures, la manière dont nous les avons obtenues, leurs caractérisations et enfin leur utilisation dans les chapitres 3 et 4.

Références bibliographiques

[1] G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, A. Potié, P. Gentile, and T. Baron. Vertically integrated silicon-germanium nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 99(19), 2011.

[2] F. Dhalluin. *Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2009.

[3] A. Potié, T. Baron, L. Latu-Romain, G. Rosaz, B. Salem, L. Montes, P. Gentile, J. Kreisel, and H. Roussel. Controlled growth of SiGe nanowires by addition of HCl in the gas phase. *Journal of Applied Physics*, 110(2), 2011.

[4] G. Rosaz. *Intégration 3D de nanofils Si et SiGe pour la réalisation de transistors verticaux à canal nanofil*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.

[5] M. Martin, S. Avertin, T. Chevolleau, F. Dhalluin, M. Ollivier, T. Baron, O. Joubert, and J.M. Hartmann. Fabrication of high-density si and si[sub x]ge[sub 1 - x] nanowire arrays based on the single step plasma etching process. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 31(4) :041806, 2013.

[6] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux. Spectrométrie Raman. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 1999.

[7] S. Nakashima and H. Harima. Raman investigation of SiC polytypes. *Physica Status Solidi a*, 162(39) :39–64, 1997.

[8] J. Botsoa. *Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.

[9] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura, and A. Mitsuishi. Relative Raman intensities of the folded modes in SiC polytypes. *Physical Review B*, 33 :5721–5729, 1986.

[10] H. Harima. Raman scattering characterization on SiC. *Microelectronic Engineering*, 83(1) :126–129, 2006. 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies/9th International Conference on Advanced Materials, Singapore, Singapore, Jul. 03-08, 2005.

[11] D. Olego and M. Cardona. Temperature dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C–SiC. *Physical Review B*, 25 :3889–3896, 1982.

[12] M. Hundhausen, R. Püsche, J. Röhrl, and L. Ley. Characterization of defects in silicon carbide by Raman spectroscopy. *Physica Status Solidi b*, 245(7) :1356–1368, 2008.

[13] D. Olego, M. Cardona, and P. Vogl. Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C–SiC. *Physical Review B*, 25 :3878–3888, 1982.

[14] W.L. Zhu, J.L. Zhu, S. Nishino, and G. Pezzotti. Spatially resolved Raman spectroscopy evaluation of residual stresses in 3C–SiC layer deposited on Si substrates with different crystallographic orientations. *Applied Surface Science*, 252(6) :2346–2354, 2006.

[15] J. Liu and Y.K. Vohra. Raman modes of 6H polytype of silicon carbide to ultrahigh pressures : A comparison with silicon and diamond. *Physical Review Letters*, 72 :4105–4108, 1994.

[16] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, and P. Miele. A Raman spectroscopy study of individual SiC nanowires. *Advanced Functional Materials*, 17 :939–943, 2007.

[17] G. Gouadec and P. Colomban. Raman spectroscopy of nanomaterials : How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 :1–56, 2007.

[18] W.S.O. Rodden, C.M Sotomayor Torres, and C.N. Ironside. Three-dimensional phonon confinement in CdSe microcrystallites in glass. *Semiconductor Science and Technology*, 10(6) :807, 1995.

[19] J.W. Ager, D.K. Veirs, and G.M. Rosenblatt. Spatially resolved raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 43 :6491–6499, 1991.

[20] A.D. Yoffe. Semiconductor quantum dots and related systems : electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Advances in physics*, 50(1) :1–208, 2001.

[21] T. Ishitani and T. Yaguchi. Cross-sectional sample preparation by focused ion beam : A review of ion-sample interaction. *Microscopy research and technique*, 35 :320–333, 1996.

[22] X. Xu, A.D. Della-Ratta, J. Sosonkina, and J. Melngailis. Focused ion beam induced deposition and ion milling as a function of angle of ion incidence. In *Proceedings of the 36th International Symposium on electron, iron, and photon beams*, volume 10, pages 2675–2680. AVS, 1992.

[23] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis. Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(4) :1197–1276, 2008.

[24] M.W. Utlaut J. Orloff, L.W. Swanson. *high resolution focused ion beams : FIB and its applications : the physics of liquid metal ion sources and ion optics and their application to focused ion beam technology.* J. Orloff, L.W. Swanson, M.W. Utlaut, 2003.

[25] P. Jonnard et F. Brisset. *Préparation des échantillons pour MEB et Microanalyses.* Groupement national de Microscopie Electronique à Balayages et de Microanalyses, 2011.

[26] P. Russell I. Utke, S. Moshkalev. *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams : Principles and Applications.* I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, 2012.

[27] F.A. Stevie L.A. Giannuzzi. *Introduction to Focused Ion Beams : Instrumentation, Theory, Techniques and Practice.* Springer, 2005.

Chapitre 3

Élaboration de nanostructures 1D à base de SiC

Sommaire

3.1 Études préliminaires 132
3.1.1 Simulations thermodynamiques 132
3.1.2 Expériences préliminaires à la carburation 143
3.2 Élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC 152
3.2.1 Caractéristiques expérimentales 152
3.2.2 Évolution de la structure des nanofils cœur-coquille Si-SiC en fonction de la température du palier 153
3.2.3 Évolution de l'épaisseur carburée en fonction du temps de palier . . 159
3.2.4 Lissage et facettage des nanofils 167
3.2.5 Reprise d'épitaxie 171
3.2.6 Comparaison avec la littérature 174
3.2.7 Conclusion sur l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC 175
3.3 Élaboration de nanotubes de SiC par variation de la pression . . 176
3.3.1 Caractéristiques expérimentales 177
3.3.2 Résultats et commentaires 178
3.3.3 Conclusion sur l'élaboration de nanotubes de SiC 187
3.4 Maîtrise de l'ensemble des nanostructures 1D à base de SiC . . 187
3.4.1 Établissement d'un diagramme de prédominance 187
3.4.2 Épaississement du SiC sur les nanofils cœur-coquille Si-SiC 191
3.4.3 Vers le nanofil SiC 194
3.5 Résumé graphique 195
3.6 Perspectives d'utilisation des nano-objets 1D élaborés 197
3.6.1 Utilisation des nanofils cœur-coquille Si-SiC 197
3.6.2 Utilisation des nanotubes de SiC 198
3.6.3 Conclusion 199
3.7 Conclusion du chapitre 200
Références bibliographiques 202

Nous avons abordé dans les chapitres précédents d'abord les raisons qui nous ont poussées à étudier la carburation des nanofils de Si pour l'élaboration de nanostructures 1D en SiC, puis les moyens expérimentaux qui ont été mis en place pour réaliser et caractériser des telles nanostructures. Nous allons donc dans le présent chapitre décrire le cœur de cette thèse et discuter les résultats expérimentaux qui ont été obtenus. Nous commencerons par présenter les expériences préliminaires qui ont été faites sur le sujet, puis nous ferons état de la manière dont nous avons été en mesure d'obtenir deux nanostructures particulières : les nanofils cœur-coquille Si-SiC et les nanotubes de SiC. Nous clôturerons ce chapitre en montrant que la maîtrise des paramètres expérimentaux permet d'élaborer d'autres nanostructures 1D à base de SiC, et qu'il s'agira de les explorer dans le futur.

3.1 Études préliminaires

Avant d'obtenir les premiers résultats encourageants lors des expériences de carburation, plusieurs études préliminaires ont été nécessaires. Celles-ci vont maintenant être présentées et portent tout d'abord sur les simulations thermodynamiques du système étudié, sur la préparation des échantillons et enfin sur la tenue en température des nanofils de silicium.

3.1.1 Simulations thermodynamiques

Dans le cadre expérimental de cette thèse, nous avons souhaité orienter notre travail en réalisant des simulations thermodynamiques. La thermodynamique permet de décrire un système quelconque à l'équilibre en cherchant à minimiser la fonction énergie de Gibbs qui s'écrit $G = H - T \times S$, où T représente la température, H l'enthalpie et S l'entropie du système. Un système, d'un point de vue thermodynamique, est constitué d'une somme N d'éléments chimiques i —purs ou alliés— ayant chacun sa fonction énergie de Gibbs, noté G_i. L'énergie totale d'un système peut donc se voir comme la somme G_{tot} des fonctions énergie de Gibbs des éléments le constituant. À l'aide de bases de données dans lesquelles sont regroupées les valeurs de l'enthalpie libre de chaque élément, le logiciel Factsage® que nous avons utilisé minimise G_{tot} en fonction de la température et de la pression [1, 2]. Le minimum de la fonction énergie de Gibbs G_{tot} d'un système nous renseigne alors sur les éléments les plus stables à l'équilibre thermodynamique à une température et une pression donnée, chaque élément étant décrit par sa nature et sa proportion. Bien que nous soyons dans un procédé de type CVD, et donc hors-équilibre thermodynamique, certains systèmes simples peuvent être simulés afin de s'assurer de la faisabilité de nos expériences. De plus, nous chercherons à simuler des systèmes à haute température, où G est faible, et donc où les résultats des simulations thermodynamiques seront plus acceptables. Ce choix des hautes températures s'explique par le fait qu'il est commun d'élaborer du SiC au-dessus de 1000°C.

Nous avons choisi d'utiliser la base de données SGPS (Solid and Gases Pure Substances) et nous avons limité le nombre d'espèces carbonées à C_4H_y dans toutes nos simulations [1]. Dans les paragraphes suivants, nous utiliserons les notations <A>, (A) et [A] pour représenter respectivement une espèce solide nommée A, une espèce nommée A liquide et une espèce nommée A gazeuse.

1. Concernant le diagramme d'équilibre des phases Si–C, il est intéressant de préciser que ce sont les travaux de J. Lacaze et B. Sundman [3] qui servent de référence.

D'un point de vue pratique, nous avons décidé de limiter les simulations aux possibilités du bâti de carburation. De ce fait, les gammes suivantes ont été simulées pour la température et la pression totale :

- Température : 100—1200°C ;
- Pression : 10—10000 Pa.

Il a été alors choisi de simuler plusieurs systèmes, afin de mieux appréhender les expériences de carburation :

- Le système <Si> / [H_2], pour comprendre l'effet du dihydrogène combiné à la température sur le silicium ;
- Le système <Si> / [H_2] / [O_2], pour évaluer l'impact de la présence de dioxygène sur le silicium lors de la montée en température de nos échantillons ;
- Le système <Si> / [H_2] / [CH_4], pour représenter le cas simple de carburation qui correspond à nos expériences.

En terme de nombre de moles, nous avons estimé que nous étions en excès de silicium par rapport aux autres espèces présentes. Cependant, les quantités de matières présentes dans le bâti de croissance sont complexes à calculer. En effet, ces dernières ne sont pas fixes puisque notre système est ouvert et balayé par un flux permanent. C'est pourquoi nous avons seulement porté attention aux quantités relatives des composants.

Une fois les systèmes à l'équilibre, une liste des espèces solides, liquides et gazeuses où pour chaque espèce le nombre de moles est indiqué permet d'appréhender quelles espèces sont importantes. Nous verrons que la phase gazeuse évolue fortement, et ce quel que soit le système simulé. Il a été choisi de représenter les principales espèces gazeuses par leurs pressions partielles, p_i définies ainsi :

$$p_i = p_{total} \times \frac{n_i}{n_{total}} \tag{3.1}$$

Avec p_{total} la pression totale, n_i le nombre de moles de l'espèce i et n_{total} le nombre total de moles de gaz.

3.1.1.1 Système Si / H_2

Le système <Si> / [H_2] a été le premier simulé puisqu'il correspond au cas simple d'une montée en température en présence de dihydrogène.

Comme il est possible de le voir dans le tableau 3.1, la base de données utilisée ne répertorie que treize espèces chimiques possibles à l'équilibre thermodynamique. Parmi ces espèces, on retrouve les composants initiaux, à savoir <Si> et [H_2]. Dans notre cas, bien que toutes ces espèces soient susceptibles d'apparaître à l'équilibre thermodynamique, certaines ne sont pas présentes dans les conditions de température et de pression décrites précédemment. En effet, aucune phase liquide n'apparaît et la phase solide <H_6Si_2> n'apparaît pas non plus. De ce fait, le système simulé tend vers du <Si> en équilibre avec une phase gazeuse riche de plusieurs espèces chimiques. L'évolution de la phase gazeuse va maintenant être décrite en fonction de la température et de la pression totale.

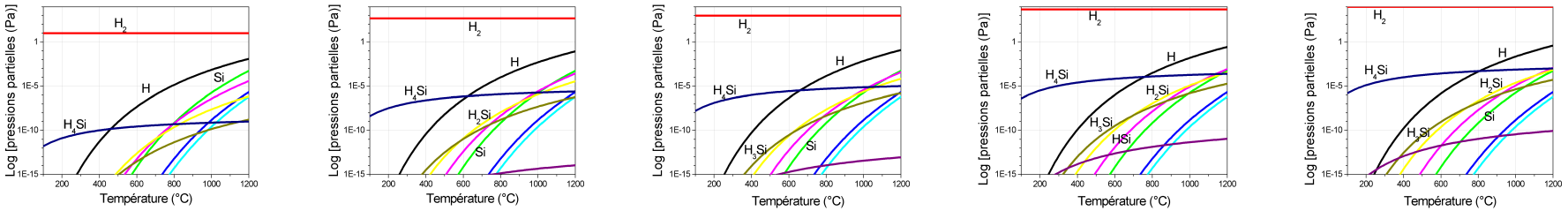
- La figure 3.1 reporte la variation des pressions partielles des différentes espèces gazeuses en fonction de la température pour différentes pressions totales. Il s'avère que quelles que soient la température et la pression, la phase gazeuse est dominée par l'espèce [H_2]. Les espèces [H], [Si] et les différents hydrures de silicium [H_xSi] complètent cette phase

gazeuse. Si l'on s'intéresse à la part de silicium solide étant passée en phase gazeuse, il apparaît qu'elle est de l'ordre de 0,003 % au maximum, c'est-à-dire dans le cas le plus critique : à 1200°C pour une pression totale de 10 Pa (cf. figure 3.4) ;
- La figure 3.3 reporte la variation des pressions partielles des différentes espèces gazeuses en fonction de la pression totale pour différentes températures. On remarque que la phase gazeuse s'enrichit lorsque la pression et la température augmentent et que les pertes en silicium solide sont dues aux espèces gazeuses [H_4Si] à basse température, et [Si] et [HSi] à plus haute température.

D'un point de vue thermodynamique, la présence de dihydrogène dans notre bâti de carburation n'affecte pas le silicium solide.

Tableau 3.1 – Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système <Si> / [H_2], d'après la base de données SGPS. Toutes les espèces seront prises en compte pour le tracé des graphiques.

Espèces solides :	– <Si> ; – <H_6Si_2>.
Espèces liquides :	– (Si).
Espèces gazeuses :	– [H], [H_2] ; – [Si], [Si_2], [Si_3] ; – [HSi], [H_2Si], [H_3Si], [H_4Si], [H_6Si_2].



(a) 10 Pa (b) 500 Pa (c) 1000 Pa (d) 5000 Pa (e) 10000 Pa

FIGURE 3.1 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec la phase solide <Si> et en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log.

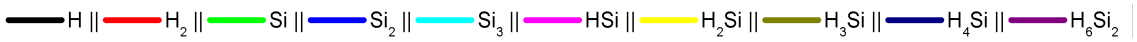
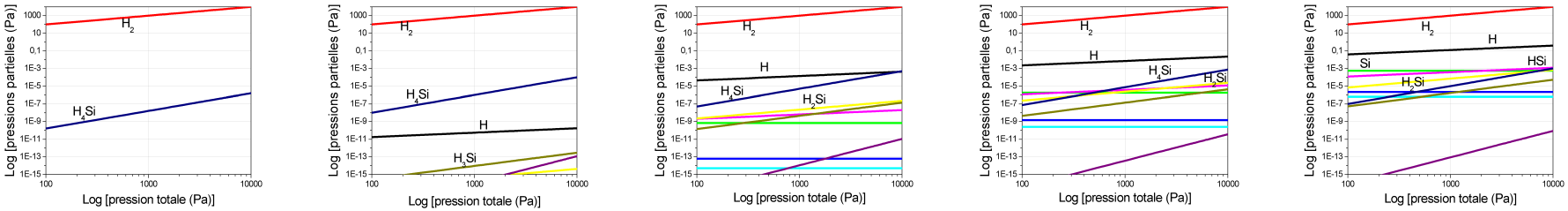


FIGURE 3.2 – Légende des couleurs pour les figures 3.1 et 3.3.



(a) 100°C (b) 400°C (c) 800°C (d) 1000°C (e) 1200°C

FIGURE 3.3 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec la phase solide <Si> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log.

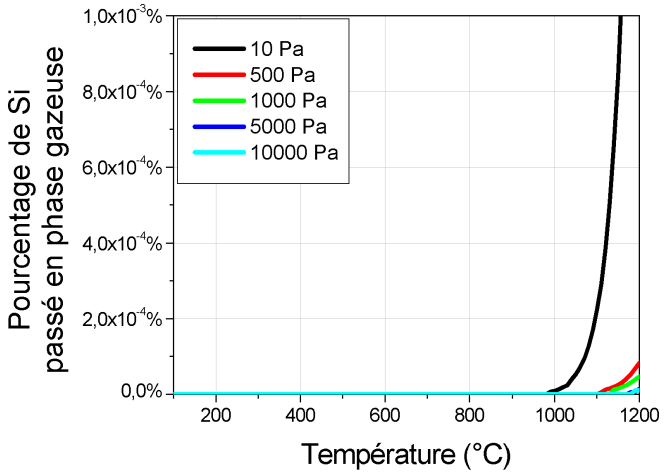


FIGURE 3.4 – Graphique de la perte de silicium par passage en phase gazeuse pour le système <Si> / [H_2] et pour différentes pressions.

3.1.1.2 Système Si / H_2 / O_2

Le deuxième système qui a été simulé est composé initialement des espèces <Si>, [H_2] et [O_2]. En effet, nous avons voulu déterminer l'impact de la présence de dioxygène sur la montée en température du silicium, sous flux de [H_2]. Il a été choisi de faire intervenir une faible quantité de [O_2], dans les proportions suivantes : <Si> : [H_2] : [O_2] ratio 20 : 10 : 1.

Les espèces susceptibles d'exister à l'équilibre thermodynamique pour un tel système sont regroupées dans le tableau 3.2. Il est constitué de trois espèces solides, dont seulement deux, <Si> et <SiO_2>, seront effectivement présentes dans les gammes de pression et de température simulées ; aucune espèce liquide n'apparaîtra à l'équilibre dans nos conditions, en revanche la phase gazeuse sera fortement enrichie, notamment des espèces [H_2O], [SiO] et [Si_2O_2].

L'impact de la présence de [O_2] sur la phase gazeuse est présentée sous forme de graphique sur les figures 3.5 et 3.7 où les pressions partielles des principales espèces gazeuses présentes à l'équilibre ont été reportées. Il est possible de relever plusieurs informations de l'observation de ces graphiques :

- Tout d'abord, le dihydrogène est toujours l'espèce la plus présente dans la phase gazeuse, quelle que soit la température et quelle que soit la pression ;
- À haute température —c'est-à-dire de 800°C à 1200°C— les espèces gazeuses comportant de l'oxygène deviennent non négligeables, et notamment les espèces [Si_2O_2] et surtout [SiO] ;
- À basse température —c'est-à-dire de 100°C à 400°C—, les espèces contenant de l'oxygène sont peu présentes, et on retrouve le comportement du premier système simulé.

La présence des espèces contenant de l'oxygène dans la phase gazeuse a des conséquences sur les espèces solides en présence. Outre l'oxydation du silicium sous forme de <SiO_2>, une partie de <Si> passe en phase gazeuse, et ce de manière non-négligeable. Pour s'en rendre compte, le nombre de moles de Si passant en phase gazeuse en fonction de la température a été reportée sur la figure 3.8. Il apparaît très clairement que plus la température augmente plus le

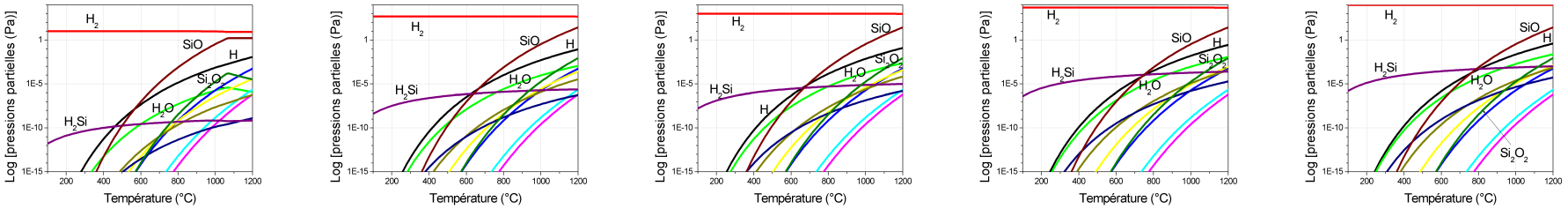
Tableau 3.2 – Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système <Si> / [H_2] / [O_2], d'après la base de données SGPS. Les espèces en rouge sont celles qui seront prises en compte pour le tracé des graphiques.

Espèces solides :	– <Si> ; – <H_6Si_2> ; – <SiO_2>.
Espèces liquides :	– (H_2O_2) ; – (Si) ; – (SiO_2) ; – (H_2O).
Espèces gazeuses :	– [H], [H_2] ; – [O], [O_2], [O_3], [HO], [H_2O], [HO_2], [H_2O_2] ; – [Si], [Si_2], [Si_3] ; – [HSi], [H_2Si], [H_3Si], [H_4Si], [H_6Si_2] ; – [SiO], [SiO_2], [Si_2O_2] ; – [H_2O_3Si], [H_4O_4Si].

pourcentage de silicium passé en phase gazeuse augmente. Ce phénomène est exacerbé à basse pression (10 Pa) où il est possible d'atteindre 10 % de silicium solide perdu. Le tableau 3.3 a été dressé afin de pouvoir directement comparer l'effet de la présence de dioxygène combiné à la température sur le système <Si> / [H_2]. Ainsi il est démontré qu'une faible quantité de dioxygène entraîne bien la quantité de silicium passée en phase gazeuse [4].

Tableau 3.3 – Comparaison des deux systèmes simulés <Si> / [H_2] et <Si> / [H_2] / [O_2], pour une température de 1200°C et une pression de 10 Pa (en noir) et pour une température de 1200°C et une pression de 10000 Pa (en rouge). L'effet de la présence de dioxygène sur le passage en phase gazeuse du silicium est bien visible.

Système initial	<Si>	[H_2]	<Si>	[H_2]	[O_2]
Quantités initiales (moles)	2	1	20	10	1
Système final	<Si>	[H_2]	<Si>	[H_2]	Si en phase gazeuse (surtout [SiO])
Quantités finales (moles)	∼2 (∼2)	∼1 (∼1)	18 (19,98)	∼10 (∼10)	2 (0,02)

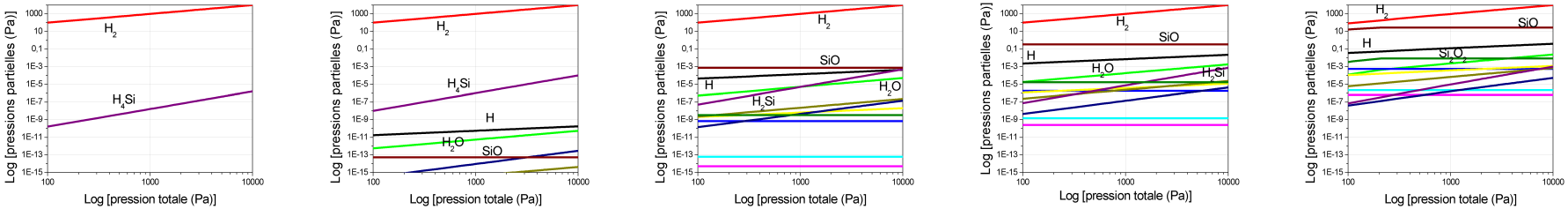


(a) 10 Pa (b) 500 Pa (c) 1000 Pa (d) 5000 Pa (e) 10000 Pa

FIGURE 3.5 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiO_2> et en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log.



FIGURE 3.6 – Légende des couleurs pour les figures 3.5 et 3.7.



(a) 100°C (b) 400°C (c) 800°C (d) 1000°C (e) 1200°C

FIGURE 3.7 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiO_2> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log.

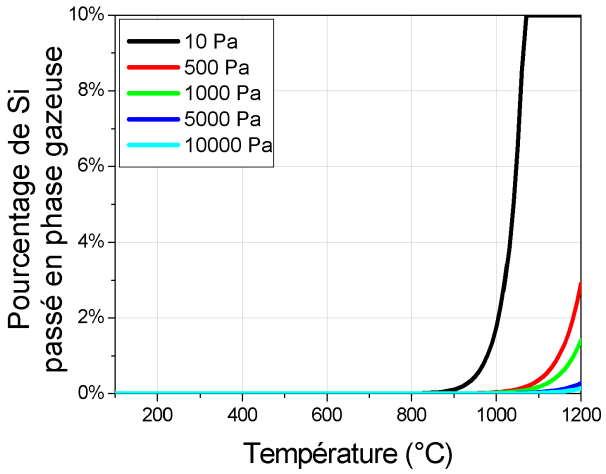


FIGURE 3.8 – Graphique de la perte de silicium par passage en phase gazeuse pour le système <Si> / [H_2] / [O_2] et pour différentes pressions.

3.1.1.3 Système Si / CH_4 / H_2

Le système <Si> / [CH_4] / [H_2] a enfin été simulé puisqu'il correspond au cas simple de la carburation du silicium par le méthane, en présence de dihydrogène, ce qui correspond à notre cas expérimental le plus courant. En terme de nombre de moles, nous avons estimé que nous étions en excès de silicium par rapport à H_2 et en excès de H_2 par rapport à CH_4, le tout avec des ratios 10 : 5 : 1.

Il est important de noter que ce système peut permettre l'apparition d'une soixantaine d'espèces gazeuses, six espèces liquides et sept espèces solides ; toutes ces espèces sont présentées dans le tableau 3.4. Cependant, toutes les espèces possibles ne sont pas présentes à l'équilibre dans les conditions de température et de pression que nous avons explorées ; et certaines sont en trop faibles quantités pour influencer le procédé. Nous avons donc choisi de ne garder que les espèces solides et les espèces liquides, ainsi que les seize principales espèces gazeuses présentes à l'équilibre, celles-ci sont affichées en rouge dans le tableau 3.4.

La première observation qu'il est important de faire est qu'aucune espèce en phase liquide n'apparaît dans les conditions de pression et de température simulées. En revanche, deux espèces solides sont présentes : <Si> et <SiC>. Ces deux espèces solides sont présentes quelles que soient la température et la pression, et leur quantité ne varie pas. Ainsi la formation de <SiC> même à basse température est thermodynamiquement favorable. Le <Si> résulte de la présence majoritaire de cet élément dans notre système initial.

Effet de la température. La figure 3.9 regroupe les courbes des pressions partielles des principales espèces gazeuses en équilibre avec <Si> et <SiC> en fonction de la température, pour plusieurs pressions totales. La première constatation qui peut être faite est que quelles que soient la température et la pression totale, la phase gazeuse est principalement composée de [H_2], dont une partie vient de la décomposition du [CH_4]. Si l'on s'intéresse maintenant au gaz précurseur, il apparaît qu'à basse température, c'est la deuxième espèce gazeuse présente, suivi par l'hydrure de silicium le plus stable : [H_4Si]. À haute température cependant, la

Tableau 3.4 – Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système <Si> / [CH_4] / [H_2], d'après la base de données SGPS. Ce tableau prend en compte la limitation à C_4H_y pour les espèces carbonées. Les espèces en rouge sont celles qui seront prises en compte pour le tracé des graphiques.

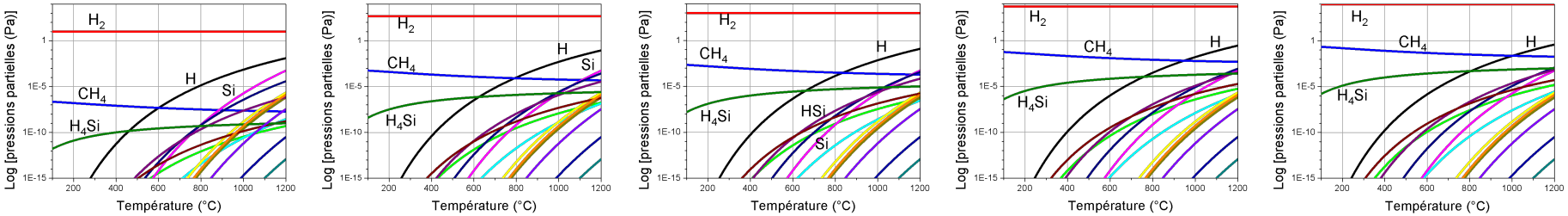
Espèces solides :	– <C> diamant, <C> graphite, <C_{60}> fullérène ; – <Si> ; – <H_6Si_2> ; – <SiC> (polytypes α), <SiC> (polytype β).
Espèces liquides :	– (C) ; – (CH_4), (C_2H_6), (C_3H_8), (C_4H_8) ; – (Si).
Espèces gazeuses :	– [H], [H_2] ; – [C], [C_2], [C_3], [C_4], [C_5], [C_{60}] ; – [CH], [CH_2], [CH_3], [CH_4], [C_2H], [C_2H_2], [C_2H_3], [C_2H_4], [C_2H_5], [C_2H_6], [C_3H], [C_3H_4], [C_3H_6], [C_3H_8], [C_4H], [C_4H_2], [C_4H_4], [C_4H_6], [C_4H_8], [C_4H_{10}] ; – [Si], [Si_2], [Si_3] ; – [HSi], [H_2Si], [H_3Si], [H_4Si], [H_6Si_2] ; – [CSi], [C_2Si], [CSi_2], [C_2Si_2], [CSi_3], [C_2Si_3], [CSi_4] ; – [C_2H_8Si], [$C_4H_{12}Si$].

pression totale est un paramètre important à prendre en compte :

- À haute pression d'abord (1000, 5000 et 10000 Pa), l'espèce [H], composé très réactif, est le plus présent dans la phase gazeuse après [H_2]. Les espèces [CH_4] et [H_4Si] arrivant après ;
- À basse pression maintenant (10 et 500 Pa), l'espèce [CH_4] devient minoritaire par rapport aux espèces de type [Si_x] et [H_xSi].

Il est possible d'interpréter ces observations de la manière suivante : à basse pression, et à haute température on retrouve du silicium dans la phase gazeuse. Celui-ci apparaît soit par sublimation, soit par hydruration. Ces phénomènes sont atténués à haute pression.

Effet de la pression totale. La figure 3.11 regroupe les courbes des pressions partielles des principales espèces gazeuses en équilibre avec <Si> et <SiC> en fonction de la pression, pour plusieurs températures. Il est possible d'observer tout d'abord que lorsque la température augmente, la phase gazeuse est composée d'une plus grande variété d'espèces. On retrouve, comme nous l'avions déjà observé, que l'espèce [H_2] compose la majeure partie de la phase gazeuse quelle que soit la température et quelle que soit la pression totale. Enfin, il est possible de relever qu'à haute température, une inversion s'opère autour de 800 Pa entre l'importance des espèces [Si_x] et [H_xSi] et le gaz précurseur du carbone [CH_4].



(a) 10 Pa (b) 500 Pa (c) 1000 Pa (d) 5000 Pa (e) 10000 Pa

FIGURE 3.9 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiC> en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log.

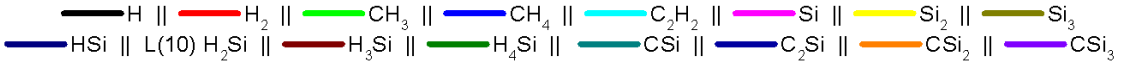
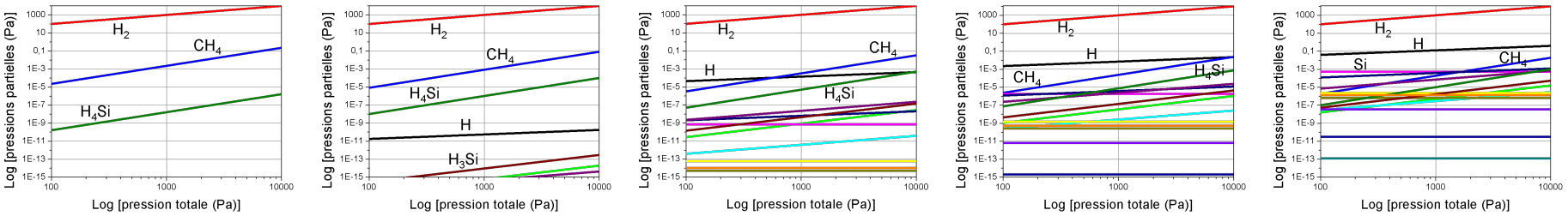


FIGURE 3.10 – Légende des couleurs pour les figures 3.9 et 3.11.



(a) 100°C (b) 400°C (c) 800°C (d) 1000°C (e) 1200°C

FIGURE 3.11 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiC> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log.

De ce système simulé, il est possible de conclure que la carburation du silicium est thermodynamiquement possible sur les gammes de pressions et de température, que la phase gazeuse est principalement composée de [H_2] et enfin qu'à haute pression, les espèces gazeuses [Si_x] et [H_xSi] deviennent importantes, tout comme les radicaux [H].

Conclusions sur les simulations thermodynamiques. L'utilisation du logiciel de simulations thermodynamiques Factsage® nous a permis de défricher le champ des expériences de carburation :

- Tout d'abord la montée en température du silicium sous flux de dihydrogène ne détériore pas le silicium, et ce quelles que soient la température et la pression ;
- L'introduction d'une très faible quantité de dioxygène dans le système génère l'apparition dans la phase gazeuse des espèces [SiO] et [Si_2O_2], ainsi que l'apparition de dioxyde de silicium solide. Ces trois espèces entraînent une perte non-négligeable de silicium solide, phénomène exacerbé à haute température et à basse pression (cf. tableau 3.3) ;
- Il est thermodynamiquement possible de carburer du silicium dans les gammes de pression et de température qui nous sont accessibles.

Nous n'avons pas ici présenté de simulations thermodynamiques portant sur la carburation du silicium par le propane C_3H_8, autre gaz que nous avons utilisé lors des expériences de carburation, et ceci pour la raison simple que d'un point de vue thermodynamique, rien ne permet de différencier le méthane du propane (les deux permettant la carburation) si ce n'est l'apparition de molécules issues du craquage du propane. En revanche, nous montrerons que d'un point de vue cinétique, il existe une différence entre ces deux précurseurs (cf. partie 3.2.3.4).

Il est possible de tirer plusieurs conclusions de ces simulations, tout d'abord il est important d'éviter la présence de [O_2] dans le bâti de carburation, de même il semble que d'un point de vue thermodynamique, il est plus intéressant de travailler à haute pression, afin de limiter notamment l'enrichissement de la phase gazeuse en silicium. Le cas plus complexe du système <Si> / [H_2] / [CH_4] / [O_2] est présenté en annexe B.

3.1.2 Expériences préliminaires à la carburation

Nous aborderons dans cette partie les expériences qui ont été réalisées de manière à assurer à la carburation un point de départ idéal. En effet, une question se posait quant à la tenue en température des nanofils de Si, notamment vis-à-vis de l'atmosphère gazeuse, de la présence d'impuretés dans le four ou encore de la pression totale et de la température. Dans un premier temps, nous présenterons les étapes nécessaires à la préparation des nanofils de Si avant l'insertion dans le four de carburation, puis nous développerons les expériences de montée en température sous gaz vecteur.

3.1.2.1 Préparation des nanofils de Si

La préparation des nanofils de Si avant carburation diffère selon que l'on utilise des nanofils de Si gravés ou des nanofils de Si obtenus par mécanisme VLS. En effet, dans le cas des nanofils de Si de type VLS, la présence du catalyseur est un véritable problème, car l'or est connu comme un catalyseur de l'oxydation du silicium et ce même à basse température [5, 6]. De

plus, la température de fusion de l'or est de 1064°C ce qui limiterait la gamme de température utilisable. Il est donc primordial dans notre cas d'éliminer le catalyseur or. Enfin, dans les deux cas la suppression de l'oxyde natif SiO_2 présent à la surface des nanofils est nécessaire pour mettre directement en contact le silicium avec le gaz précurseur du carbone.

Élimination du catalyseur en or. L'unique stratégie valable pour supprimer le catalyseur en or qui se situe sur les flancs et surtout au sommet des nanofils de Si de type VLS passe par voie chimique. Deux solutions sont connues pour permettre la mise en solution de l'or l'eau régale et la solution dite IKI, contenant de l'iode ainsi que du potassium :

– L'eau régale, appelée ainsi car justement elle est capable de dissoudre l'or, est un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO_3) dilué dans l'eau. La réaction de mise en solution de l'or s'effectue en deux étapes (cf. équations 3.2), tout d'abord l'acide nitrique oxyde l'or qui réagit à son tour avec les ions chlorures, afin de déplacer l'équilibre vers la formation des anions complexes $AuCl_4^-$.

$$\begin{aligned} \mathrm{Au}_{\,(s)} + 3\mathrm{NO}_{3\,(aq)}^- + 6\mathrm{H}_{(aq)}^+ &\longleftrightarrow \mathrm{Au}_{(aq)}^{3+} + 3\mathrm{NO}_{2\,(aq)} + 3\mathrm{H_2O}_{\,(l)} \\ \mathrm{Au}_{(aq)}^{3+} + 4\mathrm{Cl}_{(aq)}^- &\longleftrightarrow \mathrm{AuCl}_{4\,(aq)}^- \\ \text{d'où :}\ \mathrm{Au}_{\,(s)} + 3\mathrm{NO}_{3\,(aq)}^- + 6\mathrm{H}_{(aq)}^+ + 4\mathrm{Cl}_{(aq)}^- &\longleftrightarrow \mathrm{AuCl}_{4\,(aq)}^- + 3\mathrm{NO}_{2\,(aq)} + 3\mathrm{H_2O}_{\,(l)} \end{aligned} \tag{3.2}$$

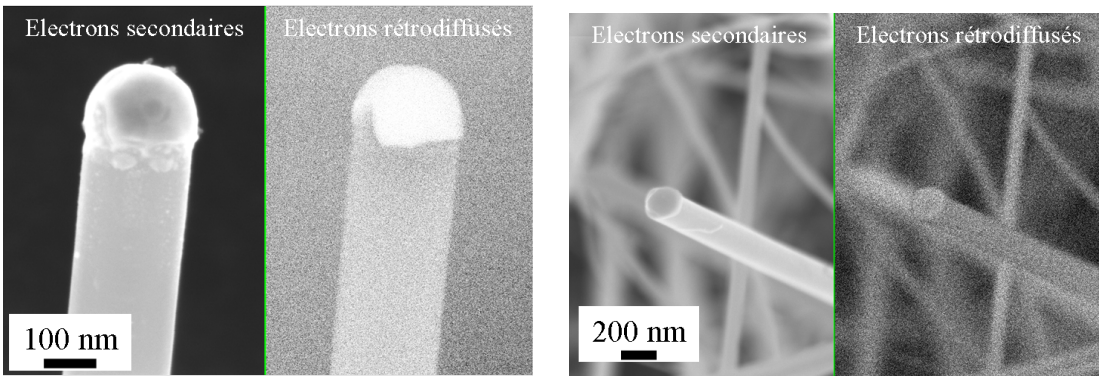
– La solution IKI est une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) et de diiode (I_2). Une fois mis en solution, les solides KI et I_2 vont former des cations K^+ et des anions triodures I_3^-. Ces derniers vont alors réagir avec l'or pour former un complexe de type AuI qui sont solubles en solution aqueuse (cf. équations 3.3).

$$\begin{aligned} \mathrm{I}_{(aq)}^- + \mathrm{I}_{2\,(s)} &\longleftrightarrow \mathrm{I}_{3\,(aq)}^- \\ \mathrm{I}_{3\,(aq)}^- + 3\mathrm{Au}_{\,(s)} &\longleftrightarrow 3\mathrm{AuI}_{\,(aq)} \end{aligned} \tag{3.3}$$

D'un point de vue strictement chimique, ces deux solutions sont également efficaces, pourtant en pratique la solution dite IKI est plus intéressante à utiliser. En effet, celle-ci se conserve beaucoup mieux que l'eau régale qui doit nécessairement être préparée juste avant l'attaque chimique. De plus, par expérience la solution IKI élimine mieux l'or. En revanche, deux points importants les relient :

– Tout d'abord, si les catalyseurs des nanofils de Si obtenus par VLS sont directement attaqués avec l'une ou l'autre de ces solutions, il est très difficile d'enlever l'or. En effet, après la croissance, une gangue d'oxyde vient entourer le nanofil et le catalyseur, empêchant la solution d'attaque d'accéder à ce dernier. Il est donc nécessaire d'éliminer cet oxyde pour obtenir une élimination correcte du catalyseur. Le protocole utilisé, que ce soit avec la solution dite IKI ou l'eau régale est donc d'abord de désoxyder les échantillons dans une solution d'acide fluorhydrique (cf. équations 3.4 pour le mécanisme chimique de désoxydation), puis d'éliminer le catalyseur avec l'une des deux solutions sus-mentionnées, puis une nouvelle désoxydation est effectuée avant un rinçage à l'eau déionisée. La figure 3.12 reporte deux images MEB avant attaque du catalyseur avec une solution de type IKI (cf. figure 3.12a), et après cette attaque chimique (cf. figure 3.12b). Il s'ensuit qu'une telle attaque permet bien d'éliminer le catalyseur d'or ;

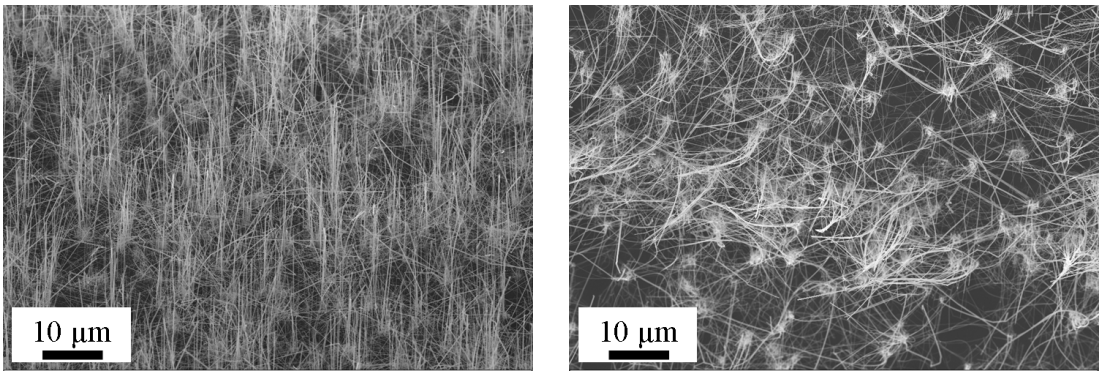
$$\begin{aligned} \mathrm{SiO}_{2\,(s)} + 4\mathrm{HF}_{\,(aq)} &\longrightarrow \mathrm{SiF}_{4\,(aq)} + 2\mathrm{H_2O}_{\,(aq)} \\ \mathrm{SiO}_{2\,(s)} + 6\mathrm{HF}_{\,(aq)} &\longrightarrow \mathrm{H_2[SiF_6]}_{\,(aq)} + 2\mathrm{H_2O}_{\,(aq)} \end{aligned} \tag{3.4}$$



(a) (b)

FIGURE 3.12 – (a) Image MEB —en électrons secondaires à gauche et en électrons rétrodiffusés à droite— de la tête d'un nanofil de Si obtenu par mécanisme VLS où le catalyseur d'or est visible. (b) Image MEB —en électrons secondaires à gauche et en électrons rétrodiffusés à droite— de la tête d'un nanofil de Si obtenu par mécanisme VLS où le catalyseur d'or a été éliminé par une solution de type IKI.

– Le second point commun à ces deux attaques repose sur la nécessité d'une mise en solution. Bien que triviale, cette observation permet de pointer un problème particulier des nanofils de Si obtenus par VLS. En effet la mise en solution nécessaire à l'élimination du catalyseur s'accompagne d'une étape de séchage de l'échantillon qui voit les nanofils de Si s'agglutiner du fait de la capillarité. Ce phénomène est parfaitement visible sur la figure 3.13. Cette observation n'est faite que sur des nanofils longs et fins, cependant, il est difficilement réversible. Dans notre cas la carburation sur de tels nanofils entrainerait un véritable collage moléculaire entre les nanofils, les rendant inutilisables par la suite.



(a) (b)

FIGURE 3.13 – (a) Image MEB proposant une vue d'ensemble de nanofils de Si de type VLS avant élimination du catalyseur et donc mise en solution. (b) Image MEB proposant une vue d'ensemble de nanofils de Si de type VLS après élimination du catalyseur par une solution de type IKI : les nanofils sont agglutinés du fait des forces capillaire lors du retrait de la solution.

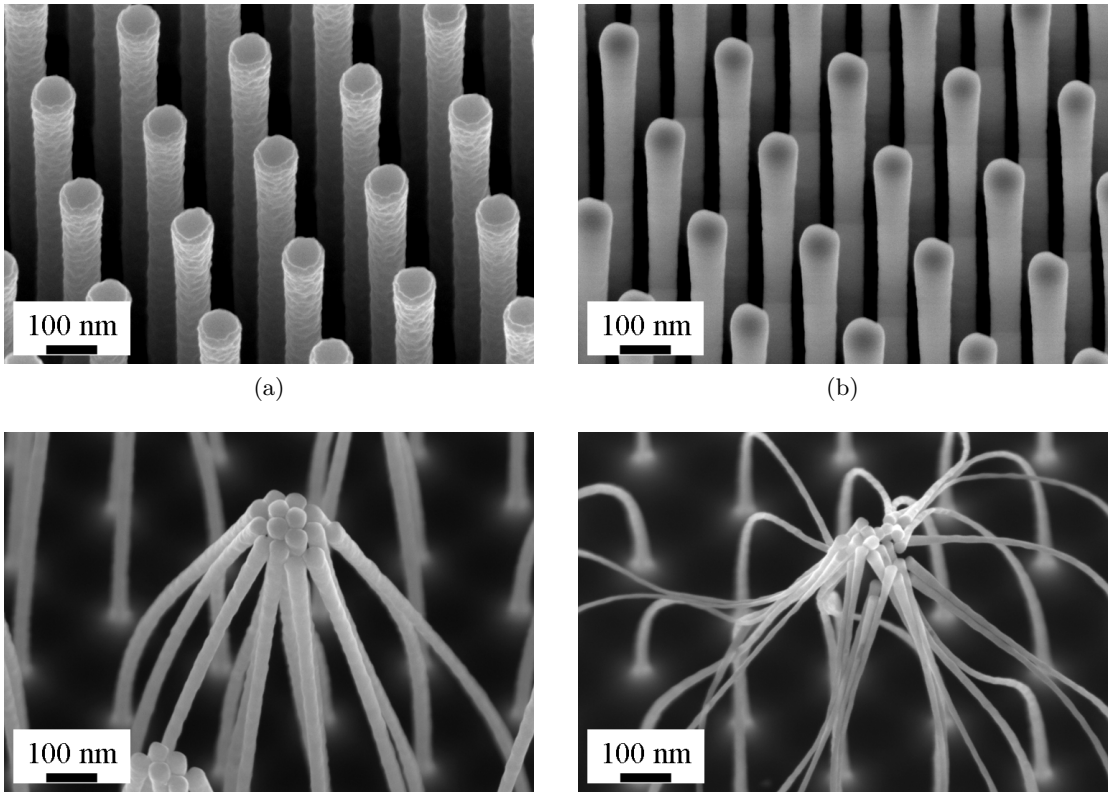
L'élimination de l'or sur les nanofils obtenus par VLS est un véritable enjeu dans notre sujet d'étude. Cependant, malgré les bons résultats obtenus par l'attaque chimique de type IKI, il reste parfois de petites particules d'or en surface de nanofils et ces derniers sont généralement agglutinés.

Désoxydation des nanofils de Si. Dans le cas des nanofils de Si obtenus par gravure il n'est pas nécessaire d'éliminer un quelconque catalyseur. Cependant, la suppression de l'oxyde natif SiO_2 est obligatoire. Le premier procédé pour désoxyder les nanofils consiste à utiliser une solution d'acide fluorhydrique (HF), cependant les problèmes de capillarité seront aussi présents sur des nanofils de grandes longueurs. Une solution alternative consiste à utiliser un bâti de désoxydation par de l'acide fluorhydrique en phase vapeur ou encore l'utilisation d'un sécheur utilisant un fluide supercritique. Cependant ces deux solutions se heurtent à un soucis expérimental majeur : une fois désoxydés, la surface de silicium est recouverte de liaisons de type Si–H qui protègent la surface de silicium de toute oxydation pendant quelques minutes. Or dans notre cas, le sécheur utilisant un fluide hypercritique ainsi que le bâti de désoxydation par de l'acide fluorhydrique en phase vapeur ne sont pas à proximité du bâti de carburation. Ces deux solutions sont donc inenvisageables. Heureusement, les propriétés réductrices du dihydrogène [7] nous ont permis de nous passer d'une désoxydation par acide fluorhydrique liquide. En effet, le bâti de carburation utilisé est équipé d'une ligne de H_2 qui nous permet de désoxyder la surface des nanofils de Si *in-situ*, via la réaction chimique présentée en 3.5. Ainsi, nous introduirons un flux constant de dihydrogène pendant toutes les expériences afin de désoxyder les nanofils de Si et de prévenir toute oxydation.

$$\langle SiO_2 \rangle + 2[H_2] \longrightarrow \langle Si \rangle + 2[H_2O] \tag{3.5}$$

Diminution du diamètre des nanofils de Si gravés. Afin de diminuer le diamètre des nanofils de Si gravés, la solution la plus directe consiste à changer de masque de lithographie. Cependant, nous proposons ici une solution alternative qui est basée sur l'utilisation de cycles d'oxydation/désoxydation. Concrètement, une première oxydation est effectuée dans un bâti de recuit à 1000°C pendant 3 min 30 s. sous lampe UV et sous flux de dioxygène (O_2) à pression atmosphérique. Cette oxydation étant auto-limitée, tout le silicium n'est pas consommé. Une désoxydation est alors effectuée par attaque chimique à l'aide d'acide fluorhydrique, les nanofils de silicium voient donc ainsi leur diamètre diminuer. Il suffit alors de recommencer le cycle pour diminuer de nouveau le diamètre des nanofils de Si. L'intérêt de cette technique provient du bon contrôle de l'épaisseur de Si oxydée lors du recuit et de l'inertie du silicium métallique vis-à-vis de l'acide fluorhydrique. Sur la figure 3.14 sont reportées quatre images MEB de nanofils longs de Si gravés après 0, 1, 2 et 3 cycles d'oxydation/désoxydation. Plusieurs informations sont à noter : tout d'abord, il apparaît un agglutinement des nanofils de Si pour les plus petits diamètres (cf. figures 3.14c et 3.14d), ce phénomène étant lié au retrait de la solution liquide lors des attaques chimiques. En revanche, il est intéressant de noter la légère mais réelle diminution de la rugosité des flancs suite aux cycles oxydation/désoxydation ; phénomène particulièrement visible en comparant les figures 3.14a et 3.14b. Concernant l'évolution du diamètre moyen des nanofils de Si en fonction du nombre de cycles d'oxydation/désoxydation, il faut se reporter au graphique présenté sur la figure 3.15 : pour un cycle d'oxydation/désoxydation, le diamètre diminue de 210 à 140 nm, pour deux cycles il atteint 90 nm et pour trois cycle 40 nm.

L'utilisation de cycles d'oxydation/désoxydation semble intéressante pour contrôler le diamètres des nanofils de Si gravés sans avoir recours à un masque de lithographie différent, cependant l'agglutinement des nanofils lors du passage en phase liquide est assez rédhibitoire. De plus, l'oxydation à haute température des nanofils de Si nécessite l'utilisation d'un substrat Si(100) complet de 200 mm de diamètre à chaque fois, ce qui rend le coût de l'opération élevé.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3.14 – Images MEB des nanofils de Si ayant subi : (a) aucun cycle d'oxydation / désoxydation ; (b) un cycle d'oxydation / désoxydation ; (c) deux cycles d'oxydation / désoxydation ; (d) trois cycles d'oxydation / désoxydation.

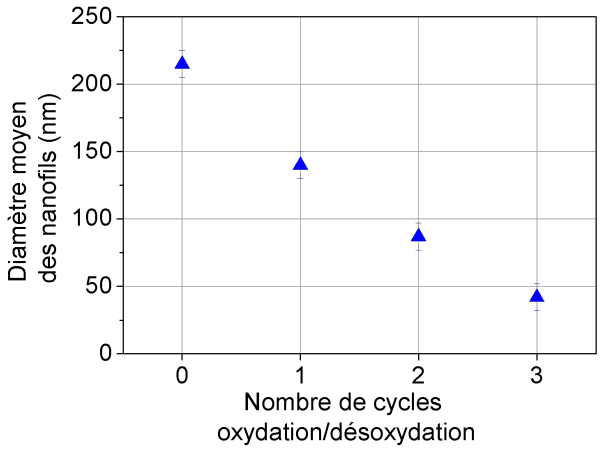


FIGURE 3.15 – Graphique représentant le diamètre moyen mesuré des nanofils de Si en fonction du nombre de cycles d'oxydation/désoxydation effectués. Les barres d'erreurs sont de 10 nm.

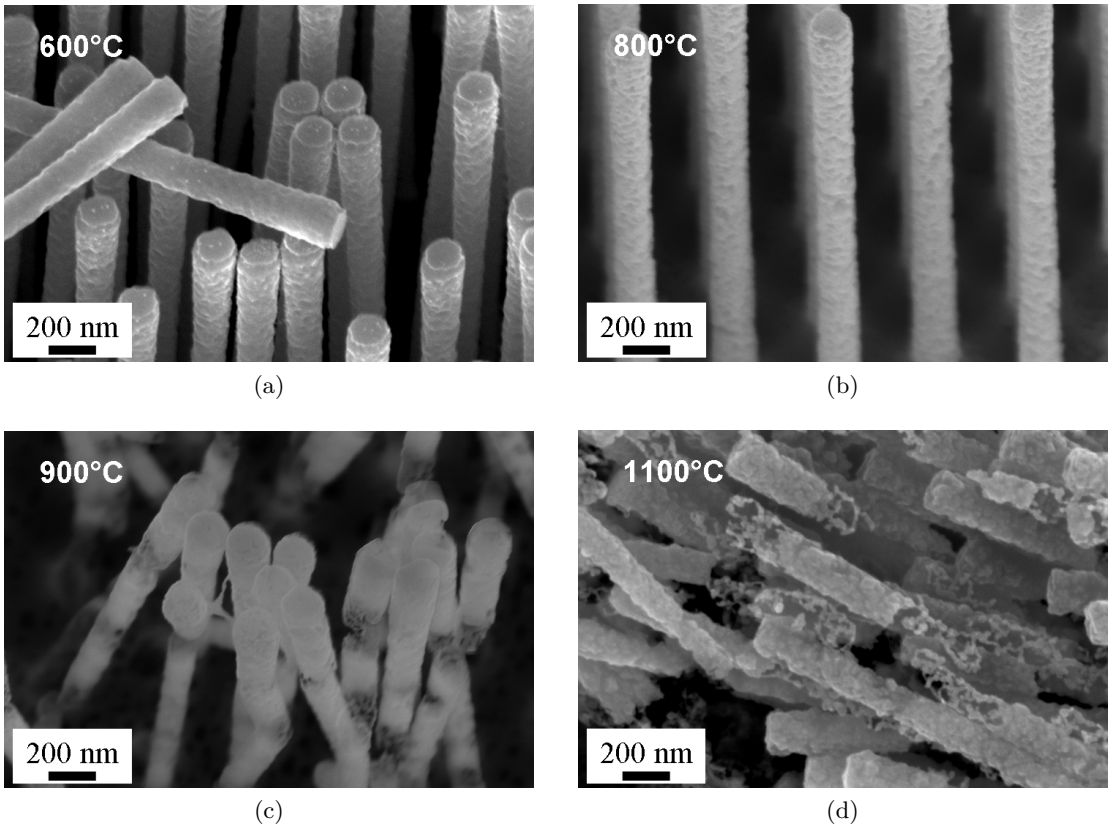
3.1.2.2 Montée en température sous gaz vecteur

Les expériences et les résultats qui vont être présentés ici visent à démontrer la possibilité de maintenir intacts des nanofils de Si jusqu'à une température proche de la température de carburation, évaluée ici à 1100°C. Pour cela, nous avons tout d'abord évalué l'effet de la température sur les nanofils de Si, puis nous avons comparé l'effet de la pression totale sur les nanofils de Si. Enfin l'impact de la nature de l'environnement de la carburation, c'est-à-dire la nature chimique du tube de travail, a été observé.

Effet de la température. La première série d'expériences préliminaires qui a été effectuée porte sur l'effet de la température sur la morphologie des nanofils de Si, dans le bâti de carburation équipé d'un tube en quartz et avec une pression totale de l'ordre de 12 Pa et un flux de H_2 de 10 mL.min^{-1}. La figure 3.16 regroupe une série d'images MEB de nanofils de Si ayant subi ce traitement pour différentes températures. On remarque clairement que l'intégrité des nanofils de Si est atteinte dès 800°C et la rugosité augmente dès 600°C. Ce résultat est peu encourageant, puisqu'à la température de carburation, les nanofils sont complètement détruits. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette destruction des nanofils de Si qui se traduit par une perte de matière importante. À basse pression, le phénomène de sublimation du Si est renforcé, de même, l'attaque chimique du Si due à la présence de H_2 permet d'expliquer une partie de cette perte de matière. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 3.1.1.2, la présence d'une faible quantité de O_2 entraîne une oxydation du silicium et un dégagement de SiO, malgré la présence de H_2. C'est avant tout ce phénomène qui peut expliquer la destruction des nanofils de Si dans ces expériences, la présence de O_2 étant due à des problèmes de dégazage des surfaces, de pureté des gaz ou encore à des petites fuites. Le fort rapport surface sur volume des nanofils entraîne par ailleurs un renforcement des phénomènes précédemment cités.

Effet de la nature chimique du tube de travail. Comme nous l'avons précisé dans la partie 2.2, le bâti de carburation peut être équipé de deux différents tubes de travail, l'un en quartz (SiO_2), l'autre en alumine (Al_2O_3). Nous avons choisi d'utiliser le tube de travail en alumine pour nos expériences de carburation pour deux raisons principales :

- tout d'abord, la tenue en température de l'alumine est meilleure que celle du quartz. Ceci vient des propriétés polymorphes du quartz [8]. Le quartz tel qu'on l'utilise est en fait un polymorphe particulier de la silice qui cristallise dans un système rombohédrique ou hexagonal. Cependant, à haute température le quartz est moins stable que le polytype dit cristobalite (hexagonal ou quadratique). Cette dernière forme cristalline offre une moins bonne stabilité mécanique que la silice [9]. Or dans notre cas, bien que la température de stabilité de la cristobalite ne peut être atteinte (1470°C), le risque de voir apparaître des grains métastables de ce polymorphe n'est pas négligeable si les expériences durent longtemps et à très haute température (60 min à 1200°C par exemple) ;
- La seconde raison qui penche de nouveau en faveur du tube en alumine est présentée en détail dans l'article de A.J. Gabriel *et al.* où ils ont comparé l'impact thermodynamique sur la carburation d'un bâti en quartz et d'un bâti en alumine [10]. La figure 3.17 reporte les valeurs calculées des principales espèces gazeuses à l'équilibre en fonction de la température pour deux systèmes : $SiO_2 + H_2 + C$ et $Al_2O_3 + H_2 + C$; à 10^5 Pa. La comparaison de ces deux séries de courbes montre que l'alumine influe moins sur la phase gazeuse que le quartz dans un procédé de carburation.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3.16 – Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température sous flux de H_2 à une pression de 12 Pa à : (a) 600°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1100°C.

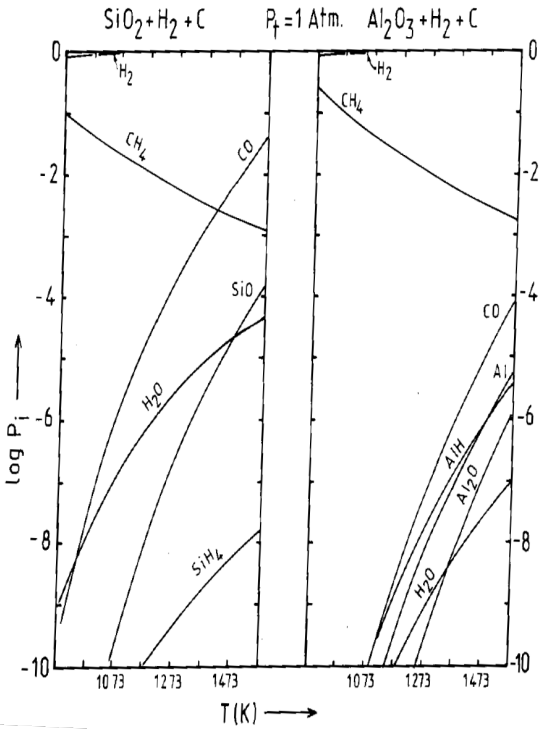


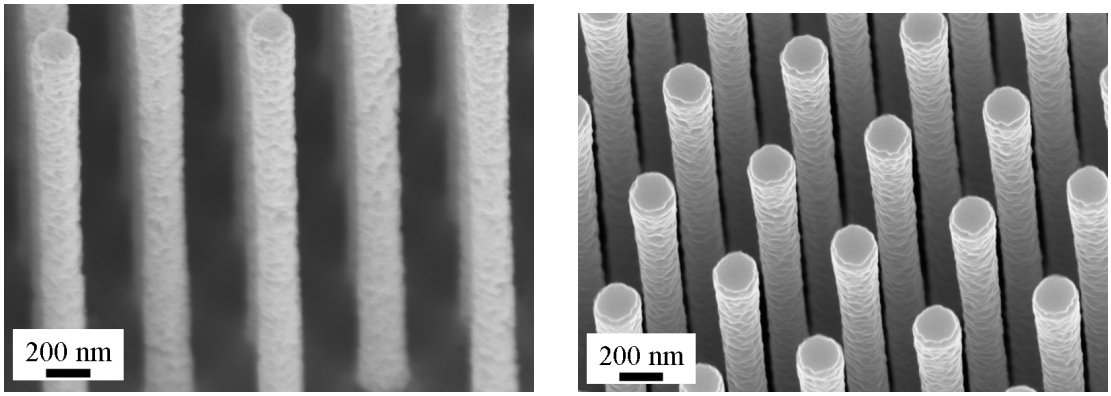
FIGURE 3.17 – Graphiques représentant les pressions partielles calculées des principales espèces gazeuses à l'équilibre en fonction de la température pour deux systèmes : SiO_2+H_2+C et Al_2O_3+H_2+C ; à 10^5 Pa. D'après [10].

Enfin, et de manière à nous assurer de notre choix, nous avons effectué une expérience avec le bâti de croissance de nanofils de Si VLS présenté précédemment (cf. partie 2.1.1). Ce four est en effet équipé d'un tube de travail en quartz recouvert d'une couche protectrice de silicium déposée *in-situ*. Il a donc été possible d'effectuer deux expériences identiques, dans le bâti de carburation et dans le bâti de croissance VLS, en ne modifiant que la nature de la surface du four. Le résultat des ces expériences est visible sur la figure 3.18, où les nanofils de Si ayant subi un recuit dans un four en quartz nu et à basse pression sont abîmés (cf. figure 3.18a), contrairement à ceux qui ont subi un recuit dans un four en quartz recouvert de silicium (cf. figure 3.18b).

Effet de la pression. Afin de limiter les effets dus à la sublimation à l'hydruration et à l'oxydation, il a été choisi de modifier la pression vers les hautes valeurs. En effet, en accord avec le principe de Le Chatelier [2] —appelé aussi loi générale de modération—, ainsi qu'avec les simulations thermodynamiques présentées dans la partie 3.1.1.2 (cf. figure 3.8 notamment), l'augmentation de la pression favorise les phases solides au détriment des phases gazeuses. Or dans notre cas, c'est la phase solide Si que l'on souhaite préserver. La figure 3.19 reporte des images MEB de deux échantillons de nanofils de Si ayant subi une montée en température sous atmosphère H_2 jusqu'à 900°C. Dans le premier cas, la pression est fixée à 13 Pa (cf. figure 3.19a), tandis qu'elle est fixée à 10^5 Pa dans le second cas (cf. figure 3.19b) : il apparaît clairement qu'à basse pression, les nanofils de Si ont été détruits.

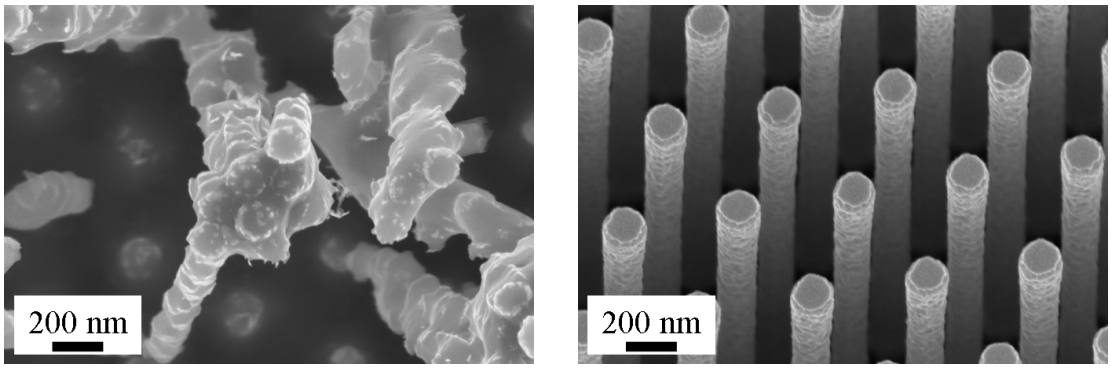
Les expériences préliminaires de montée sous gaz vecteurs nous ont permis d'identifier

2. Le principe de Le Chatelier s'exprime de la manière suivante : Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.



(a) (b)

FIGURE 3.18 – Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température à 800°C sous flux de H_2 à une pression de 12 Pa : (a) dans un four en quartz nu. (b) Dans un four en quartz recouvert de silicium.



(a) (b)

FIGURE 3.19 – Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température sous flux de H_2 à 900°C et pour une pression totale de : (a) 13 Pa ; (b) 10^5 Pa.

plusieurs facteurs qui influencent directement la morphologie des nanofils de Si. Parmi tous ces facteurs, la pression joue un rôle central dans notre système et il a été choisi de travailler à pression élevée afin de limiter la perte de matière lors de la montée en température. Dans une moindre proportion, la nature de l'environnement de travail modifie aussi la morphologie des nanofils de Si c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un tube en alumine.

À partir de cette étude préliminaire aux expériences de carburation, nous sommes en mesure d'avoir un point de départ de bonne facture aux carburations :

- Grâce à des simulations thermodynamiques, nous avons pu montrer que la carburation du silicium était possible dans les gammes de température et de pression atteignables dans la bâti de carburation. L'impact de O_2 a aussi été simulé et nous permet de le considérer a priori comme facteur limitant la carburation ;
- La préparation des nanofils de Si avant carburation est différente selon le mode d'élaboration de ces derniers : il est nécessaire d'éliminer par voie chimique le catalyseur des nanofils de Si obtenus par VLS, malgré l'inconvénient lié à l'agglutinement des nanofils lors du retrait de la solution liquide. Cependant la désoxydation *in-situ* est commune aux deux types de nanofils de Si et est efficace ;
- La pression totale de travail a été fixée à un seuil haut (10^5 Pa), limitant ainsi la perte de silicium à haute température.

3.2 Élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC

Suite aux expériences préliminaires nous avons été en mesure d'élaborer des nanofils cœur-coquille Si-SiC, nano-objets de grand intérêt du fait de leurs propriétés originales : une surface en SiC —donc biocompatible— et un cœur en silicium dans lequel il est possible de maîtriser le dopage et donc le passage des électrons, le tout couplé à un fort rapport surface sur volume. Le procédé d'élaboration ainsi que les caractérisations physico-chimiques des nanofils cœur-coquille Si-SiC va être décrit dans cette partie. Nous tâcherons d'expliquer les mécanismes de croissance de la coquille de SiC, en nous intéressant plus particulièrement à l'évolution de l'épaisseur carburée en fonction de la température et de la durée du palier de carburation. Ensuite nous détaillerons les expériences de lissage et facettage ainsi que la reprise d'épitaxie que nous avons effectuées en collaboration avec le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université de Lyon.

3.2.1 Caractéristiques expérimentales

Nous commencerons par présenter les caractéristiques expérimentales menant à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC. Celles-ci sont regroupées sur la figure 3.20. Ces expériences ont principalement été menées sur des nanofils de Si gravés, cependant, nous montrerons qu'il est possible d'étendre ce procédé aux nanofils de Si obtenus par mécanisme VLS, si ceux-ci sont débarrassés de leur catalyseur en or.

Les nanofils de Si sont tout d'abord déposés sur un porte-échantillon en SiC, celui-ci limite ainsi le dégazage d'O_2 et n'introduit pas d'impuretés dans le four. Toujours afin de limiter la présence d'O_2, des copeaux d'un alliage de titane et de zirconium sont utilisés comme pièges à oxygène et positionnés à l'entrée du four. Les nanofils de Si sont alors introduits dans le tube de travail en alumine, le circuit de gaz est fermé et un vide primaire est créé. Ensuite, un

balayage d'argon est utilisé afin de remplir le circuit, puis deux cycles de purges sont réalisées afin de limiter la contamination en dioxygène notamment. Une fois ces purges effectuées, le circuit est porté à la pression de travail de 10^5 Pa et le four commence son cycle thermique. Celui-ci s'effectue de la manière suivante :

- La montée en température jusqu'au palier de carburation est effectuée à une moyenne de 6°C.min^{-1}, sous un flux constant d'argon additionné de dihydrogène. Ce flux de gaz vecteur, contenant 200 mL.min^{-1} d'argon et 50 mL.min^{-1} de dihydrogène (ratio 4 : 1 [3]) permet la désoxydation des nanofils de Si sans compromettre leur intégrité ;
- Lorsque la température atteint 800°C, le méthane est introduit avec un faible débit de 0,5 mL.min^{-1}. La carburation commence donc à partir de ce point et la dilution de CH_4 dans le mélange gazeux a été choisi afin de limiter le dépôt de carbone graphitique sur les échantillons. En introduisant le méthane à cette température, nous limitons aussi la sublimation du silicium ;
- Le palier de carburation est situé à une température comprise entre 1000°C et 1200°C et sa durée varie de 1 à 60 min. La part de CH_4 dans le mélange gazeux est alors augmentée avec un flux de 4 mL.min^{-1} ;
- Une fois le palier fini, le débit de CH_4 est coupé et le système refroidit de manière naturelle jusqu'à température ambiante, où les échantillons sont extraits du four.

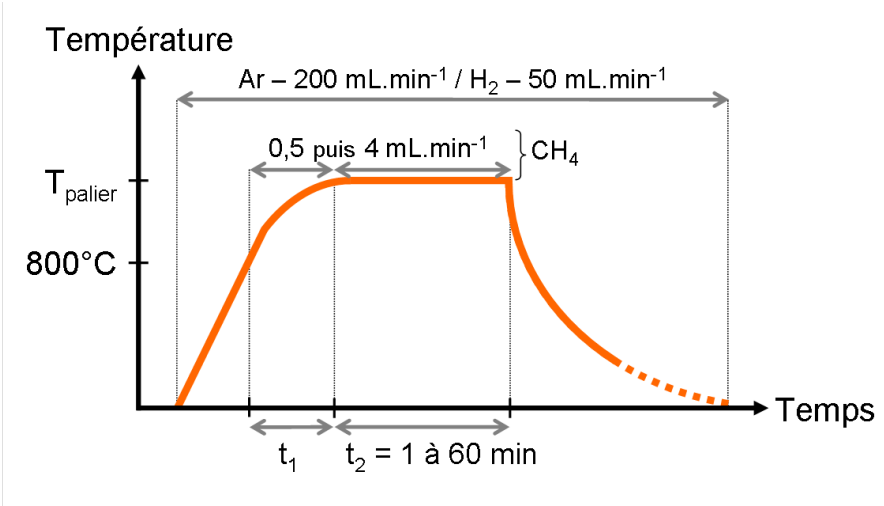


FIGURE 3.20 – Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir des nanofils cœur-coquille Si-SiC. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés.

À partir de ce protocole de carburation, il a été possible d'étudier l'évolution de l'épaisseur carburée en fonction de la température du palier ainsi que du temps de palier. Pour y parvenir, les échantillons sont tout d'abord observés morphologiquement au MEB puis une lame mince est réalisée à l'aide du FIB/SEM.

3.2.2 Évolution de la structure des nanofils cœur-coquille Si-SiC en fonction de la température du palier

Bien que la littérature nous permette d'avoir un ordre de grandeur pour la température de carburation du silicium (900 à 1350°C), il est important de remarquer que celle-ci dépend

3. Notons par ailleurs que ce ratio a été aussi choisi afin que les rejets de gaz dans la hotte d'aspiration soient largement inférieurs à la limite d'explosivité de H_2 dans l'air (4,1 %).

fortement des conditions expérimentales telles que le gaz utilisé ou encore la cinétique du four. De plus, l'effet du fort rapport surface sur volume des nanofils de Si sur la carburation n'a pas été étudiée. Il a donc été choisi de fixer un temps de carburation au palier de 20 minutes et de faire varier la température du palier entre 1000 et 1200°C par pas de 50°C. Dans ces conditions, toutes les expériences de carburation tendent à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC, cependant nous verrons que des différences existent.

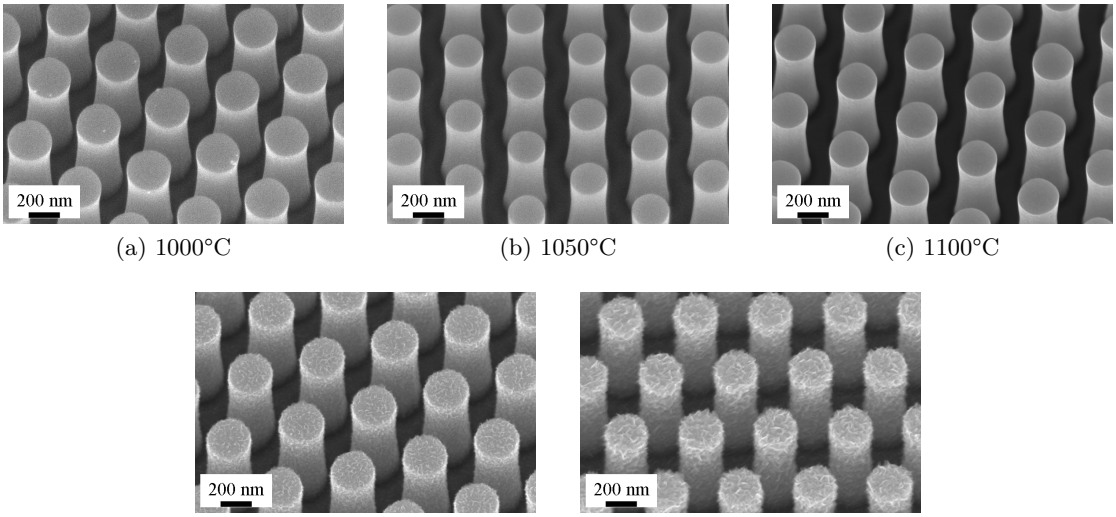
La première observation qui peut être faite en observant les images MEB présentées sur la figure 3.21 porte sur la morphologie des nanofils carburés. Il apparaît en effet que plus la température du palier de carburation augmente, plus les nanofils sont rugueux. Cette rugosité peut être interprétée comme venant d'un dépôt qui entoure les nanofils carburés. Afin de déterminer la nature chimique de ce dépôt, des mesures de spectrométrie Raman ont été effectuées et sont présentées sur la figure 3.22. Le spectre de l'échantillon ayant subi une carburation avec un palier à 1000°C arbore un seul pic large à 970 cm^{-1}. Ce pic est attribué au second ordre du silicium [4] [11]. En revanche, les spectres Raman présentés figures 3.22b et 3.22c présentent deux autres bandes respectivement centrées à ∼1350 cm^{-1} et ∼1600 cm^{-1}. Ces deux bandes peuvent être attribuées respectivement aux bandes C et G du carbone non-lié [12]. Comme ces deux bandes voient leurs intensités relatives (par rapport au silicium) augmenter avec la température du palier de carburation, et que cette augmentation correspond à l'augmentation qualitative de la rugosité sur les nanofils de Si carburés, il est possible d'attribuer cette dernière à la présence de carbone amorphe. Cependant, sur aucun de ces spectres n'apparaît de pic pouvant être attribué au carbure de silicium, du fait de la très faible épaisseur de la coquille de SiC. Notons par ailleurs que le carbone offre une réponse bien meilleure que le carbure de silicium à une excitation Raman, ce qui explique que cette technique soit amplement utilisée pour l'étude du graphène par exemple. Cette différence de réponse est un facteur à prendre en compte lorsque l'on interprète les spectres Raman de notre étude.

Le faible débit de CH_4 avait été notamment choisi afin de limiter le dépôt de carbone. C'est donc que la compétition entre carburation du silicium et dépôt de carbone amorphe est un des paramètres importants. À première vue, deux paramètres —antagonistes ici— rentrent en jeu : le débit de CH_4 et la température. L'augmentation du débit de CH_4 entraîne une saturation de la surface en atomes de carbone et donc l'apparition d'un dépôt amorphe ; tandis que l'augmentation de la température devrait augmenter la réaction de carburation. Dans notre cas, l'augmentation de la température ne permet pas de compenser le dépôt de carbone par une plus grande réactivité. Il serait possible de diminuer encore le débit de CH_4 afin de le diluer encore plus dans la phase gazeuse, cependant pour des raisons expérimentales, cette solution n'a pas pu être mise en place.

Cette observation a été confirmée par les caractérisations réalisées à l'aide du FIB/SEM sur des lames minces de coupes transversales réalisées sur des échantillons de Si(100) ayant subi la même carburation. Ces coupes transversales sont présentées sur la figure 3.23. À basse température, c'est-à-dire pour les échantillons ayant subi une carburation avec un palier de carburation à 1000°C et 1050°C, aucune couche de SiC ni de carbone amorphe n'est observable. En revanche, pour les températures de palier 1150°C et 1200°C, la couche de carbone amorphe est bien visible.

À 1100°C, l'observation STEM ne suffit pas pour déterminer la nature chimique de la couche observée. C'est pourquoi une caractérisation MET a été réalisée. Les résultats de

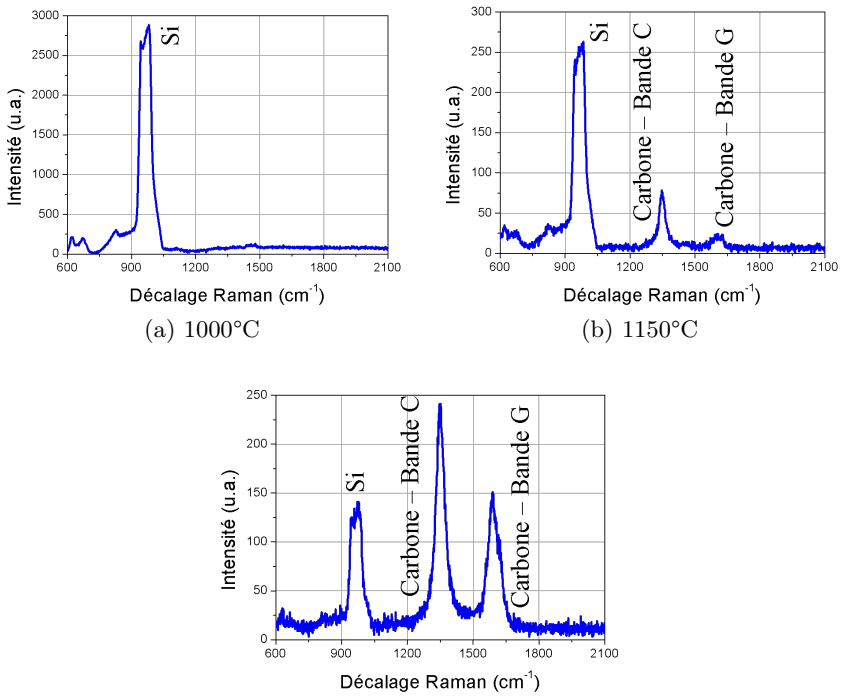
4. Notons que nous ne présentons pas ici les spectres pour les carburations avec un palier à 1050°C et 1100°C car ils sont identiques à celui présenté en figure 3.22a



(a) 1000°C (b) 1050°C (c) 1100°C

(d) 1150°C (e) 1200°C

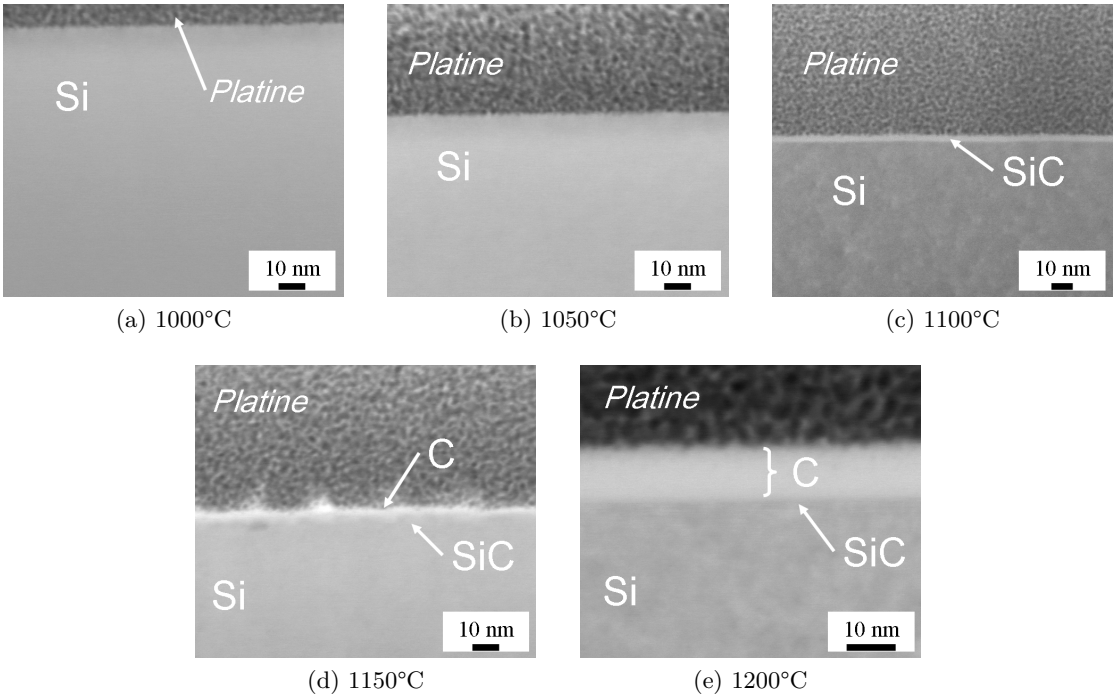
FIGURE 3.21 – Images MEB de nanofils gravés de Si courts ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C.



(a) 1000°C (b) 1150°C

(c) 1200°C

FIGURE 3.22 – Spectres Raman réalisés sur des nanofils gravés de Si courts ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C.



(a) 1000°C (b) 1050°C (c) 1100°C

(d) 1150°C (e) 1200°C

FIGURE 3.23 – Images STEM de coupes transversales d'échantillons de Si(100) ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C.

cette caractérisation sont présentés sur la figure 3.24. Une lame mince de type planaire a été effectuée sur des nanofils longs de Si gravé (cf. figure 3.24a), il est possible d'observer une irrégularité de surface qui est due à la rugosité initiale de ce type de nanofils (cf. partie 2.1.2). Cette rugosité entraîne l'observation d'une rugosité « artificielle » bien visible sur la figure 3.24b, du fait de l'épaisseur même de la rondelle de nanofil (∼70 nm). Cette rugosité « artificielle » peut porter à confusion et faire penser que la coquille de SiC est épaisse de près de 20 nm par endroit. En fait, il est nécessaire d'effectuer une observation haute résolution (cf. figure 3.24c) à l'extrême surface de la rondelle du nanofil pour voir la couche de SiC. Celle-ci est monocristalline et d'épaisseur 2,8 nm. Il est intéressant de constater que cette épaisseur est en accord avec l'épaisseur mesurée sur l'image MET haute résolution réalisée sur du Si(100) ayant subi la même carburation (cf. figure 3.24d) où là aussi la couche de SiC est monocristalline.

Notons par ailleurs que la couche de SiC formée est monocristalline mais n'est certainement pas exempte de dislocations, du fait du trop fort désaccord de maille entre le Si et le SiC (∼ 20 %) [13, 14].

Du fait de ces différentes observations, la température 1100°C apparaît la plus optimale pour réaliser des nanofils cœur-coquille Si-SiC. Il a donc été choisi de fixer la température à 1100°C afin de bénéficier de la plus haute réactivité possible, sans formation de carbone amorphe et donc pour obtenir la couche de SiC de la meilleure qualité.

Afin tout de même de vérifier la conformité de la couche de SiC ainsi formée, un test par attaque chimique a été effectué. En effet, si la couche de SiC observée sur une rondelle de nanofils de Si carburés recouvre bien entièrement cette rondelle, une étude complète de

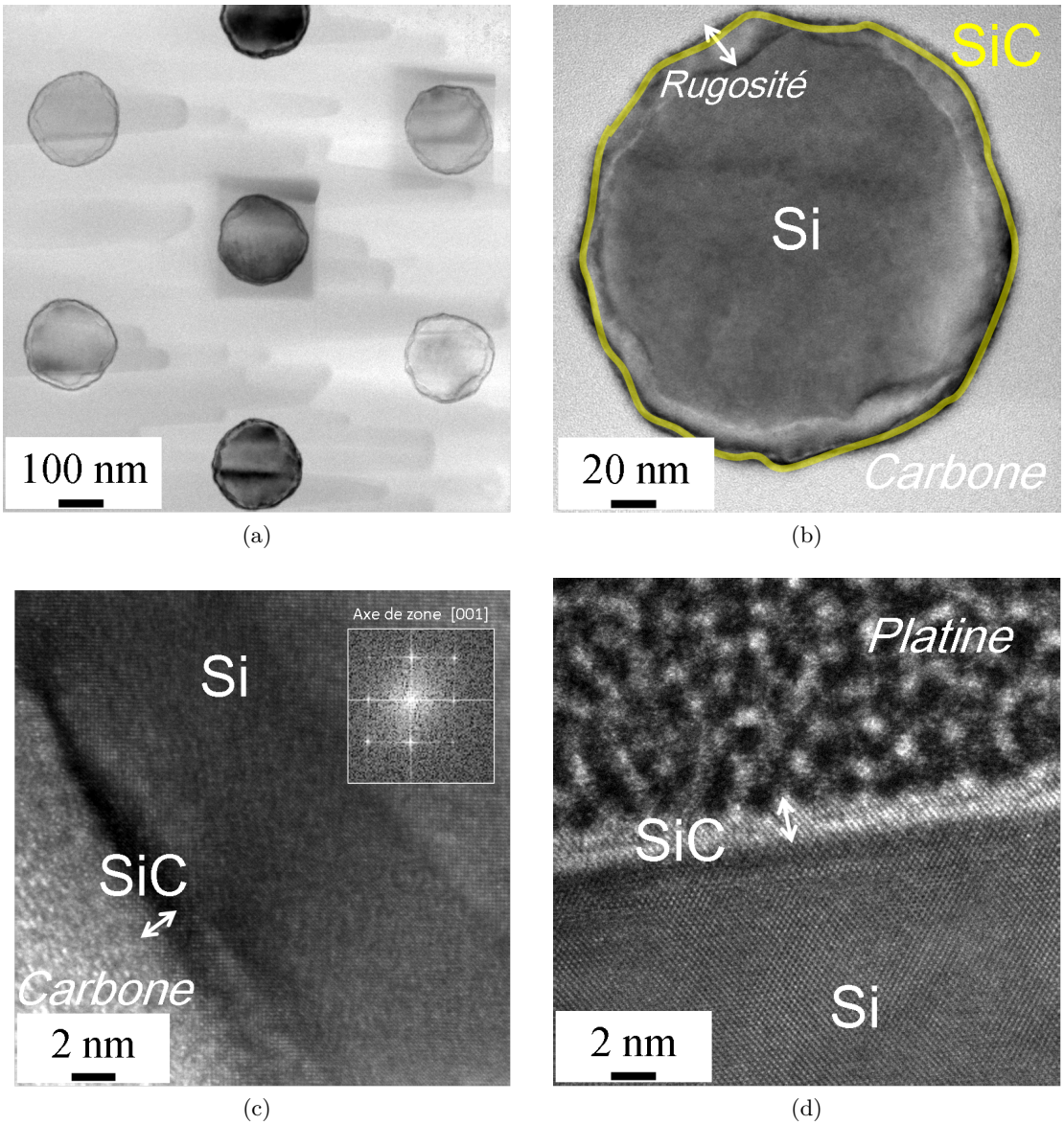
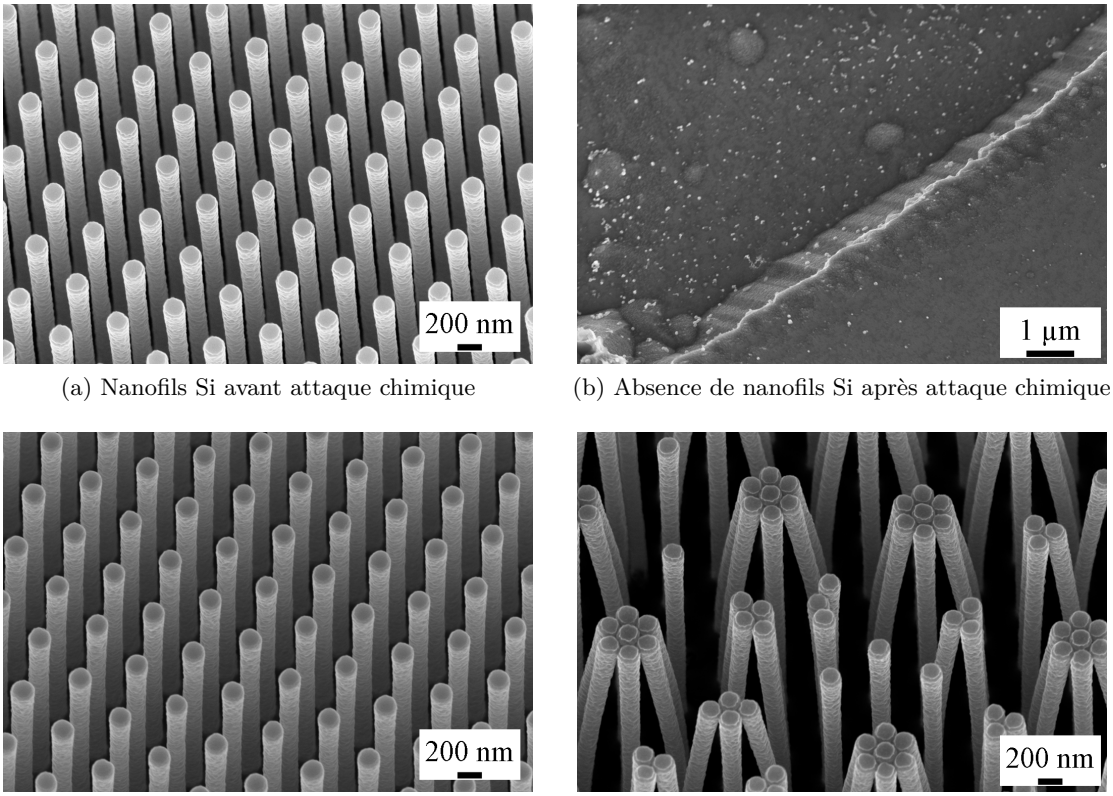


FIGURE 3.24 – Caractérisation MET de nanofils de Si longs carburés avec un palier de 20 minutes à 1100°C. (a) Image MET de la lame mince planaire où les rondelles de nanofils sont observables. (b) Image MET d'une rondelle d'un nanofil. La couche de 3C–SiC a été surlignée en jaune. L'irrégularité des flancs s'explique par la rugosité initiale de ce type de nanofils de Si longs gravés. (c) Image MET-HR de la couche de SiC entourant le nanofil. (d) Image MET-HR de la couche de SiC observable à la surface d'un échantillon de Si(100) ayant subi la même carburation.

plusieurs rondelles prises du haut jusqu'en bas d'un nanofil aurait été illusoire. Or, l'hydroxyde de potassium (KOH) est connu pour graver significativement le silicium tandis que le SiC lui est résistant. De ce fait, le protocole suivant a été utilisé : dans une solution d'hydroxyde de potassium (50 mg), diluée dans un mélange d'eau déionisée (50 mL) et d'isopropanol (50 mL), portée à 50°C à l'aide d'un plaque chauffante, deux échantillons de nanofils de Si gravés sont plongés pendant 1 min 30 s. L'un de ces deux échantillons a subi une carburation telle qu'indiquée précédemment avec un palier à 1100°C. Une fois ce traitement chimique réalisé, les échantillons sont rincés à l'eau déionisée puis séchés sous flux d'argon. Le résultat de ces deux attaques chimiques est visible sur la figure 3.25. Alors que les nanofils de Si ont complètement disparus de la surface de l'échantillon (cf. figure 3.25b), les nanofils cœur-coquille Si-SiC sont tous intacts (cf. figure 3.25d), ce qui permet d'affirmer la bonne conformité de la couche de SiC [5].



(a) Nanofils Si avant attaque chimique

(b) Absence de nanofils Si après attaque chimique

(c) Nanofils cœur-coquille Si-SiC avant attaque chimique

(d) Nanofils cœur-coquille Si-SiC après attaque chimique

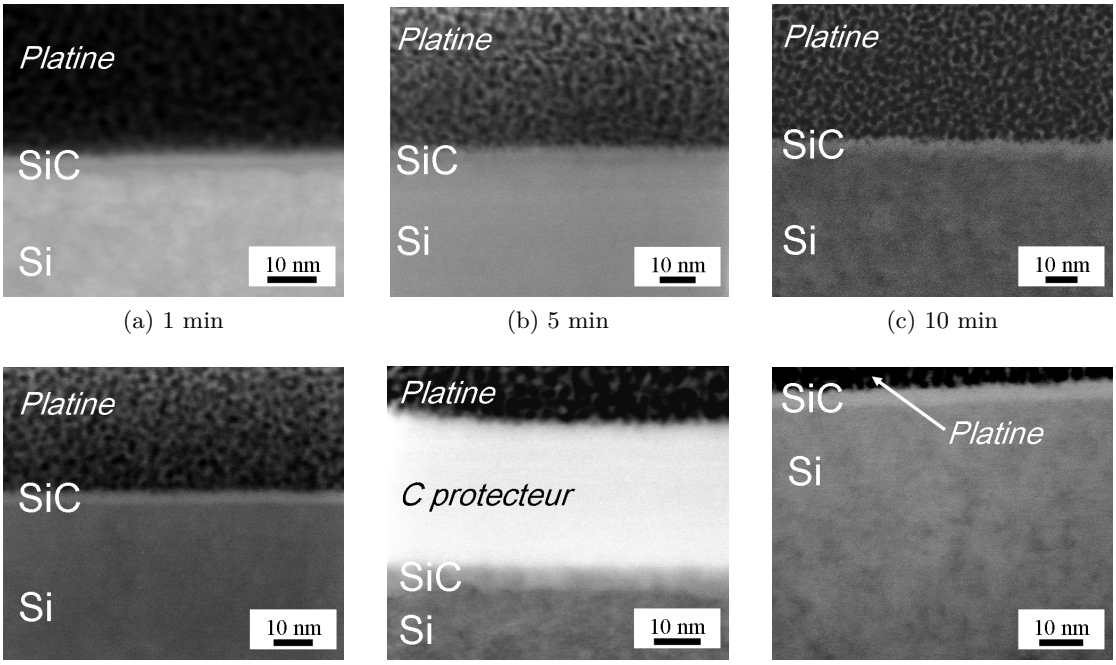
FIGURE 3.25 – Images MEB de : (a) nanofils de Si longs **avant** attaque chimique au KOH. (b) la zone **après** attaque chimique au KOH où se trouvaient les nanofils de Si. (c) nanofils de Si longs carburés avec un palier de 20 minutes à 1100°C, **avant** attaque chimique au KOH. (d) nanofils de Si longs carburés avec un palier de 20 minutes à 1100°C, **après** attaque chimique au KOH.

5. L'agglutinement des nanofils est due aux forces capillaires s'exerçant lors du séchage de l'échantillon.

3.2.3 Évolution de l'épaisseur carburée en fonction du temps de palier

3.2.3.1 Observations expérimentales

La température du palier de carburation ayant été fixée à 1100°C —température optimale— il est maintenant possible de considérer l'effet de la durée du palier sur la couche de SiC qui entoure les nanofils. Pour y parvenir, plusieurs expériences de carburation ont été menées dans les conditions présentées dans la partie 3.2.1. Six durées de palier ont été explorées : 1, 5, 10, 20, 45 et 60 minutes. Ces carburations réalisées, des lames minces transversales ont été effectuées sur des échantillons de Si(100) ayant subi le même traitement de carburation et les observations à l'aide du détecteur STEM nous ont permis de mesurer les épaisseurs des différentes couches de SiC formées.



(a) 1 min (b) 5 min (c) 10 min

(d) 20 min (e) 45 min (f) 60 min

FIGURE 3.26 – Images STEM de coupes transversales d'échantillons de Si(100) ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de température de 1100°C, pour différents temps de carburation : (a) 1 min ; (b) 5 min ; (c) 10 min ; (d) 20 min ; (e) 45 min ; (f) 60 min. Attention, pour la lame mince de l'échantillon (e) un dépôt de carbone réalisé dans le FIB/SEM a été effectué et peut être confondu avec la couche de SiC.

Les images obtenues grâce au détecteur STEM sont observables sur la figure 3.26. Notons tout d'abord, et afin d'éviter toute confusion, que la lame mince présentée sur la figure 3.26e a été réalisée différemment des autres : un dépôt de carbone assisté par faisceau électronique a été effectué avant le dépôt de platine, ce qui explique la présence de carbone sur cet échantillon. L'épaisseur de la couche de SiC formée semble augmenter avec la durée du palier. Pour s'assurer de cette observation, des mesures ont été faites et placées sur un graphique, présenté sur la figure 3.27. Il apparaît que l'épaisseur carburée augmente en fonction de la durée de palier et que de plus cette épaisseur varie linéairement en fonction de la racine carrée de la durée du palier de carburation. L'épaisseur carburée, qui sera nommée ε_{SiC} peut ainsi s'exprimer selon l'équation 3.6, où t_2 représente la durée du palier, A le coefficient directeur

de la régression linéaire et b l'ordonnée à l'origine de cette dernière.

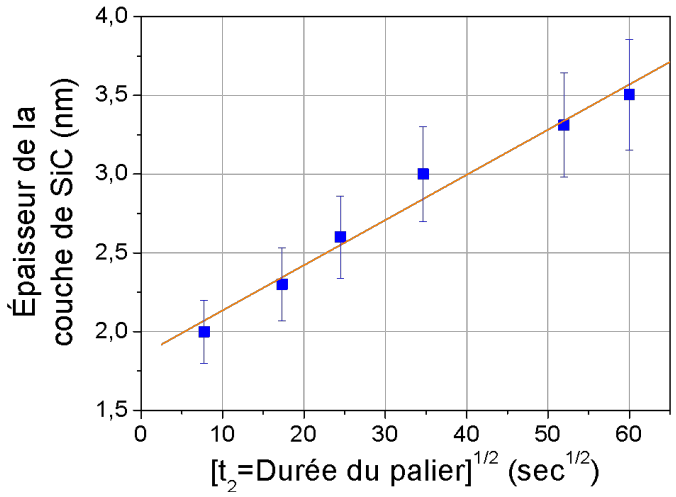


FIGURE 3.27 – Graphique représentant l'épaisseur de la couche de SiC en fonction de la racine carrée de la durée du palier de carburation, pour une température de palier de 1100°C. La ligne en orange représente la régression linéaire associée à ces points.

$$\varepsilon_{SiC} = A \times \sqrt{t_2} + b \tag{3.6}$$

Ce type de variation est typique d'un système limité par la diffusion. En effet, que l'on s'intéresse à la diffusion par le biais macroscopique (loi d'écoulement de particules), par le biais statistique (probabilité de déplacement d'une particule à l'échelle atomique) ou encore par le biais de la thermodynamique des processus irréversibles, il en découle que l'épaisseur d'une couche, dont la croissance est limitée par la diffusion, varie linéairement avec la racine carrée du temps de diffusion, *via* le coefficient de diffusion, selon l'équation 3.7.

$$\varepsilon = \sqrt{2Dt} \tag{3.7}$$

3.2.3.2 Interprétation physique

Nous allons maintenant expliquer les deux approches macroscopique et nanoscopique qui permettent d'arriver à ce résultat. Il peut être intéressant de consulter les ouvrages et articles référencés sous les numéros [15–17] pour obtenir de plus amples explications.

Approche macroscopique de la diffusion : flux de particules. Si l'on se réfère à la première loi de Fick et dans le cas d'un système unidimensionnel : en présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$ (où c représente la concentration qui est fonction de x la distance), une densité de flux de particules J [6] proportionnel à ce dernier s'établit dans le sens opposé au gradient (cf. équation 3.8). Le coefficient de proportionnalité D est appelé coefficient de diffusion.

$$J = -D \times \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3.8}$$

6. Par abus de langage, la densité de flux est souvent appelée simplement flux, ce que nous ferons par la suite.

Cette loi, facilement généralisable à trois dimensions, pose cependant un problème puisqu'elle ne fait pas intervenir de forces extérieures qui peuvent faire déplacer les particules (cette force extérieure peut être un gradient de potentiel électrique ou de température par exemple). La prise en compte d'une force extérieure, qui permet aux particules d'acquérir une vitesse moyenne $\langle v \rangle$, entraîne l'apparition d'un second terme et la loi de Fick s'exprime alors selon l'équation 3.9.

$$J = -D \times \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle \times c \tag{3.9}$$

Le dernier paramètre qu'il est important de prendre en compte est le temps (noté t). En effet, à part en régime permanent, l'équation 3.9 n'est pas utilisable. Il est donc nécessaire de coupler l'équation de Fick à une équation bilan qui, pour des espèces conservatives, peut s'exprimer ainsi (cf. équation 3.10) :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \tag{3.10}$$

Il vient alors, en combinant les équations 3.9 et 3.10, l'équation générale de la diffusion dans le cas d'un système unidimensionnel, qui est une équation différentielle du second ordre (cf. équation 3.11).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \times \frac{\partial c}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\langle v \rangle \times c\right) \tag{3.11}$$

Il est possible de simplifier cette équation générale en faisant deux hypothèses :

- Le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration c ;
- La vitesse moyenne de déplacement des particules sous l'effet de la force extérieure est indépendante de la concentration c ;

Il vient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \times \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3.12}$$

La seconde équation de Fick est quant à elle limitée au cas où le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration et où aucune force extérieure n'influe sur le système (cf. équation 3.13).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3.13}$$

La seconde équation de Fick n'est résolvable analytiquement que dans des cas particuliers, c'est-à-dire pour des conditions aux limites données. Pour une revue des différents cas de possibles, nous renvoyons vers la référence [15], où ces solutions sont présentées.

Par exemple, dans le cas d'une couche mince superficielle qui diffuse dans un solide, une solution de la seconde équation de Fick s'exprime sous la forme d'une gaussienne (cf. équation 3.14, avec Q la quantité d'atomes déposés par unité d'aire). Cette gaussienne a pour « largeur » $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$.

$$c(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D t}} \times \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \tag{3.14}$$

On retrouve ainsi la variation linéaire de l'épaisseur moyenne de la zone affectée par la diffusion, en fonction de la racine carrée du temps.

Approche atomique de la diffusion. Grâce aux travaux de A. Einstein [18] et M. Smoluchowski [19] portant sur le déplacement des atomes abordé d'un point de vue statistique sous l'effet de l'agitation thermique, il est possible d'approcher la diffusion des petites vers

les grandes échelles. En effet, les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique résultent de sauts individuels d'atomes et/ou de défauts ponctuels dans le solide. De ce fait, il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion ou encore la distance moyenne parcourue à partir de la description du déplacement des atomes. Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette approche, et nous renvoyons pour cela au chapitre 2 du livre de J. Philibert [16], cependant, il est intéressant de comprendre que cette approche atomistique de la diffusion fait intervenir la longueur des sauts, leur fréquence ainsi que les paramètres de la maille cristalline dans laquelle la diffusion apparaît.

Dans le cas simple d'un mouvement aléatoire de particules de type brownien, et si l'on définit $\overrightarrow{R(t)}$ le vecteur rejoignant le point de départ de la particule à son point d'arrivée, il est aisément compréhensible que la valeur moyenne de $\overrightarrow{R(t)}$, notée $\langle\overrightarrow{R(t)}\rangle$ vaut zéro, et cette grandeur caractéristique n'apporte que peu d'informations. Une autre grandeur caractéristique intéressante pour décrire ce phénomène doit alors être définie : la moyenne des carrés des parcours, $\langle R^2\rangle$. Si l'on se restreint à un système à une dimension le vecteur $\overrightarrow{R(t)}$ se limite à sa simple composante $X(t)$ le long de l'axe x. A. Einstein et M. Smoluchowski ont montré qu'il était possible de lier $\langle X^2\rangle$ au coefficient de diffusion D_x, le long de l'axe x, et au temps de diffusion τ, par la relation dite d'Einstein-Smoluchowski (cf. équation 3.15).

$$D_x = \frac{\langle X^2\rangle}{2\tau} \tag{3.15}$$

On retrouve alors la variation linéaire en fonction de la racine carrée du temps de la distance parcourue par les particules.

Applications de la diffusion à la croissance de la couche de SiC. Nous avons vu que la variation en fonction de la racine carrée du temps est typique d'un processus lié à la diffusion. Si l'on applique cette hypothèse à notre cas d'étude, il est possible d'identifier les paramètres A et b de la régression linéaire 3.6 présentée sur la figure 3.27, par comparaison avec l'équation 3.7.

$$\begin{aligned} & A = \sqrt{2D} \\ \text{d'où} \quad & D = \frac{A^2}{2} \\ & D = 4 \times 10^{-18}\,\mathrm{cm^2.s^{-1}} \end{aligned}$$

L'identification de l'ordonnée à l'origine b, dont les dimensions sont celles d'une longueur, nécessite un rappel sur le procédé de carburation tel qu'il est mené. En effet, la source de carbone est introduite à partir de 800°C. b représente donc l'épaisseur de SiC formé entre 800°C et 1100°C, c'est-à-dire qu'il se forme ∼1,9 nm de SiC avant le palier de carburation.

$$b = 1,9\,\mathrm{nm}$$

Il est important de remarquer que le fait d'identifier b comme étant une épaisseur de Si carburée ne signifie pas que la germination du SiC est aussi gouvernée par l'exodiffusion du Si, cela donne simplement un ordre de grandeur. En revanche, il est intéressant de noter que même avec une géométrie particulière et les dimensions nanométriques des objets carburés, la carburation est limitée par une loi de diffusion classique.

Ceci étant, dans notre système de carburation du silicium, il reste à déterminer quelle est l'espèce diffusante. En effet, le coefficient de diffusion tel qu'il est présenté est un coefficient

de diffusion dit « apparent » et ne peut pas être relié directement à l'une ou l'autre espèce, puisque comme dans tout couple de diffusion les atomes de carbone et les atomes de silicium sont susceptibles de diffuser. Cependant, nous avons exposé dans la partie 1.1.4.5 le fait que le silicium diffusait plus rapidement dans le SiC que les atomes de carbone, comme l'attestent les travaux de J. Graul et E. Wagner [20], ainsi que les caractérisations MET réalisées par R. Scholz, et U. Gösele [21, 22]. Nous utiliserons donc *a priori* le terme $\tilde{D}_{Si}$ pour définir le coefficient de diffusion apparent du Si à travers SiC.

3.2.3.3 Comparaison avec la littérature

Comparons maintenant la valeur de $\tilde{D}_{Si}$ déterminée par ces travaux avec les valeurs issues de la littérature. Tout d'abord, nous devons remarquer que la température de carburation est liée directement à la valeur du coefficient de diffusion par une loi de type Arrhénius 3.16.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \tag{3.16}$$

avec D_0, le coefficient de diffusion à une température infinie, exprimée généralement en $cm^2.s^{-1}$

E_A, l'énergie d'activation, en $J.mol^{-1}$

R, la constante molaire des gaz, de valeur usuelle 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T, la température exprimée en Kelvin

Or les expériences de carburation, dont sont issues les valeurs de $\tilde{D}_{Si}$ que nous présentons dans le tableau 3.5, sont réalisées à plus haute température ce qui explique que le coefficient $\tilde{D}_{Si}$ déterminé ici est plus faible que ceux regroupés dans ce tableau. D'ailleurs, si l'on se réfère aux travaux de V. Cimalla *et al.* [23], il est possible de placer notre coefficient $\tilde{D}_{Si}$ (cf. figure 3.28).

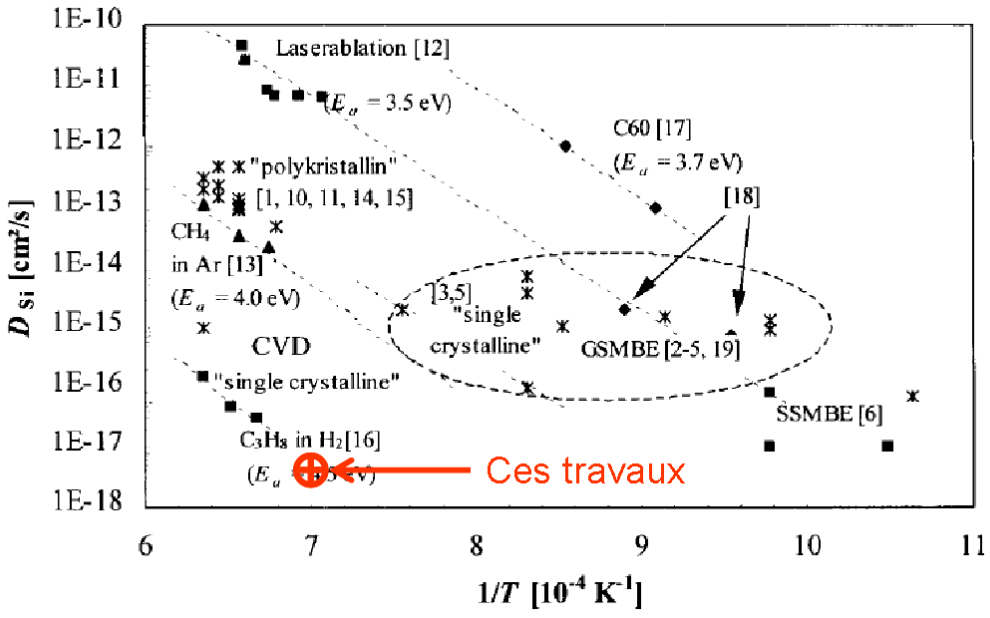


FIGURE 3.28 – Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si dans le SiC lors de l'étape de carburation en fonction de la température pour différentes expériences ; d'après [23]. Le point rouge représente notre valeur de $\tilde{D}_{Si}$.

Tableau 3.5 – Comparaison des valeurs de coefficients de diffusion apparent des atomes de Si à travers SiC dans différentes conditions de carburation.

Travaux	Conditions expérimentales	Valeur du coefficient de diffusion $\tilde{D}_{Si}$ ($cm^2.s^{-1}$)
J. Graul et E. Wagner [20]	Si(111) 1250°C Sous CH_4 dilué dans H_2 Pression non donnée	$\tilde{D}_{Si}(1250°C) = 4 \times 10^{-13}$
G. Ferro [24]	Si(100) 1225°C, 1260°C et 1300°C Sous C_3H_8 dilué dans H_2 Pression atmosphérique	$\tilde{D}_{Si}(1225°C) = 0,3 \times 10^{-16}$ $\tilde{D}_{Si}(1260°C) = 0,5 \times 10^{-16}$ $\tilde{D}_{Si}(1300°C) = 1,6 \times 10^{-16}$
W.Y. Chen *et al.* [25]	Si(100) 1300°C et 1350°C Sous C_3H_8 dilué dans H_2 Pression = 267 Pa	$\tilde{D}_{Si}(1300°C) = 2,2 \times 10^{-16}$ $\tilde{D}_{Si}(1350°C) = 3,1 \times 10^{-16}$
Ces travaux	Si(100) 1100°C Sous CH_4 dilué dans H_2 Pression atmosphérique	$\tilde{D}_{Si}(1100°C) = 4 \times 10^{-18}$

Il apparaît donc que le coefficient $\tilde{D}_{Si}$ déterminé ici est faible par rapport aux autres valeurs de coefficients de diffusion. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour comprendre ce décalage :

- Tout d'abord, et comme nous l'avons évoqué précédemment, la température de carburation joue un rôle prépondérant sur la diffusion de Si à travers SiC ;
- La technique de carburation a aussi un effet sur les coefficients de diffusion mesurés, comme cela est clairement observable sur le graphique, où les techniques de carburation sont indiquées (Ablation laser, dépôt chimique en phase vapeur CVD, SSMBE pour Solid Source Molecular Beam Epitaxy, ou encore GSMBE pour Gas Source Molecular Beam Epitaxy). Dans notre cas, nous nous approchons plus des techniques de type CVD, ce qui est en accord avec la valeur de $\tilde{D}_{Si}$ déterminée ;
- Les conditions de carburation modifient aussi le coefficient de diffusion. Par exemple la nature même du gaz précurseur du carbone affecte cette valeur ;
- Enfin, la morphologie de la couche de SiC ainsi formée peut être reliée aux valeurs des coefficients de diffusion. En effet, dans le cas d'un monocristal la diffusion se fera par des mécanismes au sein même de la maille cristalline (cf. figure 3.29), tandis que dans le cas d'un polycristal, les trajets de diffusion au niveau des joints de grains ainsi que des défauts cristallins (mâcles et dislocations) vont entraîner une augmentation de la diffusion.

De ces différentes explications vient le fait que la valeur du coefficient de diffusion $\tilde{D}_{Si}$ que nous avons déterminé lors de cette étude soit plus faible que ceux identifiés dans la littérature. Au final, nous pouvons dire que **nous avons —délibérément— limité fortement l'exodiffusion du Si à travers SiC par nos conditions expérimentales**.

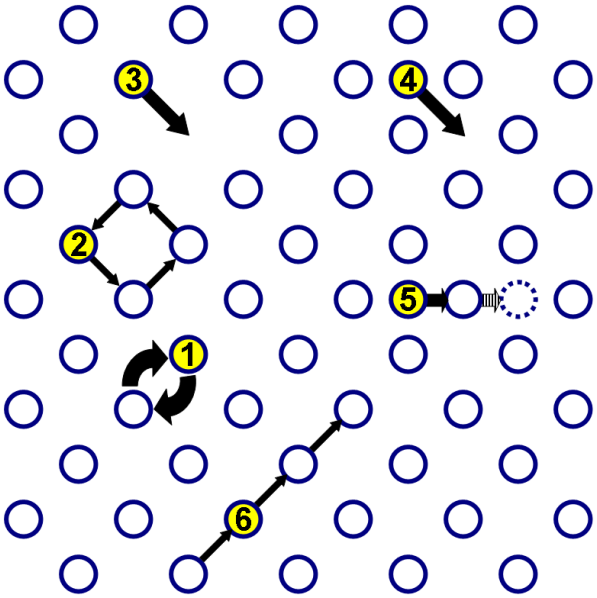


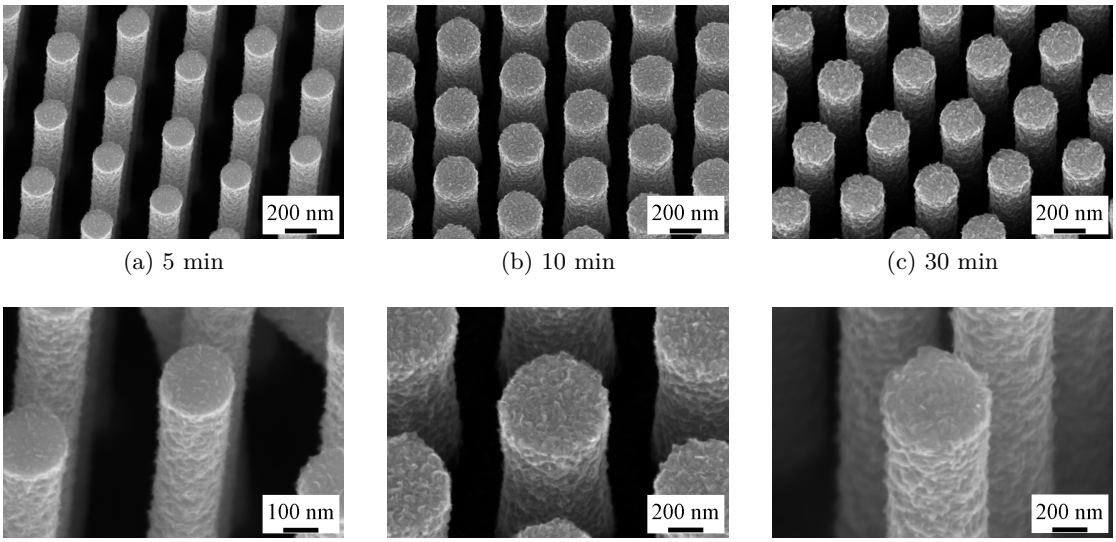
FIGURE 3.29 – Schéma des principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) de type « crowdion ».

3.2.3.4 Utilisation du propane C_3H_8 comme précurseur du carbone

Afin d'explorer la réaction de carburation, il a été choisi d'utiliser un gaz précurseur du carbone plus réactif : le propane C_3H_8. En effet, même si d'un point de vue thermodynamique aucune différence n'est visible entre les réactions de carburation du silicium mettant en jeu soit le gaz CH_4 soit le gaz C_3H_8, d'un point de vue cinétique le propane est plus réactif du fait du plus grand nombre de sous-espèces qui se forme lors de sa décomposition [26].

Les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées afin de s'adapter à ce nouveau gaz : ce dernier n'a été introduit qu'à partir de 1000°C afin de limiter le dépôt de carbone amorphe dû au craquage à haute température du propane, en effet le propane est moins stable thermodynamiquement que le méthane notamment. En revanche, la pression ainsi que la température de palier n'ont pas été modifiées. La figure 3.30 présente une série d'images MEB de nanofils de Si carburés avec du C_3H_8 pour différentes durées de palier : 5 min, 10 min et 30 min. De l'observation de ces micrographies, deux informations ressortent : la rugosité des flancs des nanofils a augmenté suite au procédé de carburation et les nanofils de Si carburés pour des temps longs ont des diamètres plus importants qu'avant carburation. Cette rugosité importante, même pour des temps très courts de carburation s'explique par la faible vitesse de montée en température, au cours de laquelle le propane ne réagit pas suffisamment avec le silicium pour former du SiC mais se dépose sous forme de carbone amorphe à la surface, comme le confirme le spectre Raman proposé sur la figure 3.31.

Étant donné qu'il ne nous est pas possible d'augmenter la vitesse de montée en température, l'utilisation du propane dans notre bâti de carburation et dans le cas de la carburation des nanofils de Si n'est pas approprié. Cependant, cette forte cinétique de la carburation du silicium par le propane est intéressante à utiliser. C'est pourquoi il a été envisagé une collaboration avec le laboratoire des multimatériaux et interfaces (LMI) de l'université Claude Bernard Lyon 1 et plus précisément de l'équipe Épitaxie et Réactivité d'Interfaces. Cette collaboration fait l'objet des deux prochaines parties (3.2.4 et 3.2.5).



(a) 5 min (b) 10 min (c) 30 min

(d) 5 min, zoom (e) 10 min, zoom (f) 30 min, zoom

FIGURE 3.30 – Images MEB de nanofils de Si après carburation sous propane à 1100°C, avec introduction du gaz précurseur à 1000°C, pour différents temps de palier : (a) et (d) 5 min ; (b) et (e) 10 min ; (c) et (f) 30 min.

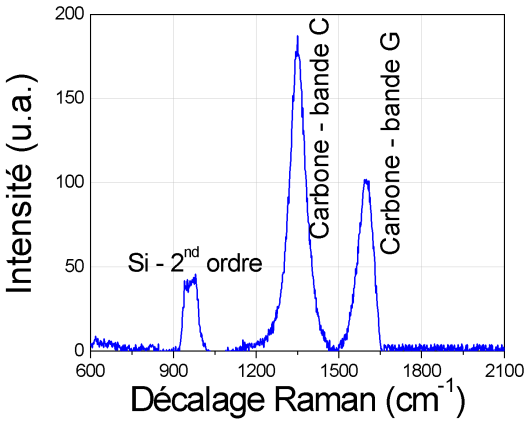


FIGURE 3.31 – Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon de nanofils de Si ayant été carburés à 1100°C sous propane pendant 30 min. Aucun pic de SiC n'est observable, en revanche le carbone amorphe est bien présent.

3.2.4 Lissage et facettage des nanofils

L'équipe Épitaxie et Réactivité d'Interfaces du LMI possède un bâti de croissance dédié haute pureté mis au point spécialement pour l'hétéroépitaxie de carbure de silicium cubique sur silicium. Nous ne décrirons pas entièrement ce bâti ici (pour une description complète, se référer à [7, 24, 27]), mais nous détaillerons les différences majeures qui existent avec le bâti de carburation installé au laboratoire SIMaP :

- La géométrie du bâti du LMI est verticale et le flux de gaz arrive par le haut, sur un porte-échantillon tournant en graphite. Le bâti est équipé d'un sas sous flux d'argon permettant d'éviter l'entrée d'air et de poussières dans la zone de dépôt. La pureté des dépôts obtenus dans ce bâti nous a obligé à n'utiliser que des nanofils de Si gravés, pour éviter toute contamination de l'équipement avec de l'or ;
- Le chauffage s'effectue par induction électromagnétique autour d'un tube en quartz refroidi à sa base par un circuit d'eau. La vitesse typique de montée en température est de $10°C.s^{-1}$;
- La pression de travail est nécessairement la pression atmosphérique. Il est possible d'injecter dans le bâti les gaz suivants : C_3H_8, H_2, SiH_4 et Ar. Concernant la phase de carburation, une dilution de 1 : 1000 du propane dans le dihydrogène est atteignable, avec un débit volumique de H_2 de 16 $L.min^{-1}$.

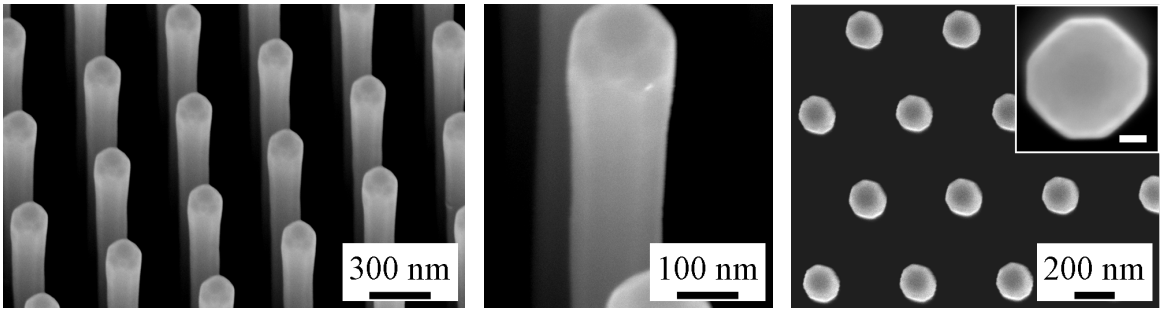
Généralement, une expérience d'hétéroépitaxie de SiC sur Si dans ce bâti est constituée de trois étapes :

1. Montée en température (rampe : $\sim 2°C.s^{-1}$) puis palier de 5 min à 1000°C, sous flux de H_2 afin de désoxyder la surface de silicium ;
2. Descente à 750°C, introduction du C_3H_8, puis carburation du silicium avec un palier à 1150°C pendant 10 min pour former une couche tampon de SiC ;
3. Épitaxie de SiC sur la couche tampon à 1350°C, avec un rapport des gaz C/Si=3,3 afin d'obtenir une couche de SiC de bonne qualité. La vitesse de croissance du SiC étant alors de $1{,}5\ \mu m.h^{-1}$.

Désoxydation des nanofils de Si. Afin de connaître le point de départ des carburations dans ce bâti, une simple montée en température sous gaz vecteur H_2 a été effectuée. Cette expérience correspond à la première étape de désoxydation. La figure 3.32 permet d'observer sur des images MEB la morphologie des nanofils de Si gravés longs après un tel traitement. Deux changements sont visibles par rapport aux nanofils de Si initiaux (cf. figure 2.9) : le lissage des flancs des nanofils ainsi que le facettage de ces derniers tant sur les flancs qu'en leurs sommets, donnant à la section des nanofils une forme octogonale irrégulière (cf. encart de la figure 3.32c).

Ces deux changements s'expliquent par la présence d'un fort flux de H_2 et de la haute température. En effet, à une telle température, les atomes en surface du silicium sont très mobiles et réagissent donc facilement avec le dihydrogène, permettant ainsi un lissage des flancs efficace. La section octogonale observée s'explique quant à elle par la plus grande stabilité de certains plans cristallins dans le réseau du silicium, plans cristallins qui seront identifiés par la suite (cf. figure 3.34).

Carburation des nanofils de Si. Différentes conditions de carburation ont été étudiées afin de trouver le meilleur compromis pour la carburation de nanofils de Si. Une première



(a) (b) (c)

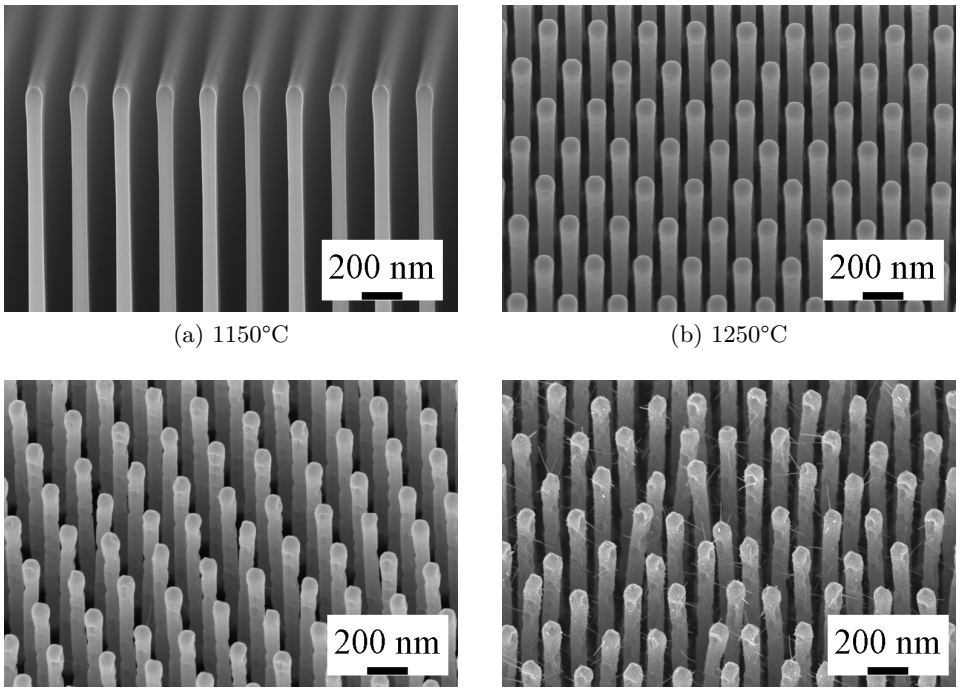
FIGURE 3.32 – Images MEB de nanofils de Si gravés longs ayant subi une désoxydation dans le bâti d'hétéroépitaxie de SiC sur Si du LMI. (a) vue d'ensemble à 25° ; (b) détail du haut d'un nanofil ; (c) vue du dessus des nanofils de Si laissant apparaître la forme octogonale (la barre en encart représente 40 nm).

série de carburation a consisté à modifier la température du palier de carburation, en utilisant les conditions expérimentales suivantes constantes : après l'étape de désoxydation, les échantillons sont refroidis à 750°C, température d'introduction du C_3H_8, puis le palier de carburation de 10 min est atteint avec une rampe de 3,3°C.min^{-1}. Les différentes températures du palier de carburation étudiées sont : 1150°C, 1250°C, 1300°C et 1350°C. La figure 3.33 regroupe une série d'images MEB des nanofils de Si longs ayant subi ce type de carburation. Il est facilement observable que plus la température du palier de carburation augmente, plus les nanofils sont abimés. Cependant, à 1150°C les nanofils sont intacts et ils ont conservé les propriétés morphologiques observées juste après la désoxydation.

Une lame mince de type coupe planaire a été effectuée sur des nanofils de Si carburés à 1150°C à l'aide du FIB/SEM puis observée au MET afin de déterminer s'il y a bien eu carburation. Le résultat de cette caractérisation est présenté sur la figure 3.34. Tout d'abord, on identifie ici aussi la section octogonale du nanofil. Les facettes sont identifiées —grâce aux clichés de diffraction— comme faisant partie des familles de plans {220} et {400}, les plans de type {400} apparaissant comme plus longs que les plans de type {220}. De même que dans les expériences de carburation réalisées sur notre bâti de carburation la couche de SiC formée recouvre la totalité de la surface des nanofils, paraît monocristalline et est épaisse de ∼2 nm.

La présence de SiC a aussi été démontrée par une analyse XPS réalisée sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi la même carburation (cf. figure 3.35). Les trois pics identifiés sur le spectre global comme étant imputables à l'échantillon (cf. figure 3.35a) sont dus aux liaisons faisant intervenir les orbitales 1s du carbone (cf. figure 3.35b), les orbitales 1s de l'oxygène (cf. figure 3.35c) et les orbitales 2p du silicium (cf. figure 3.35d). Après avoir ajusté les trois pics de manière appropriée, il est possible de déterminer les liaisons présentes dans les tout premiers nanomètres [7] de la surface de l'échantillon, comme il est possible de le voir dans le tableau 3.6 : les dix premiers nanomètres de l'échantillon sont constitués en extrême surface d'une contamination carbonée, d'oxyde de Si mais aussi de SiC et de Si. L'analyse en angle, qui consiste à modifier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et donc d'augmenter la profondeur de pénétration de ces derniers, n'a pas permis de déterminer les profondeurs relatives de ces espèces.

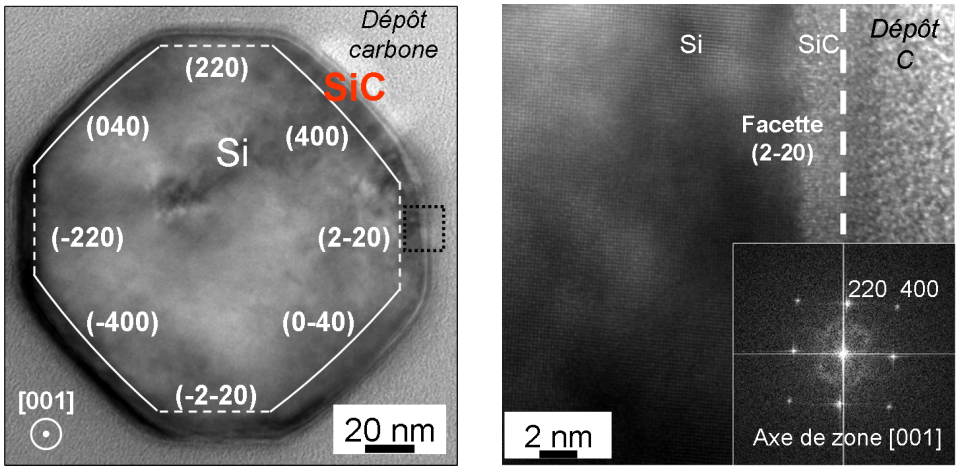
7. L'analyse XPS sonde en moyenne les dix premiers nanomètres de la surface.



(a) 1150°C (b) 1250°C

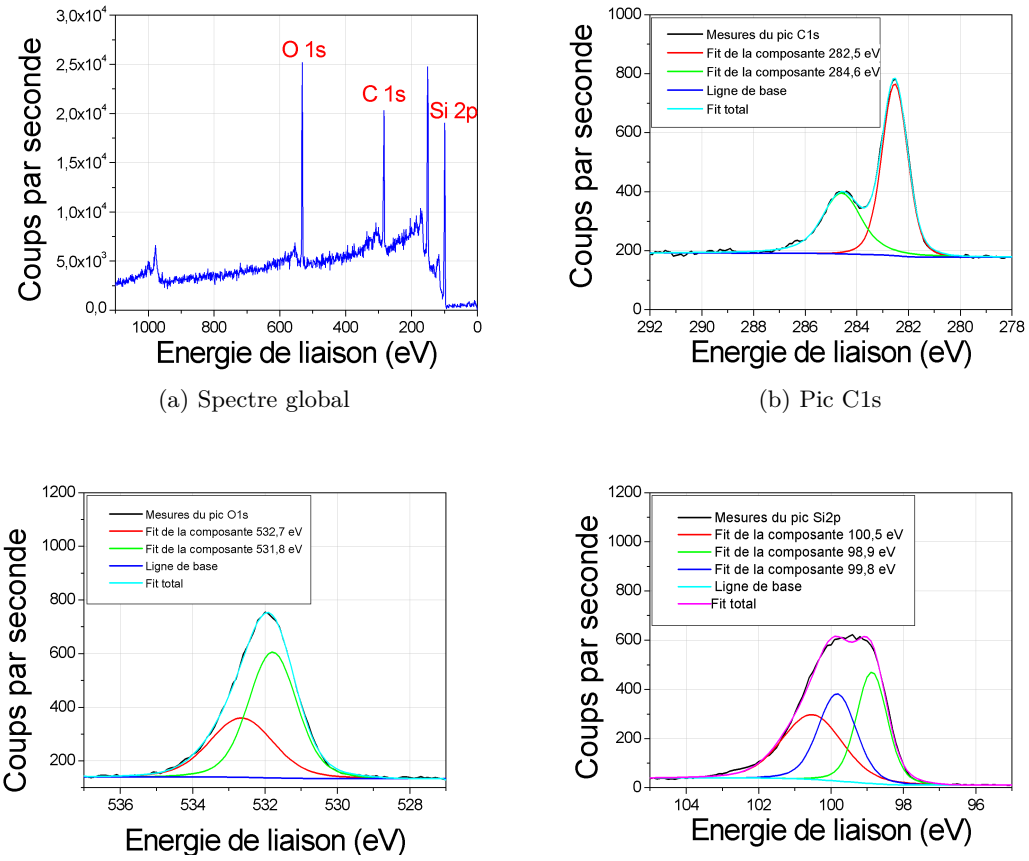
(c) 1300°C (d) 1350°C

FIGURE 3.33 – Images MEB de nanofils de Si après carburation sous propane dans le bâti du LMI, avec introduction du gaz précurseur à 750°C et un palier de 10 min, pour différentes températures de palier : (a) 1150°C ; (b) 1250°C ; (c) 1300°C et (d) 1350°C.



(a) (b)

FIGURE 3.34 – (a) Image MET d'une rondelle de nanofil de Si carburé dans le bâti du LMI à 1150°C pendant 10 min. (b) Image MET haute résolution de la facette $(2\bar{2}0)$ de la rondelle où le cliché de diffraction révèle la présence de SiC monocristallin.



(a) Spectre global (b) Pic C1s

(c) Pic O1s (d) Pic Si2p

FIGURE 3.35 – Spectres XPS réalisés sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation dans le bâti d'épitaxie de SiC sur Si du LMI.

Tableau 3.6 – Valeurs des composantes des trois pics analysés ainsi que les liaisons qui les caractérisent du spectre XPS réalisé sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation dans le bâti d'épitaxie de SiC sur Si du LMI.

Pics	**Énergie de liaison relevée (eV)**	**Identification**
Pic Si 2p	100,52 (réf. à 100,4)	Liaison Si–Ox
	99,83 (réf. à 99,85)	Liaison Si–C
	98,87 (réf. à 98,7)	Liaison Si–Si
Pic C 1s	284,59 (réf. multiples à ∼284,5)	Contamination carbonée
	282,53 (réf. à 282,5)	Liaison C–Si
Pic O 1s	532,65 (réf. à 532,6)	Liaison O_2–Si
	531,79 (réf. multiples à ∼531,8)	Liaison O–C ; contamination carbonée

Ces observations et caractérisations physico-chimiques permettent de dire que de nouveau des nanofils cœur-coquille Si-SiC ont été élaborés. Outre le fait d'avoir pu reproduire notre résultat dans d'autres conditions de carburations, la collaboration avec le LMI a permis de démontrer qu'il était possible de lisser les flancs de nanofils de Si rugueux par un traitement à haute température sous flux de H_2 et que ce lissage sous fort flux révélait un facettage des nanofils faisant apparaître les plans cristallins des familles {220} et {400}. L'idée est alors venue de réaliser une croissance épitaxiale de SiC sur les flancs des nanofils cœur-coquille Si-SiC ainsi élaborés, et cette expérience fait l'objet de la partie suivante (cf. partie 3.2.5).

3.2.5 Reprise d'épitaxie

Les conditions d'épitaxie qui ont été utilisées pour cette expérience sont les suivantes :

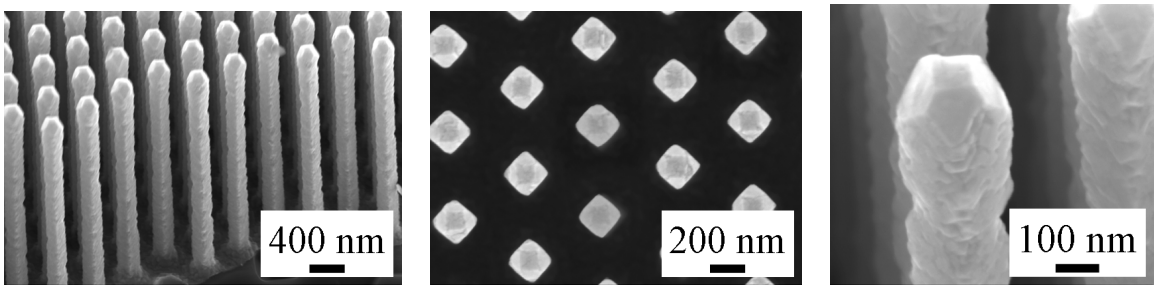
1. Désoxydation des nanofils de Si longs à 1000°C pendant 5 minutes sous flux de H_2 ;
2. Descente à 750°C et introduction du C_3H_8, puis carburation du silicium avec un palier à 1150°C pendant 10 min pour former une couche tampon de SiC (à ce point des nanofils cœur-coquille Si-SiC ont été élaborés) ;
3. Montée à 1300°C pour la croissance épitaxiale de SiC pendant 2 minutes sous flux de C_3H_8 et SiH_4 (rapport C/Si de 3,3).

Les nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une épaisse coquille de SiC qui ont ainsi été élaborés sont présentés à l'aide d'images MEB sur la figure 3.36. Il est possible d'observer tout d'abord que les nanofils cœur-coquille Si-SiC sont devenus plus rugueux du fait du dépôt de SiC. Ce dépôt est d'ailleurs réalisé jusqu'au pied des nanofils, comme le prouve l'image de la figure 3.36a. Un fait intéressant apparaît sur l'image de la figure 3.36b : la section de ces nanofils cœur-coquille Si-SiC est maintenant carrée. Afin de comprendre cette différence par rapport à la section octogonale des nanofils cœur-coquille Si-SiC élaborés au LMI par simple carburation, les nanofils ont été coupés à l'aide du FIB/SEM. La figure 3.37b représente une image MEB en vue de dessus d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC avec reprise d'épitaxie, après coupe FIB. Sur cette image, un contraste apparaît entre la partie centrale en silicium et les bords du nanofil en carbure de silicium. Par analogie avec l'image de la figure 3.34a il a été possible d'identifier les plans cristallins, comme indiqués sur la figure : en effet les plans de type {220} sont plus petits que les plans de type {400} (d'où l'octogone non régulier). Il est donc possible de conclure que la croissance de SiC a été plus rapide dans les directions de type ⟨400⟩ que dans les directions de type ⟨220⟩ ce qui explique la section carrée de ces nanofils. Les épaisseurs moyennes le long de ces deux axes de croissance sont de 60 nm et 10 nm pour les directions de type ⟨400⟩ et ⟨220⟩ respectivement ce qui donne une croissance latérale anisotrope d'un facteur 6. Sur la figure 3.37c, il est possible de voir que la couche de SiC obtenue sur une surface plane de Si(100) est épaisse de 45 à 50 nm et un léger dépôt de carbone a eu lieu à la surface.

Ces résultats se retrouvent dans les analyses XPS [8] qui ont été effectuées sur la surface plane du Si(100) (cf. figure 3.38 et tableau 3.7). De la même manière que précédemment, les liaisons Si–C sont détectées à travers l'ajustement des pics dus aux liaisons faisant intervenir les orbitales 1s du carbone (cf. figure 3.38b), les orbitales 1s de l'azote (cf. figure 3.38c), les orbitales 1s de l'oxygène (cf. figure 3.38d) et les orbitales 2p du silicium (cf. figure 3.38e).

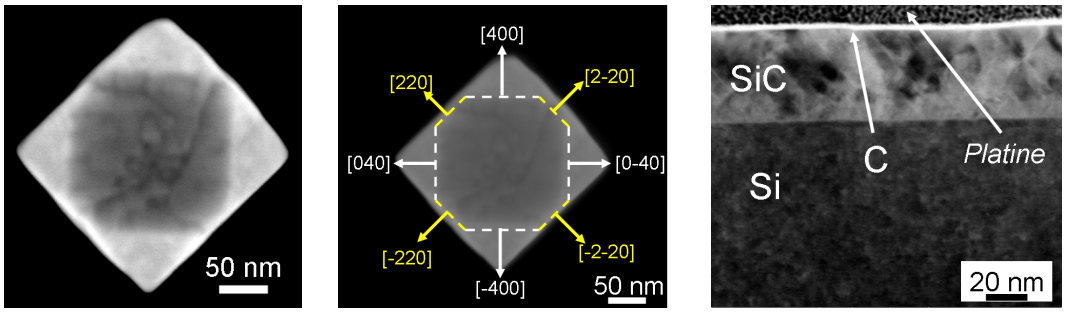
Enfin, une analyse par diffraction des rayons X en θ–2θ sur les plans cristallins de l'échantillon de Si(100) ayant subi cette expérience de reprise d'épitaxie a permis de confirmer la

8. Notons que le pic dû aux orbitales 1s de l'azote n'est pas présenté ici car il est la conséquence d'une pollution en surface commune d'une couche carbonée.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.36 – Images MEB de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse de SiC, après carburation sous propane dans le bâti du LMI, puis reprise d'épitaxie de SiC.

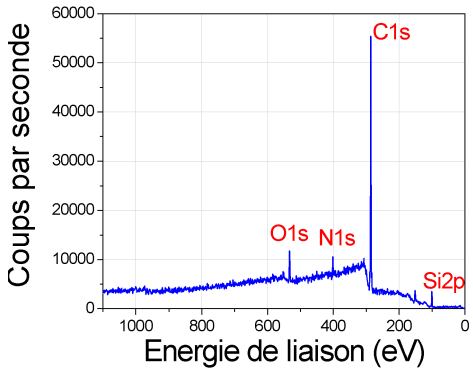


(a) (b) (c)

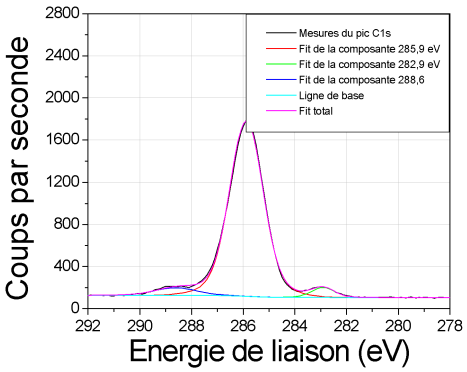
FIGURE 3.37 – (a) Image MEB d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC ayant subi une reprise d'épitaxie et après découpe à l'aide du FIB/SEM où le contraste entre le cœur en Si et la coquille en SiC est bien visible. (b) Image MEB du nanofil cœur-coquille Si-SiC ayant subi une reprise d'épitaxie sur lequel les plans ont été identifiés. (c) Image STEM de la couche de SiC déposée par épitaxie sur une surface plane de Si(100) ayant subi le même traitement que les nanofils.

Tableau 3.7 – Valeurs des composantes des trois pics analysés ainsi que les liaisons qui les caractérisent du spectre XPS réalisé sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation suivi d'une reprise d'épitaxie dans le bâti du LMI.

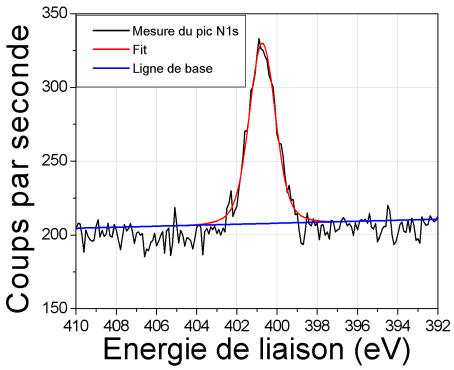
Pics	**Énergie de liaison relevée (eV)**	**Identification**
Pic Si 2p (réf. à 100,8)	100,65	Liaison Si–C
Pic C 1s	288,62	Contamination
	285,88	Contamination
	282,90	Liaison C–Si
Pic O 1s	533,38	Liaison O_2–Si
	532,24	Liaison O–Si ; Liaison O_2–Si
Pic N 1s	400,74	Contamination d'extrême surface



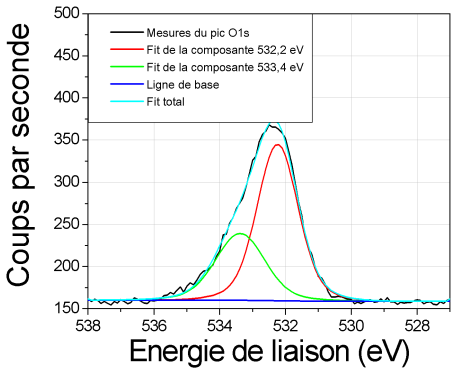
(a) Spectre global



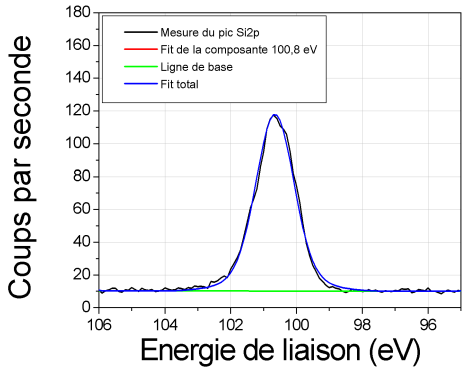
(b) Pic C1s



(c) Pic N1s



(d) Pic O1s



(e) Pic Si2p

FIGURE 3.38 – Spectres XPS réalisés sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation suivie d'une reprise d'épitaxie dans le bâti du LMI.

présence de carbure de silicium de polytype cubique, comme on peut le voir sur la figure 3.39.

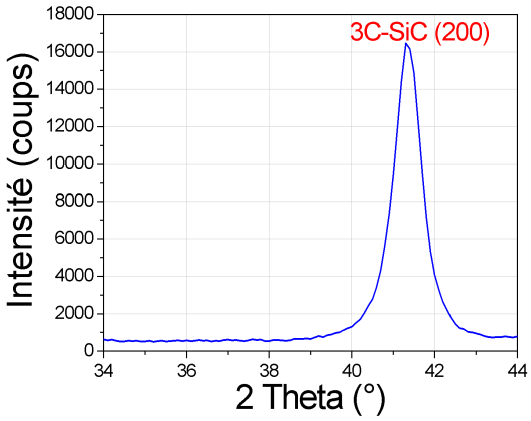


FIGURE 3.39 – Diffractogramme autour de la valeur de l'angle de diffraction des plans {200} du 3C–SiC dans le cas d'une couche polycristalline de 50 nm d'épaisseur, obtenue par carburation d'un échantillon plan de Si(100) suivie d'une épitaxie de SiC. Rayonnement X incident issu de la raie K_α du cuivre (1,54056 Å).

3.2.6 Comparaison avec la littérature

Les nanofils cœur-coquille Si-SiC que nous avons élaborés sont des nano-objets qui ont fait l'objet de peu de publications scientifiques par d'autres équipes, cependant, nous montrerons tout d'abord que seuls deux équipes ont obtenu de tels nano-objets et que la qualité morphologique et structurale des nano-objets issus de nos travaux leur est supérieure.

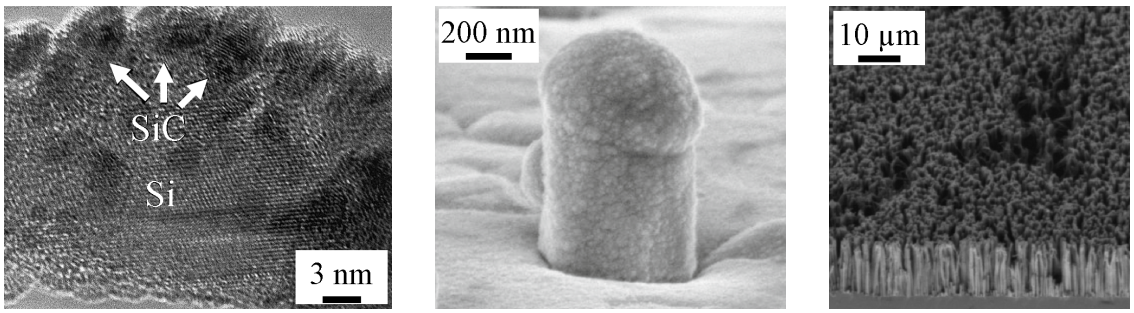
Seuls trois équipes ont démontré l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC, leurs travaux étant très différents :

- L'équipe de X.T. Zhou *et al.* ont obtenu des nanofils cœur-coquille Si-SiC par dépôt assisté par faisceau ionique sur des échantillons de nanofils de Si élaborés par mécanisme VS [28] ;
- A.R. Beaber *et al.* ont quant à eux élaboré des nanofils cœur-coquille Si-SiC par dépôt de particules de SiC assisté par un plasma hypersonique sur des nanofils de Si obtenus par mécanisme VLS [29] ;
- Enfin J.P. Alper *et al.* ont synthétisé des nanofils cœur-coquille Si-SiC en deux étapes : tout d'abord les nanofils de Si sont obtenus par gravure chimique d'un substrat de Si(100) puis un dépôt chimique en phase vapeur utilisant du 1,3-disilabutane comme gaz précurseur du SiC est réalisé sur les nanofils de Si [30].

La figure 3.40 regroupe des images MEB ou MET des différents nanofils cœur-coquille Si-SiC élaborés par ces trois groupes :

- Les travaux de X.T. Zhou *et al.* mènent à des nanofils cœur-coquille Si-SiC de piètre qualité : en effet les nanofils de Si utilisés sont de mauvaise qualité du fait même de la technique de croissance utilisée, mais le dépôt de SiC assisté par faisceau ionique détériore forcément encore plus la qualité cristalline et il apparaît que la couche de SiC n'est pas conforme et est formée de grains de SiC (cf. figure 3.40a) ;
- La figure 3.40b présente un nanofil cœur-coquille Si-SiC obtenu par A.R. Beaber *et al.*. Le dépôt granuleux du SiC est facilement observable et suggère une qualité cristalline médiocre ;

– Dans le cas de travaux de J.P. Alper *et al.*, aucune caractérisation physico-chimique n'est présentée, mais du fait même de la nature des nanofils de Si utilisés, le dépôt du SiC ne peut pas être conforme.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.40 – (a) Image MET d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré par X.T. Zhou *et al.*. (b) Image MEB d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC obtenu par A.R. Beaber *et al.*. (c) Image MEB d'un réseau de nanofils cœur-coquille Si-SiC obtenus par J.P. Alper *et al.*. D'après [28–30].

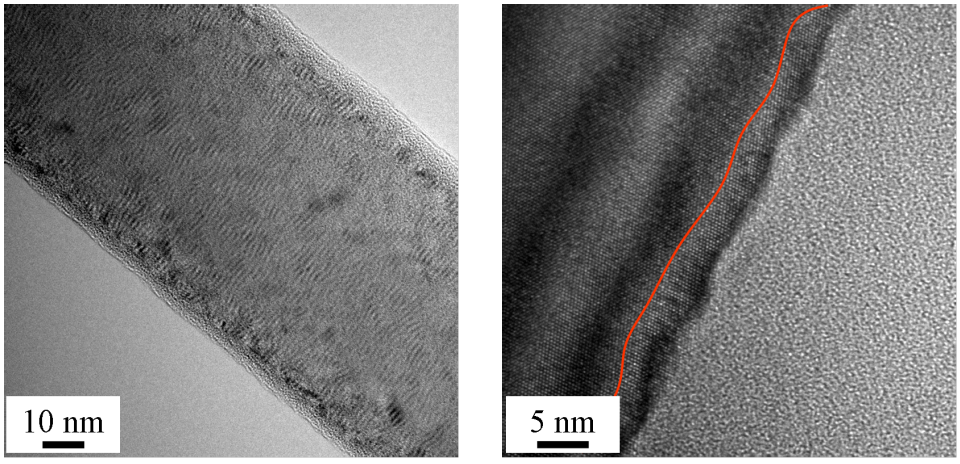
Nous voyons bien que les travaux que nous avons menés se classent au-dessus de ceux relevés dans la littérature et cela sur plusieurs points :

– Tout d'abord la qualité cristalline du 3C–SiC qui forme la coquille des nano-objets est largement supérieure, puisque monocristalline ;
– La conformité de la couche de SiC est elle aussi meilleure dans notre cas, ce qui permet d'envisager un rôle protecteur pour cette coquille ;
– Le fait d'utiliser des nanofils de Si gravés nous offre une bien meilleure maîtrise des dimensions et du positionnement des nanofils cœur-coquille Si-SiC que dans les travaux précédents.

3.2.7 Conclusion sur l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC

Dans cette première partie de résultats expérimentaux, nous avons démontré la faisabilité de l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC par carburation de nanofils de Si. Les paramètres principaux pouvant agir sur la carburation ont été étudiés et il a été possible d'attribuer au phénomène d'exodiffusion des atomes de Si à travers SiC la limitation de la carburation du Si, dans nos conditions expérimentales. Un coefficient de diffusion apparent du Si à travers SiC a ainsi été déduit et est en accord avec la littérature sur couche plane. Nous avons aussi montré que la technique de carburation est transposable dans d'autres conditions expérimentales grâce à une collaboration avec le LMI et qu'il était possible, outre le fait de lisser et facetter les nanofils de Si à haute température sous flux de H_2, de réaliser une reprise d'épitaxie directement sur les nanofils cœur-coquille Si-SiC [31].

Pour des raisons de clarté, nous n'avons présenté que les résultats obtenus sur des nanofils de Si gravés, cependant le procédé d'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC est tout à fait transposable sur des nanofils de Si obtenus par mécanisme VLS, comme il est possible de l'observer sur la figure 3.41 où deux images MET d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC issu d'un nanofil de Si VLS sont présentées.



(a) (b)

FIGURE 3.41 – (a) Image MET d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré à partir d'un nanofil de Si obtenu par VLS. (b) Image MET haute résolution de la coquille de SiC d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré à partir d'un nanofil de Si obtenu par VLS.

3.3 Élaboration de nanotubes de SiC par variation de la pression

Nous exposerons dans cette partie les expériences et les caractérisations qui ont permis de conclure qu'il était possible d'élaborer des nanotubes de SiC par carburation de nanofils de Si. Cette hypothèse est fondée sur le phénomène d'exodiffusion des atomes de Si à travers SiC lors de la carburation. En effet, s'il est possible d'augmenter cette exodiffusion des atomes de Si et aux vues des faibles dimensions d'un nanofil, l'idée de vider entièrement les nanofils de Si est envisageable. À partir de cette idée, deux problèmes se posent :

1. Sur quel paramètre jouer pour pouvoir augmenter cette exodiffusion. C'est la pression totale lors de la carburation qui a été utilisée, du fait du principe de Le Châtelier, le déplacement d'équilibre se fera aux dépens de la phase solide (ici le silicium) par rapport à la phase gazeuse si la pression totale du système est diminuée ;

2. L'exodiffusion étant le paramètre limitant à pression atmosphérique, va-t-il le rester si l'on change les conditions de carburation ? Nous verrons que même à plus basse pression la carburation des nanofils de Si en nanotubes de SiC est gouvernée par l'exodiffusion de Si à travers SiC.

Les nanotubes de SiC ont l'intérêt d'arborer un rapport surface sur volume encore plus important que dans le cas de nanofils, et de ce fait les domaines d'applications possibles de tels nano-objets tournent autour de cette surface importante couplée aux qualités intrinsèques du SiC. Ainsi les nano-capteurs et les nano-actuateurs travaillant en milieu hostile sont des pistes sérieuses d'applications pour les nanotubes de SiC.

3.3.1 Caractéristiques expérimentales

Afin de comprendre comment le contrôle de la pression totale dans le bâti de carburation a été utilisé pour élaborer des nanotubes de SiC, nous commencerons par présenter les conditions expérimentales. Ces dernières sont regroupées sur la figure 3.42. La grande différence avec les expériences menant à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC réside dans la modification de la pression totale au cours de la carburation. Trois zones, correspondant aux trois phases du chemin thermique que l'on fait subir aux échantillons, sont définies par leurs pressions totales :

- La montée en température jusqu'au palier de carburation s'effectue à une pression totale P_1 ;
- Le palier de carburation s'effectue à la pression totale notée P_2 ;
- La descente naturelle en température est réalisée sous une pression totale appelée P_3.

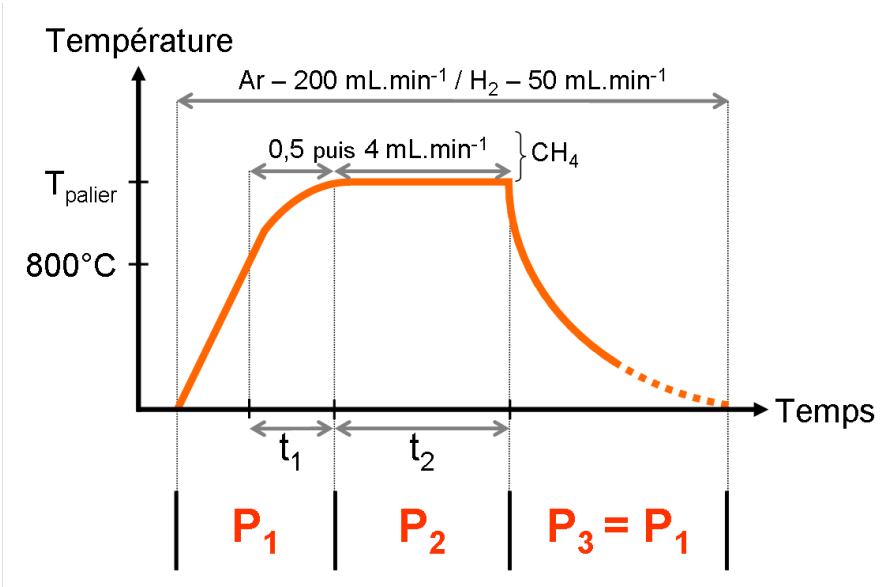


FIGURE 3.42 – Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir des nanotubes de SiC. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés, ainsi que les appellations pour les durées t_1 et t_2 et les pressions totales P_1, P_2 et P_3.

Le choix de distinguer ces trois pressions pour élaborer des nanotubes de SiC par carburation de nanofils de Si en augmentant l'exodiffusion se justifie de la manière suivante :

1. Lors de la montée en température il faut protéger les nanofils de Si de toute sublimation ou oxydation, comme nous avons pu le montrer lors des expériences préliminaires. C'est pourquoi la pression P_1 sera fixée à un seuil haut. L'introduction du gaz précurseur CH_4 à partir de 800°C permettra aussi de prévenir l'attaque du silicium à haute température en formant une très fine couche de SiC à la surface des nanofils (cf. section 3.2.3.2 où cette épaisseur a été estimée à 1,9 nm) ;
2. Juste avant le palier, nous pouvons considérer que des nanofils cœur-coquille Si-SiC ont été élaborés. Il s'agit maintenant d'augmenter l'exodiffusion afin de faire partir le silicium se trouvant dans le cœur du nanofil. Pour cela la pression sera diminuée afin d'appliquer le principe de Le Châtelier, c'est pourquoi la valeur de P_2 est faible ;
3. Enfin, lors de la descente en température, les nanotubes de SiC sont déjà élaborés et il n'est pas nécessaire de risquer toute sublimation du SiC du fait d'une faible pression, donc P_3 sera mise à un seuil élevé. Il a été choisi de toujours appliquer la même pression au cours de la montée en température et lors de la descente, de ce fait $P_3 = P_1$.

Bien que sur le papier l'idée d'utiliser la pression totale pour contrôler l'exodiffusion des atomes de Si à travers SiC pour former des nanotubes de SiC soit simple à comprendre, d'un point de vue expérimental sa mise en œuvre nécessite de prendre un temps de réflexion. En effet, ajouter un paramètre supplémentaire risque de complexifier énormément un système où déjà de nombreux paramètres agissent. Pour remédier à ce problème et surtout pour avoir une meilleure conscience de l'impact de la pression totale sur le système, la durée du temps de palier a été fixée à 15 min. De même nous avons choisi de laisser la température du palier de carburation à 1100°C et les débits de gaz intacts. De ce fait seuls deux paramètres ont été modifié : P_1 et P_2 (P_3 étant égale à P_1). Une fois ces expériences de carburations réalisées, les échantillons ont été caractérisés par MEB, FIB/SEM ainsi que MET et spectroscopie Raman.

3.3.2 Résultats et commentaires

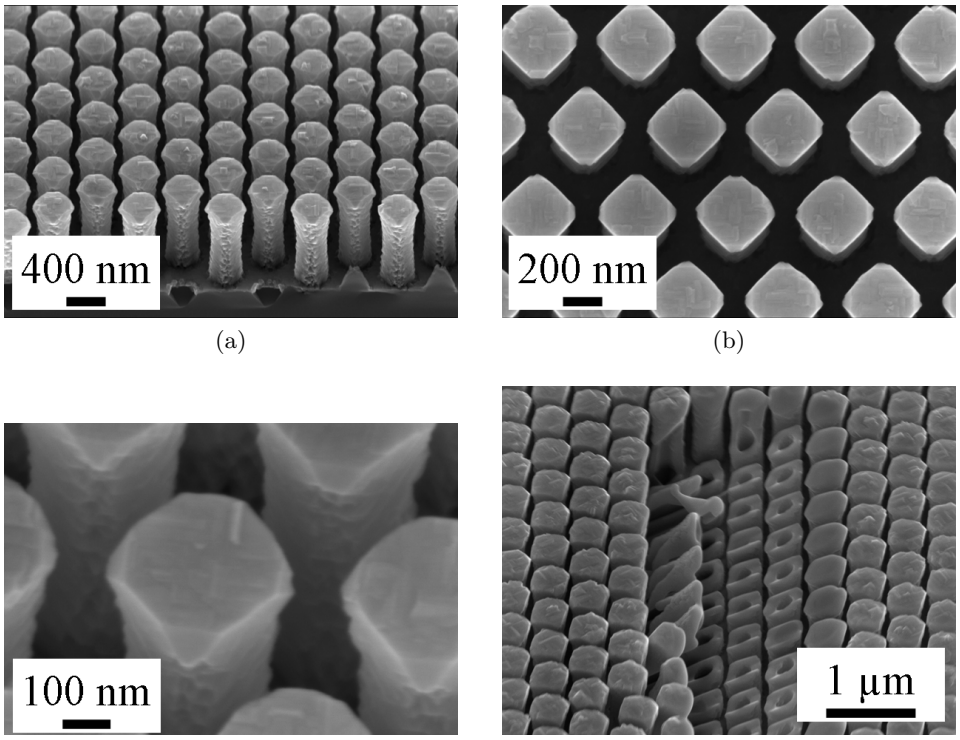
3.3.2.1 Optimum du jeu de paramètres [P_1 ; P_2]

Sur nanofils de Si gravés courts. Nous allons maintenant présenter le cas où la pression de montée et de descente P_1 est fixée à 4×10^4 Pa et la pression au palier P_2 est descendue jusqu'à $3,5 \times 10^2$ Pa, la pression minimale imposée par le système de pompage. Ce jeu particulier de paramètres correspond au cas où les résultats ont été les meilleurs si l'on utilise comme nanofils de Si de départ des nanofils gravés et courts (hauteur de 1 µm).

La figure 3.43 reporte quatre images MEB des nanotubes de SiC élaborés selon les conditions expérimentales précédemment évoquées. Il est possible d'observer tout d'abord que les nanotubes arborent une section carrée (cf. figures 3.43a et 3.43b) et ont un diamètre plus important que les nanofils de Si initiaux : 270 nm de diamètre pour les nanofils de Si initiaux contre 310 nm de côté pour les nanotubes de SiC. De plus la morphologie de surface arbore un aspect cristallin avec l'apparition de facettes en relief. Cependant, à première vue rien ne permet de conclure sur la morphologie tubulaire de ces nano-objets. c'est pourquoi une image MEB de nanotubes de SiC après une découpe réalisée à l'aide du FIB, a été effectuée pour permettre de découvrir la structure tubulaire des nano-objets (figure 3.43d). Nous sommes donc bien en présence de nanotubes.

La confirmation de la présence de SiC sur l'échantillon a été possible par spectrométrie Raman. La figure 3.44 représente les spectres superposés d'un échantillon de Si(100) et de l'échantillon de nanotubes réalisés dans les conditions optimales d'élaboration de nanotubes de SiC par carburation. Il est possible d'observer une bande entre 940 et 990 cm^{-1} correspondant au second ordre du mode TO du silicium. Cette bande cache totalement le mode LO du 3C–SiC, normalement à 972 cm^{-1}. En effet, tout l'échantillon n'a pas été carburé en profondeur et loin de la surface, du silicium est encore présent. En revanche on observe très clairement un pic à 795 cm^{-1} sur le spectre rouge, alors qu'il est absent sur le spectre du Si. Ce pic est attribué au mode TO du 3C–SiC et possède une largeur à mi-hauteur de 30 cm^{-1}. Si l'on se réfère aux équations empiriques 2.1 —présentées dans le chapitre 2, partie 2.3.1— permettant de calculer les contraintes dans le 3C–SiC à partir du décalage du pic TO, il apparaît que le 3C–SiC qui a été élaboré ici est très légèrement contraint de 0,04 %, cette valeur positive correspondant à un cas en tension (cf. équation 3.17).

$$\left(\frac{\Delta a}{a_{3C}}\right) = \frac{796,5 - \omega(TO)}{3734} = 0,04\,\% \tag{3.17}$$



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 3.43 – Images MEB de nanotubes de SiC courts obtenus dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2. (a) Vue à 25°. (b) Vue du dessus des nanotubes de SiC montrant la section carrée des nanotubes. (c) Zoom à 25° sur le sommet d'un nanotube. d) Après gravure ionique à l'aide du FIB/SEM, la structure tubulaire est bien visible.

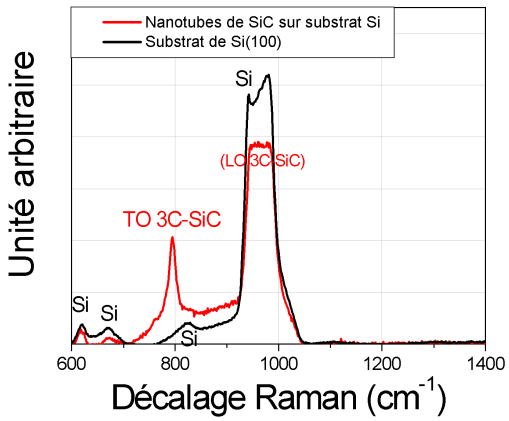


FIGURE 3.44 – Graphique représentant la superposition de deux spectres Raman : en rouge le spectre correspondant à un échantillon de nanotubes de SiC sur un substrat de Si, et en noir le spectre correspondant à un échantillon de Si(100). Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW.

La valeur de la largeur à mi-hauteur est plus complexe à interpréter. En effet, il n'existe pas de loi empirique permettant de remonter à un taux de défauts cristallins par exemple. Cependant, nous pouvons nous référer au cas d'un monocristal de 3C–SiC d'excellente qualité cristalline dont le spectre Raman a été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales. Ce spectre est présenté sur la figure 3.45. Le pic TO du monocristal 3C-SiC contenant une densité de fautes d'empilements de l'ordre de 10^4 cm^{-1} arbore une largeur à mi-hauteur de 4 cm^{-1} [32], il est donc possible de conclure que notre échantillon de nanotubes de SiC contient des défauts cristallins de type fautes d'empilements.

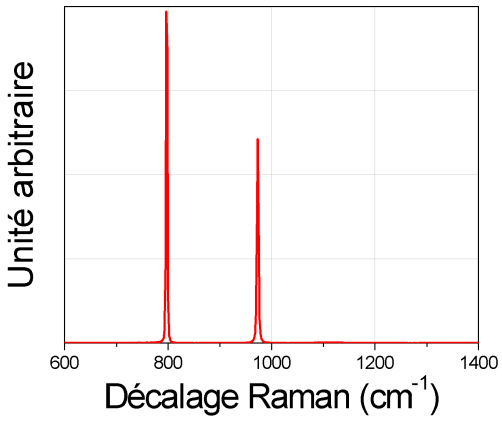


FIGURE 3.45 – Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon monocristallin et non-contraint de 3C–SiC de plusieurs centaines de μm, élaboré au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP). Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW.

Pour réaliser de manière plus poussée la caractérisation physico-chimique de ces nanotubes de SiC, une lame mince de type coupe transversale a été réalisée puis étudiée au MET. Les résultats de cette caractérisation sont présentés sur la figure 3.46. Tout d'abord, la figure 3.46a représente une image MEB de la lame en cours d'amincissement, où il est possible d'observer la structure tubulaire ainsi que la densité des parois d'un nanotube de SiC coupé en son milieu (en pointillés). Une fois amincie, la lame laisse entrevoir la qualité cristalline du SiC du nanotube, comme il est possible de l'observer sur les images des figures 3.46b et 3.46c. L'image MET haute résolution du coin du nanotube atteste de l'excellente qualité cristalline obtenue (cf. figure 3.46d). En haute résolution, il est aussi possible d'effectuer une transformée de Fourier de l'image et d'identifier ainsi que les nanotubes de 3C–SiC sont facettés par des plans de types {200}. Afin de rendre ce facettage plus clair, une image MEB d'un nanotube de SiC est présentée avec un schéma montrant les plans sus-nommés sur la figure 3.47.

Nous sommes donc en présence de nanotubes de SiC de bonne qualité cristalline, dont les dimensions sont les suivantes : diamètre moyen 310 nm, hauteur 1 µm, épaisseur des parois de SiC de 40 à 70 nm selon la hauteur et enfin ∼100 nm d'épaisseur de SiC sur le dessus du nanotube. Connaissant ces dimensions, il est intéressant de réaliser le calcul du rapport entre le nombre d'atomes de Si dans le nanofil de Si initial et le nombre d'atomes de Si dans le nanotube de SiC final. Afin de faciliter ce calcul, nous considérerons que les nanofils de Si et les nanotubes de SiC sont idéaux, c'est-à-dire parfaitement cylindrique. Partant d'un nanofil de Si de diamètre $d_{Si} = 300$ nm et de hauteur $h_{Si} = 1$ µm, et connaissant la masse volumique du silicium $\rho_{Si} = 2330$ kg.m^{-3} ainsi que la masse molaire du silicium $M_{Si} = 28,0855$ g.mol^{-1}, il est possible de calculer le nombre d'atomes de Si, que l'on notera N_{Si} dans un nanofil de

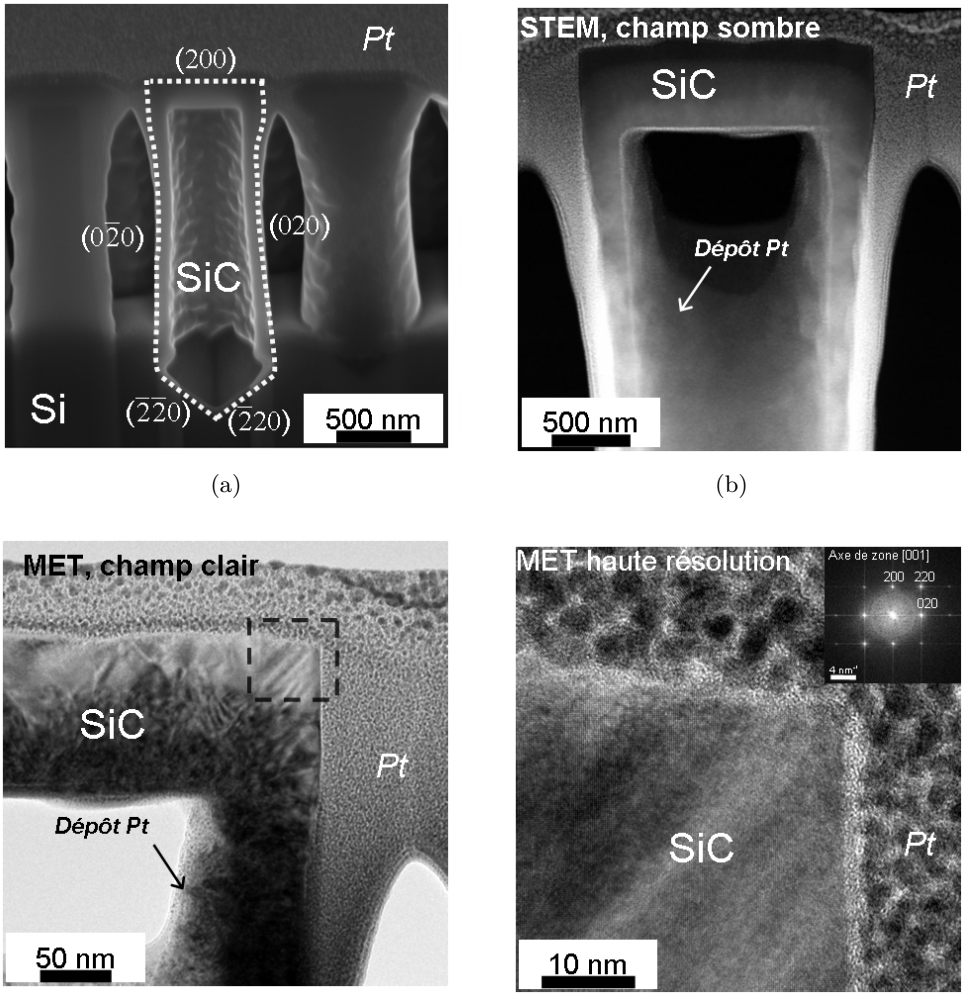


FIGURE 3.46 – (a) Image MEB de lame en cours d'amincissement où un nanotube de SiC est observable. (b) Images STEM en champ sombre d'un nanotube de SiC. (c) Image MET en champ clair de l'angle supérieur droit d'un nanotube de SiC où est indiqué la zone dans laquelle une image MET en haute résolution a été faite. (d) Image MET haute résolution et sa transformée de Fourier permettant de révéler la bonne cristallinité du 3C–SiC élaboré dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2 ; cette image est proposée élargie en annexe C.1.

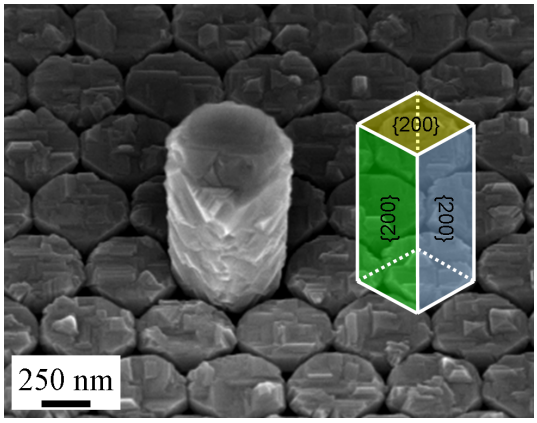


FIGURE 3.47 – Image MEB d'un nanotube de SiC avec un schéma explicitant les facettes de type {200} relevées par la caractérisation MET.

Si (cf. équation3.18, où N_a représente le nombre d'Avogadro.

$$N_{Si} = N_a \times \frac{\rho_{Si} \times \pi \times h_{Si} \times (d_{Si})^2}{4M_{Si}} \approx 3,8 \times 10^9 \text{ atomes} \tag{3.18}$$

De même il est possible de calculer le nombre d'atomes de Si et de C, noté N_{Si+C} présents dans un nanotube de SiC dont les caractéristiques sont les suivantes : diamètre intérieur $d_{int} = 245$ nm, diamètre extérieur $d_{ext} = 357$ nm, hauteur $h_{SiC} = 1$ µm, connaissant la masse volumique du SiC $\rho_{SiC} = 3210$ kg.m^{-3} ainsi que la masse molaire du carbone $M_C = 12,0107$ g.mol^{-1} (cf. équation 3.19).

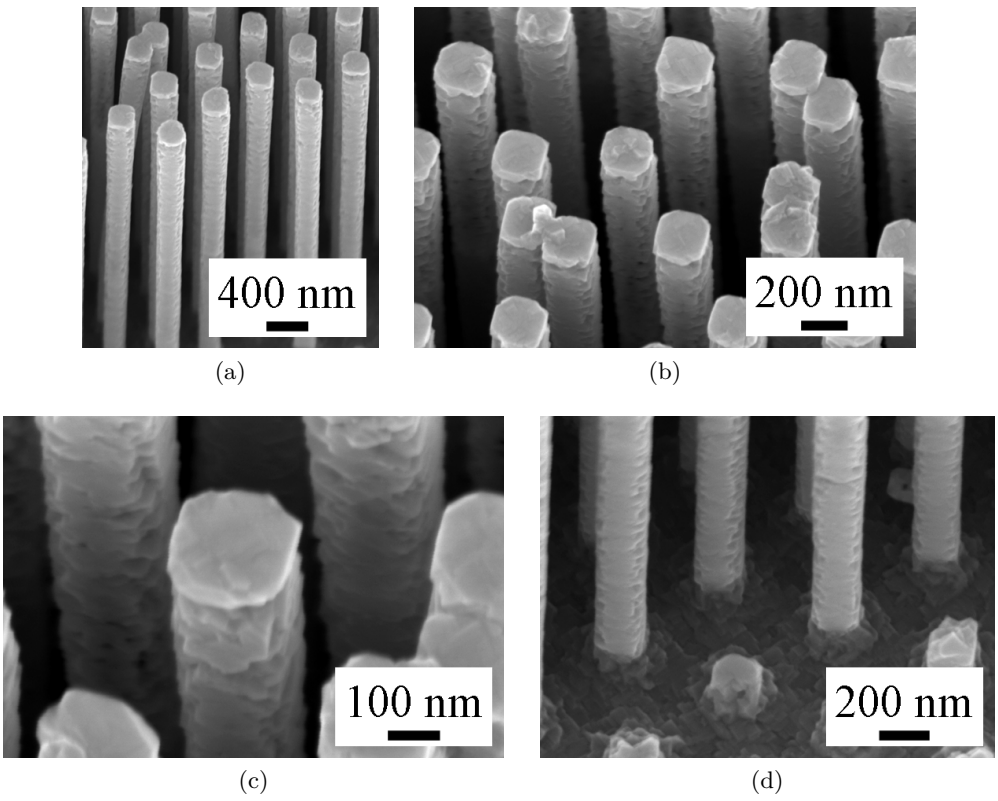
$$N_{Si+C} = N_a \times \frac{\rho_{SiC} \times \pi \times h_{SiC} \times \left((d_{Si})^2 - (d_{int})^2\right)}{4\left(M_{Si} + M_C\right)} \approx 2,7 \times 10^9 \text{ atomes de Si et de C} \tag{3.19}$$

Du fait de la stœchiométrie du SiC, on peut considérer que seulement $1,3 \times 10^9$ atomes de Si sont présents dans un nanotube de SiC. De ce fait, seul 36 % des atomes de Si du nanofil de Si initial sont présents dans le nanotubes de SiC. Bien que ce calcul ne soit pas très précis, il permet de rendre compte de la forte perte de matière qui a lieu lors de la carburation accompagnée du changement de pression. L'hypothèse la plus plausible est que les atomes de Si perdus soient passés en phase gazeuse.

Sur nanofils de Si gravés longs. Sur des nanofils de Si plus longs (hauteur de 5 µm), les paramètres de pressions optimaux pour l'élaboration de nanotubes de SiC sont légèrement différents, du fait de la plus grande quantité de silicium à faire exodiffuser, mais aussi du fait de la nécessité pour la phase gazeuse de se renouveler au pied des nano-objets. Les paramètres optimaux de pressions sont les suivants : la pression de montée et de descente P_1 est fixée à 8×10^4 Pa et la pression au palier P_2 est descendue jusqu'à $3,5 \times 10^2$ Pa, la pression minimale imposée par le système de pompage.

En utilisant ce jeu de paramètres, les nanotubes de SiC obtenus ont une morphologie observable sur la figure 3.48. Comme précédemment, il n'est pas possible de conclure sur la morphologie interne de ces nano-objets puisque jusqu'au pied de ces derniers (cf. figure 3.48d) les parois sont pleines. Nous noterons par ailleurs que le haut de ces nanotubes de SiC est différent de ceux préalablement présentés, mais cela vient des nanofils de Si initiaux qui

présentaient un défaut —une collerette— en leur sommet (cf. « Nanofils de Si longs obtenus par gravure assistée par plasma (2) » dans le tableau 2.1).



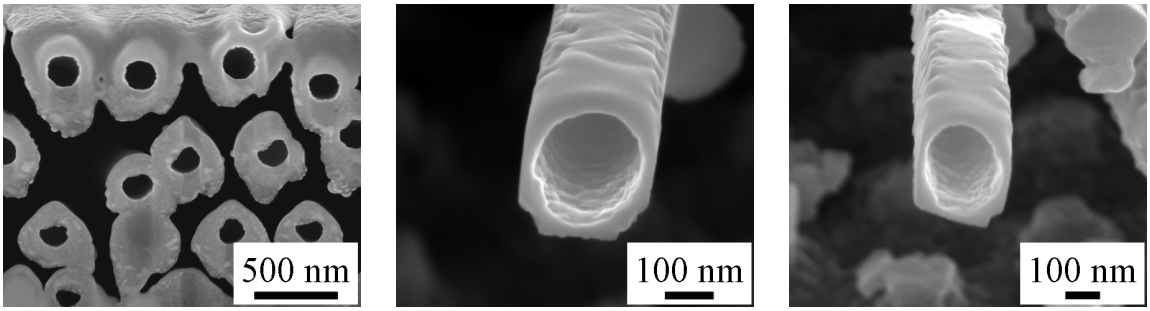
(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3.48 – Images MEB de nanotubes de SiC longs obtenus dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2. (a) et (b) Vue générale à 25°. (c) Zoom sur le haut des nanotubes de SiC. (d) Zoom sur le bas de plusieurs nanotubes de SiC.

Une fois la gravure par faisceau ionique dans le FIB/SEM réalisée, ces nano-objets révèlent leur structure tubulaire, comme il est possible de l'observer sur la figure 3.49 : que ce soit en haut (cf. figure 3.49b) ou en bas (cf. figure 3.49c), la structure tubulaire est parfaitement identifiable et les parois sont toujours bien denses, avec une épaisseur moyenne de ∼40 nm. En revanche, l'image MEB présentée figure 3.49a montre un détail aperçu sur la figure 3.43d : certains nanofils de Si n'ont pas été transformés en nanotubes. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

La caractérisation par spectroscopie Raman a permis de vérifier la présence de 3C–SiC. La figure 3.50 présente le spectre Raman réalisé sur des nanotubes longs, où le pic TO du 3C–SiC est identifiable.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.49 – Images MEB de nanotubes de SiC longs, après une découpe FIB. Ces nanotubes ont été obtenus dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2. (a) Image en vue du dessus de plusieurs nanotubes de SiC longs. Le redépôt dû à la gravure ionique est important. (b) Image MEB du haut d'un nanotube de SiC après découpe au FIB. (c) Image MEB du bas du même nanotube de SiC, après découpe FIB. La structure tubulaire est donc présente sur toute la longueur.

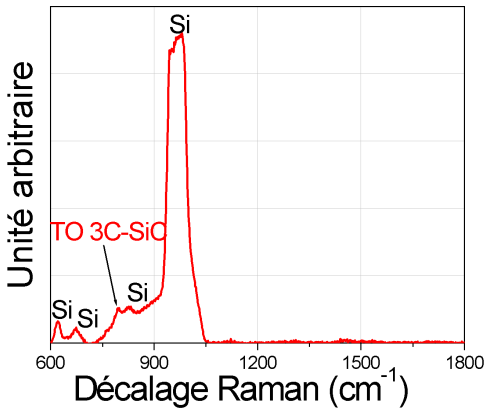


FIGURE 3.50 – Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon de nanotubes longs de SiC sur un substrat de Si. Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW.

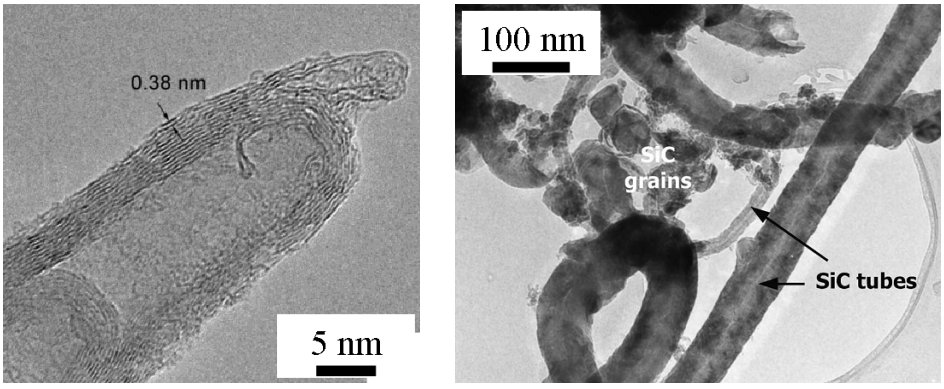
3.3.2.2 Comparaison avec la littérature

Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des nanotubes de SiC de bonne qualité cristalline et de longueur variable. Si l'on se réfère à la littérature, très peu d'équipes ont été en mesure d'obtenir de telles nanostructures et nous allons maintenant comparer nos résultats avec ces travaux, sachant que la majeure partie de ces derniers sont basés sur la siliciuration de nanotubes de carbone.

- X.H. Sun *et al.* ont réussi à synthétiser des nanotubes de SiC par une réaction de dismutation d'une poudre de SiO avec des nanotubes de C (cf. figure 3.51a). D'un point de vue morphologique, les nanotubes de SiC obtenus sont bons, cependant, la qualité cristalline était difficilement discutable du fait de la détérioration des nanostructures sous le faisceau électronique [33] ;
- J.M. Nhut *et al.* ont fait réagir des nanotubes de carbone multifeuillets avec une phase gazeuse riche en Si pour obtenir des nanotubes de SiC. Comme il est possible de le voir sur la figure 3.51b, les nanotubes de SiC ainsi élaborés ont une morphologie qui dépend entièrement de la morphologie des nanotubes de C utilisés comme base. [34] ;
- T. Taguchi *et al.* ont obtenu des nanotubes de SiC par la siliciuration de nanotubes de C sous une atmosphère riche en Si. Bien que la stœchiométrie du SiC soit respectée, la qualité cristalline du SiC ainsi formé est médiocre et seule une petite partie des nanotubes de C initiaux a été transformée en nanotubes de SiC (cf. figure 3.51c). De même les nanotubes de SiC sont polycristallins et en partie amorphes [35] ;
- Les travaux de L.Z. Pei *et al.* sont les plus récents. Par réaction hydrothermique de poudres de SiC et de SiO_2 dans une enceinte fermée et portée à une pression de 8 MPa et à une température de 470°C, des nanotubes de SiC sont élaborés spontanément (cf. figure 3.51d). Les nanotubes de SiC ainsi élaborés sont de bonne qualité cristalline, en revanche les dimensions de ces derniers sont limitées par les nanotubes de C.

De cette exposition des résultats d'élaboration de nanotubes de SiC issus de la littérature, nous voyons que ceux élaborés par le procédé de carburation que nous avons développé ont de nombreux avantages :

- Tout d'abord, la qualité cristalline des nanotubes de SiC obtenus par carburation est généralement meilleure que celle rencontrée dans la littérature ;
- Le fait de partir de nanofils de Si gravés nous permet d'envisager une large gamme de dimensions, ce qui est plus difficile à partir de nanotubes de carbone ;
- Les parois des nanotubes de SiC élaborés par carburation sont denses, alors que celles des nanotubes présentés dans la littérature laissent apparaître des porosités ce qui limite les potentielles applications.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3.51 – Images MET : (a) D'un nanotube de SiC élaboré par X.H. Sun *et al.* observé en haute résolution. (b) Des nanotubes de SiC élaborés par J.M. Nhut *et al.*. (c) De nanotubes de SiC obtenus par T. Taguchi *et al.*. (d) D'un nanotube de SiC élaboré par L.Z. Pei *et al.* D'après [33–36].

3.3.3 Conclusion sur l'élaboration de nanotubes de SiC

Nous venons de présenter les détails expérimentaux permettant d'élaborer des nanotubes de SiC par un procédé de carburation. Les caractérisations physico-chimiques qui ont permis de conclure à la validité de ce procédé ont de même été explicitées. L'hypothèse que nous avions exposée, à savoir qu'il était possible d'augmenter l'exodiffusion du Si à travers SiC en diminuant la pression totale pour élaborer des nanotubes de SiC a donc été confirmée [37]. Comme dans le cas de l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC, c'est bien ce phénomène d'exodiffusion qui limite la croissance du SiC. Ce procédé original permet d'envisager un contrôle encore plus précis de la structure des nano-objets élaborés, comme nous le montrerons par la suite.

3.4 Maîtrise de l'ensemble des nanostructures 1D à base de SiC

Nous avons démontré que le contrôle de l'exodiffusion de Si à travers SiC *via* la variation de la pression totale dans le bâti de carburation était un outil puissant pour élaborer des nanotubes de SiC. À partir de ce résultat, nous allons chercher à établir un diagramme de prédominance des différentes nanostructures 1D possibles en fonction des paramètres P_1 la pression totale pendant la montée et la descente en température et P_2 la pression totale pendant le palier de carburation. Nous nous limiterons cependant à des expériences de carburation réalisées sur des nanofils de Si courts et pour un palier de carburation de 15 min à 1100°C.

3.4.1 Établissement d'un diagramme de prédominance

Pour présenter les résultats de ces expériences de carburation, nous allons nous appuyer sur un graphique en deux dimensions sur lequel nous reporterons en abscisse X la pression totale P_1 et en ordonnée Y la pression totale P_2 (cf. figure 3.52). Sur un tel graphique, plusieurs zones peuvent être identifiées :

- Tout d'abord, si l'on se place sur l'axe $X = Y$, la pression n'est pas modifiée pendant la carburation (ligne bleue) ;
- Près de l'axe des ordonnées (zone verte), la montée en température se fait à basse pression, et comme nous l'avons vu précédemment les nanofils de Si ressortent abîmés dans ces conditions ;
- Au-dessus de l'axe $X = Y$ (zone rouge), la pression P_1 est inférieure à la pression P_2 ;
- Enfin sous l'axe $X = Y$ (zone jaune), l'inégalité $P_1 > P_2$ est respectée, ce qui correspond à nos conditions expérimentales. Nous cherchons donc à nous placer dans ce triangle afin d'obtenir des nanostructures à base de SiC.

Nous allons maintenant placer les différentes expériences de carburation de nanofils de Si sur ce diagramme en adoptant une légende permettant d'identifier la morphologie des nanostructures 1D à base de SiC obtenues. Cette légende, présentée dans le tableau 3.8 propose le classement suivant :

- Les échantillons sur lesquels une *majorité* de nanofils cœur-coquille Si-SiC ont été observés ;

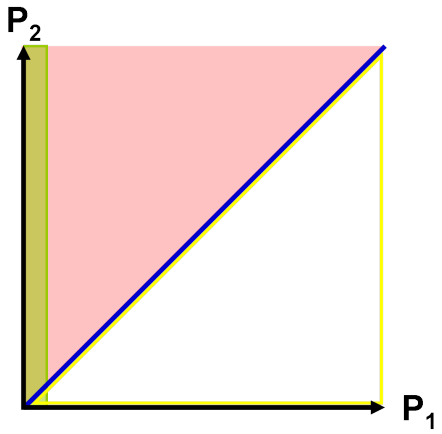
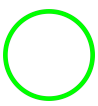


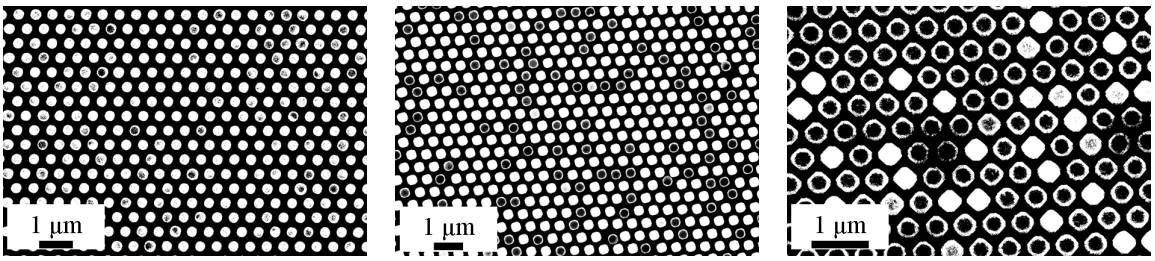
FIGURE 3.52 – Graphique du plan (P_1,P_2) où sont représentées les principales zones identifiables : en rouge la zone où $P_1 < P_2$; en vert la zone où la pression lors de la montée en température est très faible ; en bleu la ligne sur laquelle $P_1 = P_2$; et enfin en jaune, la zone qui respecte les conditions expérimentales : $P_1 > P_2$.

- Les échantillons sur lesquels une *majorité* de nanotubes de SiC ont été observés ;
- Les échantillons sur lesquels des nanofils cœur-coquille Si-SiC et des nanotubes de SiC ont été observés en *proportion équivalente* ;
- Les échantillons sur lesquels les nanofils de Si ont été détériorés et où aucune nanostructure n'est visible.

Ce classement révèle l'un des problèmes qui nous est apparu en caractérisant les échantillons de nanofils de Si carburés dans différentes conditions de pressions : l'hétérogénéité des nanostructures observées. Parfois, on retrouve un mélange de types de nanostructures (nanofils cœur-coquille Si-SiC et nanotubes de SiC) sur un même échantillon. En revanche,il est primordial de noter que les expériences réalisées et décrites dans la partie 3.2 mènent toutes à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC. Ce mélange des types de nanostructures peut être observé lorsque la tension d'accélération des électrons est augmentée (∼20 keV) lors de l'observation MEB : les nanotubes apparaissent plus sombres puisque les électrons sont perdus dans la structure tubulaire (cf. figure 3.53). Il a donc été choisi de considérer un échantillon comme étant constitué d'une *majorité* de nanotubes de SiC —respectivement de nanofils cœur-coquille Si-SiC— quand au moins 80 % des nanostructures observées étaient effectivement des nanotubes de SiC (cf. figure 3.53c) —respectivement des nanofils cœur-coquille Si-SiC (cf. figure 3.53a). Les cas intermédiaires ont de ce fait été intégrés dans une autre catégorie, où les deux nanostructures cohabitent (cf. figure 3.53b).

Tableau 3.8 – Légende qui sera adoptée pour le diagramme de prédominance.

Nanofils cœur-coquille Si-SiC	Nanotubes SiC	Nanofils cœur-coquille Si-SiC et nanotubes SiC	Nanostructures détériorées
			



(a) *Majorité* de nanofils cœur-coquille Si-SiC (b) Nanofils cœur-coquille Si-SiC et nanotubes de SiC (c) *Majorité* de nanotubes de SiC

FIGURE 3.53 – Images MEB montrant la différence entre les trois catégories d'échantillons : (a) Une *majorité* de nanofils cœur-coquille Si-SiC a été observée. (b) Des nanofils cœur-coquille Si-SiC et des nanotubes de SiC ont été observés. (c) une *majorité* de nanotubes de SiC a été observée.

La figure 3.54 représente le diagramme présenté en figure 3.52 enrichi des expériences déjà présentées, à savoir l'élaboration de nanotubes de SiC, l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC ainsi que les expériences réalisées à faible pression, dans les conditions de palier suivantes : 1100°C pendant 15 min.

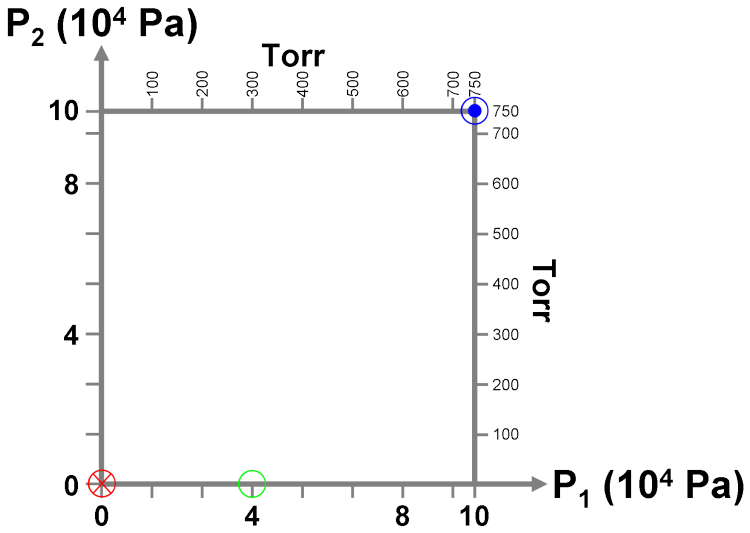


FIGURE 3.54 – Graphique du plan (P_1,P_2) où sont représentées les expériences ayant pour paramètres communs la durée et la température du palier (à savoir 1100°C pendant 15 min) menant à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC (cf. partie 3.2), ainsi que les expériences d'élaboration de nanotubes de SiC (cf. partie 3.3). Le croisement des deux axes correspond quant à lui aux expériences préliminaires à basse pression (cf. partie 3.1.2.2).

À partir de ce point, nous avons réalisé différentes expériences de carburation de nanofils de Si courts afin de compléter ce diagramme. Une fois ces expériences réalisées, les nanostructures obtenues ont été caractérisées morphologiquement par MEB d'abord, puis par FIB/SEM afin de connaître la morphologie interne des nanostructures [9]. Cela a mené à l'établissement du diagramme présenté en figure 3.55. Ce diagramme dans le plan (P_1,P_2) permet d'ores et déjà de remarquer que les nanotubes de SiC ne peuvent être élaborés qu'avec un palier de carburation à basse pression, ce qui confirme qu'il faut accélérer l'exodiffusion des atomes de Si à travers SiC, sans faire subir un trop fort écart de pression aux échantillons (cf.

9. Nous ne présenterons pas dans ce manuscrit l'ensemble des caractérisations qui ont permis d'établir les morphologies des nanostructures élaborées pour plus de concision.

point [P_1 ; P_2] = [9,33 ; 0,03]). Certains résultats restent tout de même étranges, notamment à faible pression et pour des écarts de pressions faibles (points [P_1 ; P_2] suivants : [1,33 ; 0,03] et [2,67 ; 1,33]). Il faut ici remarquer que les pressions P_1 et P_2 qui sont indiquées sur le diagramme sont les pressions de consigne. Or nous avons vu dans le chapitre 2 partie 2.2 que la régulation de pression souffre d'un problème lorsqu'on souhaite atteindre une pression plus faible. En effet, la pression minimale atteinte ne correspond pas à la pression de consigne mais est située plus bas. Or cette pression minimale joue un rôle important dans l'exodiffusion de Si à travers SiC.

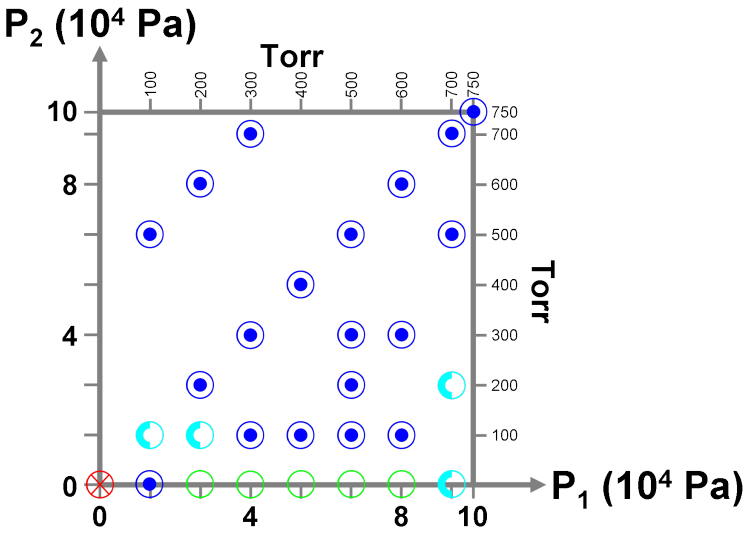


FIGURE 3.55 – Graphique du plan (P_1,P_2) où sont représentées les expériences ayant pour paramètres communs la durée et la température du palier (à savoir 1100°C pendant 15 min) des différentes nanostructures présentées dans le tableau 3.8.

De ce fait, nous ne pouvons que construire un diagramme de prédominance des différentes nanostructures élaborées où les limites entre ces dernières sont poreuses. Ce diagramme de prédominance est présenté sur la figure 3.56.

Ce diagramme de prédominance se veut un outil pour l'élaboration de nanostructures 1D à base de SiC par carburation de nanofils de Si. En effet, même s'il reste à l'adapter notamment aux nanofils de Si plus longs et si certains paramètres tels que la température du palier de carburation doivent avoir une influence sur les positions des domaines de prédominance, il n'en reste pas moins que les grandes lignes proposées ici ont permis de dégager des pistes intéressantes. En effet, à l'intérieur de ce diagramme, il est possible d'envisager la présence de points particuliers permettant d'obtenir des nanofils cœur-coquille Si-SiC où la coquille de SiC est beaucoup plus épaisse ou encore l'élaboration de nanofils de SiC. Ces deux exemples vont être traités dans les deux prochaines parties (3.4.2 et 3.4.3, respectivement).

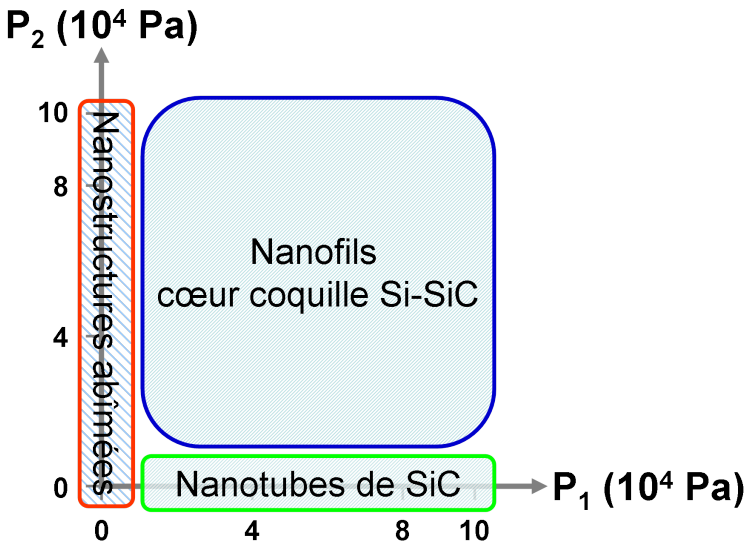


FIGURE 3.56 – Diagramme de prédominance des différentes nanostructures élaborées par variation de la pression totale en cours de carburation. Le domaine rouge correspond au domaine où aucune nanostructure n'a résisté au traitement, la zone bleue correspond à la zone de prédominance des nanofils cœur-coquille Si-SiC, et enfin l'ellipse verte rend compte du domaine de prédominance des nanotubes de SiC.

3.4.2 Épaississement du SiC sur les nanofils cœur-coquille Si-SiC

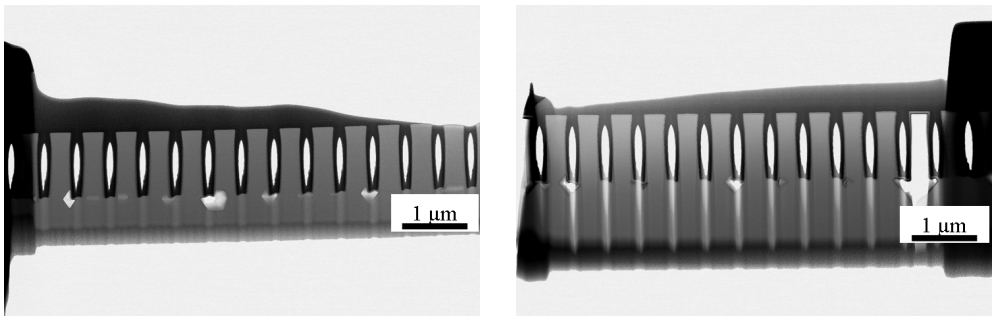
3.4.2.1 Diminution de la durée du palier de carburation

Toutes les expériences qui composent le diagramme de prédominance ont été réalisées avec une palier de carburation de 15 min. Nous verrons dans cette section qu'en réduisant cette durée dans les conditions précédentes où des nanotubes de SiC ont été obtenus (cf. section 3.3), des nanofils cœur-coquille Si-SiC ont été observés. Ces derniers ont la particularité d'avoir une coquille de SiC plus épaisse que les expériences présentées dans la partie 3.2. En effet, nous avons démontré qu'en travaillant à pression atmosphérique il était possible d'augmenter l'épaisseur de la coquille de SiC en augmentant la durée du palier. Cependant, cette augmentation était très faible.

En limitant la durée du palier de carburation, palier au cours duquel la pression est diminuée, les atomes de silicium des nanofils cœur-coquille Si-SiC n'exodiffusent pas suffisamment ce qui permet de seulement épaissir considérablement la coquille de SiC. À ce propos, il est possible d'estimer de manière très grossière un coefficient de diffusion apparent des atomes de Si à travers SiC de l'ordre de $\tilde{D}_{Si} \simeq 2 \times 10^{-12}$ cm^2.sec$^-$1 pour la pression $P_2 = 3,5 \times 10^2$ Pa.

La figure 3.57 présente deux images STEM de lames minces transversales effectuées sur des nanofils de Si ayant été carburés dans les conditions optimales de pression $P_1 = 4 \times 10^4$ Pa et $P_2 = 3,5 \times 10^2$ Pa, et pour des durées de palier de 2 min (cf. figure 3.57a) et 5 min (cf. figure 3.57b) respectivement. Sur ces images STEM, les nanostructures observées se révèlent être des nanofils cœur-coquille Si-SiC (cf. figure 3.58) dont les épaisseurs de SiC sont de ∼12 nm et ∼27 nm pour des durées de carburation de 2 min et 5 min respectivement. De plus, un seul nanotube de SiC est visible sur ces figures, ce qui reflète les observations faites sur le reste des échantillons. Il est intéressant de noter enfin que l'on retrouve des vides au niveau de la base des nanofils cœur-coquille Si-SiC, ce qui peut fournir une piste pour la

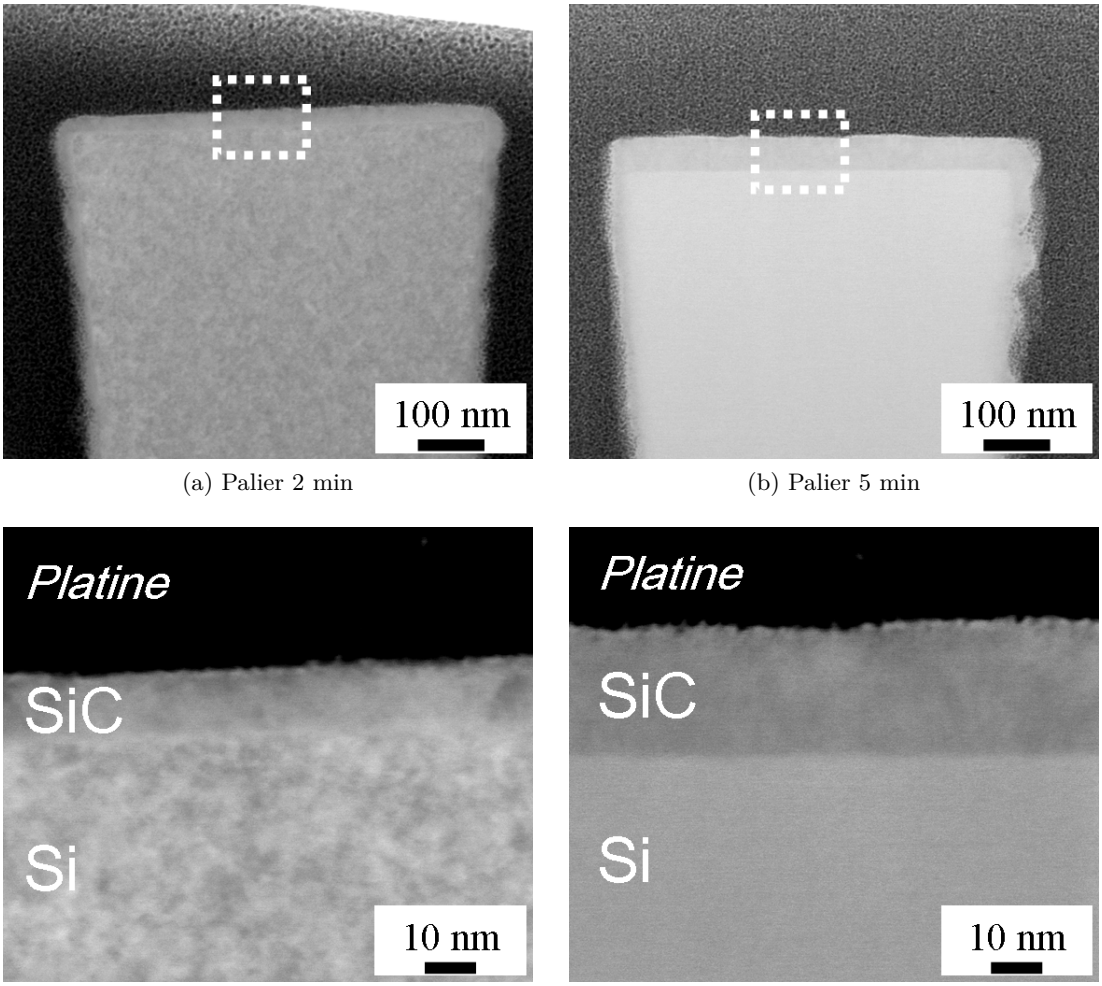
propagation de ces vides.



(a) Palier 2 min (b) Palier 5 min

FIGURE 3.57 – Images STEM de lames transversales réalisées sur des nanofils de Si ayant subi des carburations avec modification de la pression, pour des durées de palier de : (a) 2 min ; (b) 5 min. Ces images sont proposées élargies en annexe C.2.

Il apparaît bien que la modification de la durée du palier de carburation permet de fabriquer des nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse de SiC. Cependant, ce n'est pas le seul paramètre sur lequel il est possible de jouer. Nous verrons dans la partie suivante que la température du palier peut aussi permettre dans une moindre mesure d'augmenter l'épaisseur de la coquille de SiC.



(a) Palier 2 min

(b) Palier 5 min

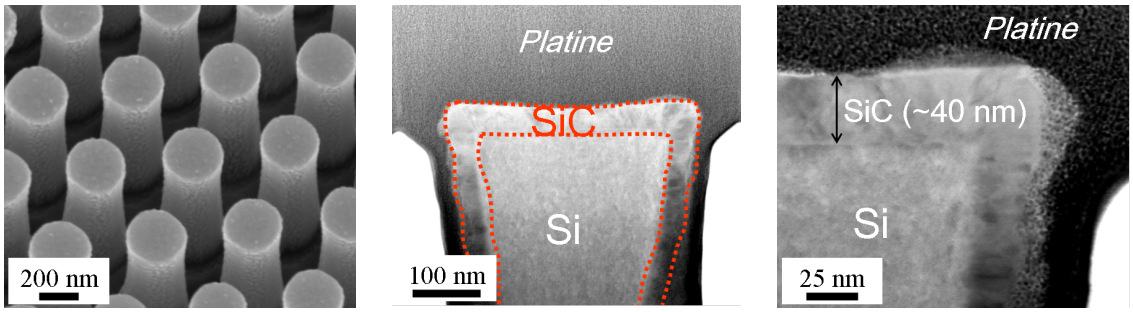
(c) Palier 2 min

(d) Palier 5 min

FIGURE 3.58 – Images STEM en champ clair de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse, pour deux durées de palier de carburation : (a) et (c) 2 min ; (b) et (d) 5 min. Les épaisseurs de SiC mesurées sont de ∼12 nm et ∼27 nm pour des durées de carburation de 2 min et 5 min respectivement.

3.4.2.2 Autres stratégies d'épaississement de la coquille de SiC

Nous présenterons dans cette partie une expérience de carburation sur nanofils de Si courts qui a mené à l'épaississement de la coquille de SiC sur un nanofil cœur-coquille Si-SiC. Cette expérience permet de comprendre la difficulté de pouvoir faire varier tous les paramètres. En effet, ici outre les pressions totales de montée en température ($P_1 = 6,7 \times 10^4$ Pa) et du palier de carburation ($P_2 = 3,5 \times 10^2$ Pa), la température du palier de carburation a été élevée à 1150°C, pour une durée toujours égale à 15 min. Les résultats de cette carburation sont visibles sur la figure 3.59 à travers une image MEB ainsi que deux images STEM réalisées après la préparation d'une lame mince de type coupe transversale sur ces nanofils cœur-coquille Si-SiC. La coquille de SiC est épaisse d'environ 40 nm et recouvre entièrement le nanofil de Si.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.59 – (a) Image MEB de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse de SiC. (b) Image STEM d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC où la coquille épaisse est mise en évidence. (c) Image STEM à plus fort grossissement de la coquille de SiC.

De ce fait, avec les paramètres de cette expérience, il a été possible de décupler l'épaisseur de la coquille de SiC maximale à pression atmosphérique, et cela du fait de la température du palier de carburation mais surtout grâce à l'exodiffusion exacerbée des atomes de Si à travers la coquille de SiC en diminuant la pression. Nous confirmons encore ici que la pression permet de contrôler l'exodiffusion de Si à travers SiC et ceci dans une large gamme de conditions expérimentales.

3.4.3 Vers le nanofil SiC

Aucune des expériences de carburation de nanofils de Si courts qui ont été menées au cours de ce projet n'a permis l'élaboration de nanofils de SiC. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'un jeu de paramètres incluant les pressions P_1 et P_2 ainsi que la température du palier de carburation et sa durée, ou encore une modification du système de régulation de la pression, permettraient d'obtenir de telles nanostructures. Cependant, il est possible d'atteindre de telles nanostructures par le biais de la diminution des diamètres initiaux des nanofils de Si.

En effet, l'utilisation de nanofils de Si dont le diamètre est plus petit peut permettre l'élaboration de nanofils de SiC, puisque nous avons montré que des coquilles de SiC de ~30 nm d'épaisseur étaient atteignables par carburation. Par exemple, la figure 3.60 présente une image MET d'un nanofil de SiC élaboré par carburation complète d'un nanofil de Si de petit diamètre (~50 nm) et avec les conditions de carburation suivantes :

– Palier de 15 min à 1100°C ;
– Pression pendant la montée en température et la descente en température : $P_1 = 6,7 \times 10^4$ Pa ;
– Pression au palier de : $P_2 = 3,5 \times 10^2$ Pa.

Le nanofil ainsi élaboré apparaît avoir une qualité cristalline médiocre, qualité qui pourrait peut-être être améliorée. Cette piste de travail n'a pas pu être plus approfondie par manque de temps.

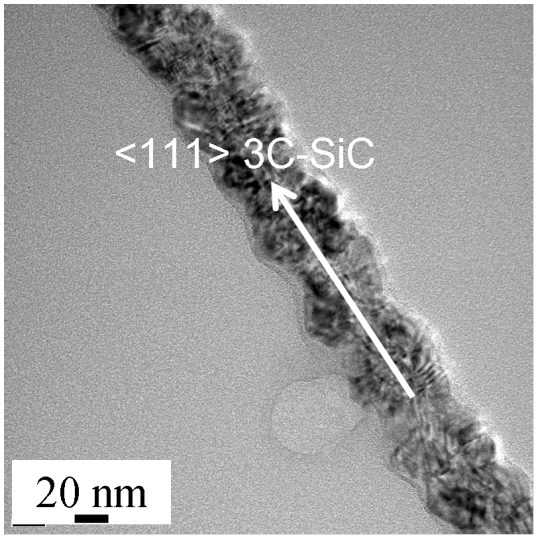


FIGURE 3.60 – Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par carburation d'un nanofil fin de Si.

3.5 Résumé graphique

Afin de résumer les deux grandes parties de ce chapitre qui ont portées sur la démonstration de l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC et de nanotubes de SiC, une représentation graphique est proposée sur la figure 3.61.

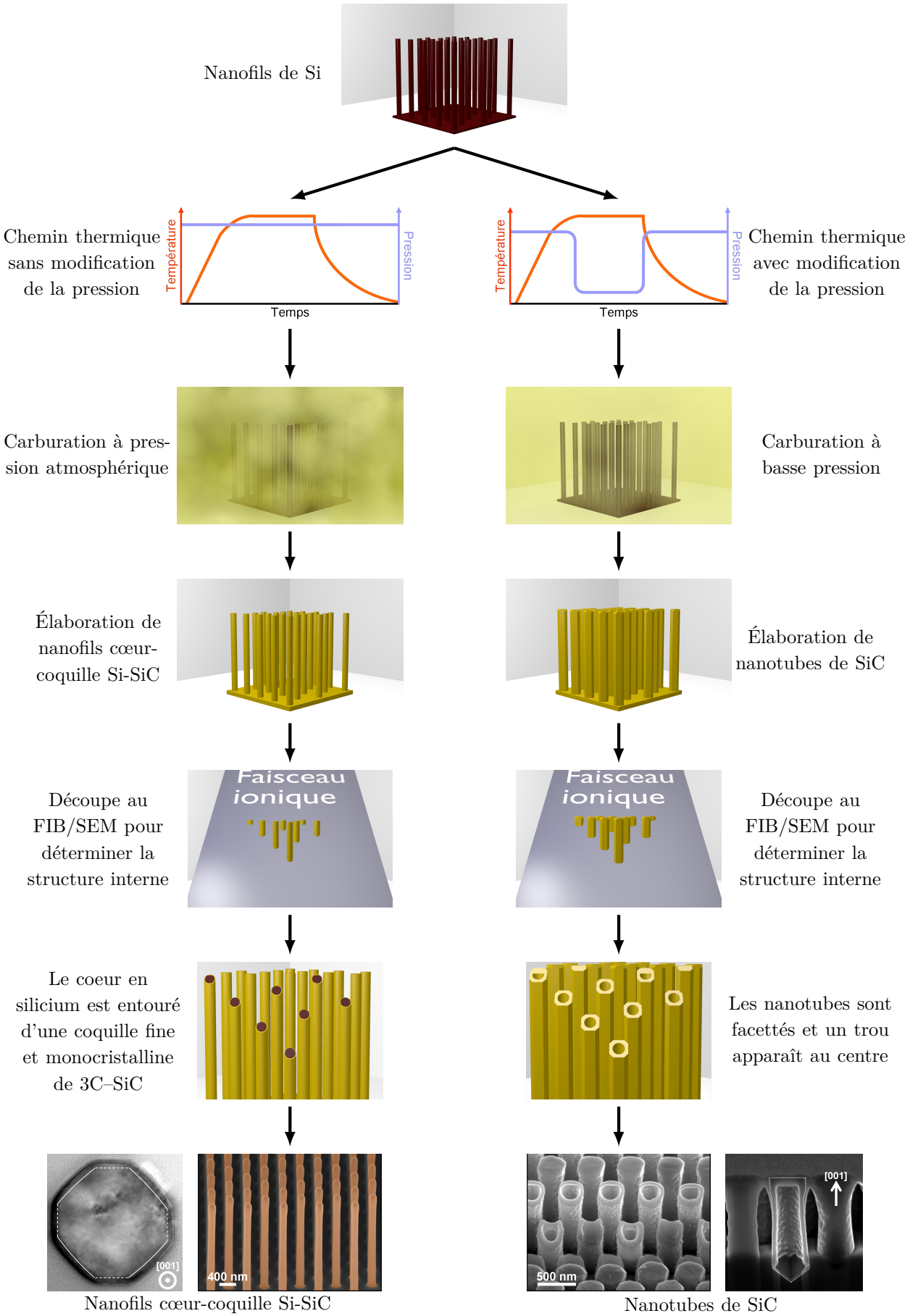


FIGURE 3.61 – Résumé graphique des résultats des expériences de carburation.

3.6 Perspectives d'utilisation des nano-objets 1D élaborés

Nous exposerons dans cette partie les différentes applications des nano-objets à une dimension à base de carbure de silicium élaborés au cours de ce projet. En effet, bien que seules des mesures électriques sur des nano-transistors à effet de champ à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC et nanotube de SiC aient été réalisées (cf. chapitre 4), il est possible d'envisager bien d'autres utilisations. Notons tout de même que ces applications utilisent les propriétés propres au carbure de silicium mais aussi les propriétés des nano-objets à une dimension et notamment le fort rapport surface sur volume, comme nous l'avons expliqué dans la partie 1.2.2. Il a été choisi de se focaliser sur les nanofils cœur-coquille Si-SiC et sur les nanotubes de SiC afin de ne pas présumer des applications potentielles de nano-objets dont l'élaboration n'a pas été suffisamment explorée.

3.6.1 Utilisation des nanofils cœur-coquille Si-SiC

Avant d'entrer plus dans les détails des utilisations possibles des nanofils cœur-coquille Si-SiC, il est intéressant d'en rappeler les principaux avantages :

- Tout d'abord, comme les nanofils de Si initiaux sont issus de la gravure plasma d'un substrat de silicium, il est possible de sélectionner le type et le niveau de dopage du cœur des nanofils cœur-coquille Si-SiC de manière simple ;
- La gravure par plasma des nanofils de silicium permet de s'affranchir d'un catalyseur, tout en permettant un positionnement et une modularité aisée des nanofils de silicium initiaux ;
- Le silicium du cœur est, par extension des techniques et connaissances actuelles sur silicium massif, facilement intégrable ; et à cela s'ajoute les recherches avancées portant sur les nanofils de silicium eux-mêmes ;
- La couche de SiC est monocristalline et totalement recouvrante, ce qui permet de parfaitement protéger le cœur de silicium de l'environnement extérieur ;
- Enfin, nous avons pu vérifier la très bonne répétabilité du procédé de carburation en vue de l'élaboration de ces nanofils cœur-coquille Si-SiC.

Nano-capteurs. Grâce à ces propriétés, il est possible d'envisager plusieurs applications des nanofils cœur-coquille Si-SiC dans le domaine des nano-capteurs. En effet, là où des nanofils de Si sont limités car restreints par les propriétés physiques et/ou chimiques du silicium, des nanofils cœur-coquille Si-SiC peuvent les remplacer avantageusement.

Le bio-nano-capteur à ADN est particulièrement représentatif de l'utilisation des nanofils cœur-coquille Si-SiC. Un capteur à ADN permet de détecter un brin d'ADN cible, par appariement avec un brin d'ADN sonde [38, 39]. La détection de cet appariement est généralement réalisé de manière optique grâce à des brins d'ADN sur lesquels une molécule fluorescente a été greffée. Cependant ce type de capteur est limité par la détection optique, d'où les recherches actuelles sur les bio-nano-capteurs à base de nano-transistors. Comme nous l'évoquions dans la partie 1.2.4.3, ce type de capteur utilise la déplétion des électrons dans le canal à nanofil lors de la présence d'ADN cible comme paramètre de détection. L'intérêt d'utiliser des nanofils cœur-coquille Si-SiC dans ce cas est évident : bénéficier de la biocompatibilité du SiC ainsi que de la bonne maîtrise des technologies silicium pour réaliser le nano-transistor à effet de champ. D'ores et déjà des premiers résultats prometteurs ont été publiés par L. Fradetal *et al.* sur la bio-fonctionnalisation de nanofils de SiC [40], et les nanofils cœur-coquille Si-SiC

seront prochainement investigués en se basant sur les résultats d'intégration présentés dans le chapitre 4.

D'autres nano-capteurs peuvent aussi être envisagés avec ces nanofils cœur-coquille Si-SiC, comme par exemple des capteurs de gaz placés en environnement corrosif [41]. Ici, c'est avant tout la bonne résistance aux attaques chimiques du carbure de silicium qui est intéressante, couplée comme auparavant à la facilité d'intégration du cœur en silicium. La démonstration de la faisabilité de tels capteurs a été largement obtenue pour différents gaz notamment par V. Sysoev *et al.* [42], cependant le carbure de silicium pourrait permettre une meilleure fiabilité de ce type de capteur, notamment si des phases de nettoyage chimique sont nécessaires.

Nano-transistors. Nous ne présenterons pas de manière détaillée les avantages d'utiliser des nano-transistors à canal nanofil ici, ceux-ci ont été largement étudiés et de nombreuses *reviews* traitent de ce sujet [43–47]. Cependant, il est intéressant de noter que dans le cas des nanofils cœur-coquille Si-SiC, nous nous trouvons avec une hétérostructure où un matériau à grand gap —ici le SiC— enrobe un matériau avec un gap plus faible —le Si. Bien que les effets quantiques que nous avons décrits en détail dans la partie 1.2.2 sont difficilement atteignables dans le carbure de silicium, il est envisageable de carburer des nanofils de Si de très petit diamètre afin d'obtenir un confinement quantique dans le silicium.

Énergie. Dans le domaine de l'énergie maintenant, nous avons déjà évoqué les travaux de J.P. Alper *et al.* portant sur l'utilisation de « nanofils cœur-coquille Si-SiC » en tant qu'électrodes pour des super-capaciteurs [30]. L'utilisation de nanofils cœur-coquille Si-SiC de meilleur qualité comme ceux dont nous avons démontré l'élaboration pourraient permettre d'obtenir une meilleure collecte des électrons par la maîtrise du dopage du coeur silicium mais aussi une durée de vie plus grande des électrodes grâce au recouvrement complet de la couche de SiC.

3.6.2 Utilisation des nanotubes de SiC

Plusieurs avantages peuvent être mis en avant concernant les nanotubes de SiC qui ont été présentés dan la partie 3.3 :

- Tout d'abord la morphologie même de ces nanotubes de SiC est intéressante. En effet, ils offrent une grande modularité en terme de hauteur et de diamètre du fait de la modularité des nanofils de Si initiaux ;
- Les parois des nanotubes en carbure de silicium sont denses ce qui les démarquent des autres nanotubes de SiC ;
- Le carbure de silicium cubique formé arbore une excellente qualité cristalline ;
- La répétabilité du procédé de carburation en vue de l'élaboration de nanotubes de SiC a été vérifiée.

Contrairement aux nanotubes de carbone qui sont généralement produits en « grande » quantité pour un « faible » coût, les nanotubes de SiC que nous avons élaborés sont disposés spécifiquement sur un substrat et le bilan énergétique menant à leur fabrication est assurément élevé. De ce fait ces nanotubes de SiC ne peuvent viser les mêmes applications que les nanotubes de C et il faut se tourner vers des applications à forte valeur ajoutée et/ou qui

nécessitent des nano-objets bien identifiés de très bonne qualité :

- Dans le domaine de la nano-électronique tout d'abord, seule l'amélioration de la qualité cristalline du SiC pour atteindre des nanotubes monocristallins couplées à la maîtrise du dopage dans le SiC peut permettre l'utilisation de ces nanotubes de SiC pour la nano-électronique. En tendant vers des parois très fines il possible que des effets intéressants de conduction électronique de surface puisse apparaître. Pour le moment, seuls les mesures électriques que nous avons menées sur des nano-transistors à effet de champ à canal nanotube sont disponibles, ce qui rend ce domaine d'utilisation plutôt lointain ;
- Notons aussi que le stockage de l'énergie *via* le stockage de dihydrogène par exemple pourrait se révéler meilleur dans des nanotubes de SiC que dans des nanotubes de carbone, d'après les travaux de simulations *ab-initio* de G. Mpourmpakis *et al.* [48]. De même, le carbure de silicium peut s'avérer intéressant comme matériau pour anodes de batteries Li-ions, comme l'ont suggéré T. Sri Devi Kumari *et al.* très récemment [49] ;
- La majeure partie des utilisations possibles des nanotubes de SiC nécessitent leur recouvrement ou la décoration de leur surface par un matériau aux propriétés spécifiques :
  - Dans le domaine particulier des nano-réacteurs, bien que les nanotubes de SiC peuvent permettre de nombreuses avancées comme l'envisagent J.M. Nhut *et al.* [34]. En effet, outre le grand rapport surface sur volume de tels nano-objets, couplé aux propriétés semi-conductrices du SiC, les propriétés de résistance aux environnements hostiles de ce matériau rendent les nanotubes de SiC intéressants. Par exemple, il est aisé d'imaginer le recouvrement des nanotubes de SiC d'une couche active de platine par ALD, cette couche de platine permettant alors une réaction catalysée quelconque. Ce nano-réacteur sera d'autant plus productif que nous avons démontré qu'il était possible d'ouvrir les nanotubes,
  - Profitant du haut rapport surface sur volume des nanotubes de SiC, il est intéressant d'envisager leur utilisation dans le domaine des nano-capteurs [50]. D'ailleurs de nombreuses études théoriques basées sur des simulations de type *ab-initio* portent sur l'utilisation de nanotubes de SiC comme matériau pour la détection de gaz tels que le dioxyde de carbone ou encore le dioxyde d'azote [51–54],
  - En décorant la surface des nanotubes de SiC par des particules de titane enfin, le stockage de dihydrogène pourrait s'avérer encore plus efficace [55]. De cette même décoration par des particules, il peut aussi être intéressant de réaliser des cellules solaires nano-structurées, en prenant exemple sur les travaux de K.S. Leschkies *et al.* qui ont utilisé des nanofils de ZnO recouverts de telles particules baignés dans une solution conductrice [56]. Avec le carbure de silicium particulièrement résistant, de nouvelles solutions conductrices pourraient être testées ;
- Enfin, il est possible d'envisager utiliser les nanotubes de SiC comme coquille protectrice de matériaux supportant moins bien les conditions régnant en milieu hostile. Pour y parvenir, il suffirait de passer par une étape de remplissage des nanotubes de SiC une fois ces derniers débarrassés de leurs « chapeaux ».

3.6.3 Conclusion

Il apparaît bien que les deux types de nanostructures dont nous avons démontré l'élaboration peuvent avoir des applications potentielles dans plusieurs secteurs de haute technologie telle que les nano-capteurs ou encore le secteur de l'énergie. Comme nous l'avons déjà démontré au chapitre 1, ce sont les propriétés physiques du carbure de silicium et le fort rapport surface sur volume des nano-objets à base de SiC qui permettent d'envisager un si large panel d'applications. Évoquons pour finir qu'il est possible d'imaginer utiliser les nanofils cœur-coquille Si-SiC ou les nanotubes de SiC comme support à la croissance de couche de

graphène enrobante.

3.7 Conclusion du chapitre

Nous venons d'aborder dans ce chapitre la partie expérimentale du projet d'élaboration de nanostructures 1D à base de SiC par carburation de nanofils de Si. Les expériences qui ont mené à l'élaboration de nanofils cœur-coquille Si-SiC ainsi qu'à l'élaboration de nanotubes de SiC ont nécessité une série d'expériences préliminaires de différentes natures.

Avant de réaliser à proprement parler des expériences de carburation, des simulations thermodynamiques ont permis de vérifier la faisabilité de la carburation de silicium par le méthane dans les gammes de température et de pression atteignables par notre bâti de carburation. L'effet du dihydrogène ainsi que de la présence éventuelle de dioxygène a aussi été évaluée et il s'avère que si le dihydrogène n'est pas problématique, la présence même d'une très faible quantité de dioxygène entraîne pour des températures moyennes une perte importante de silicium solide.

Ces résultats de simulations thermodynamiques ont été en partie vérifiées par les expériences préliminaires à la carburation qui ont été menées. En effet, une série de montée en température sous gaz vecteur a été effectuée afin de mieux appréhender l'effet de la température elle-même sur les nanofils de Si ainsi que l'effet de la pression totale de travail. Il apparaît clairement que sur des échantillons possédant une forte surface développée l'effet combiné des molécules de dihydrogène et de la température est néfaste. De ce fait il est intéressant d'augmenter la pression totale afin de bénéficier du principe de Le Châtelier.

Une fois ces vérifications faites, les premières expériences de carburation ont eu pour objectif de synthétiser des nanofils cœur-coquille Si-SiC. L'impact de la température du palier de carburation ainsi que de la durée dudit palier ont été étudiés. La température optimale de carburation a été déterminée à 1100°C du fait du dépôt carboné à plus haute température tandis qu'une plus basse température limitait la réaction de carburation. Par ailleurs, il a été démontré que le processus de carburation était, dans les conditions propres aux expériences réalisées, limité par l'exodiffusion de Si à travers SiC. Le coefficient de diffusion apparent de Si qui a été déduit de ces expériences est en accord avec la littérature sur le sujet.

Grâce à une collaboration mise en place avec le LMI, il a été possible de comparer les carburations réalisées sur notre bâti de carburation avec celles effectuées sur des échantillons identiques dans leur bâti d'épitaxie. Le lissage et le facettage des flancs des nanofils de Si qui ont été attribués à l'effet commun de la température et du fort flux de dihydrogène a permis d'envisager une reprise d'épitaxie sur les nanofils carburés et ainsi obtenir des nanofils cœur-coquille Si-SiC originaux.

Les nanofils cœur-coquille Si-SiC sont pressentis pour servir de brique de base pour la fabrication de bio-nano-capteurs, à ADN notamment. En fonctionnalisant la surface de SiC et en se servant de l'effet de déplétion des électrons dans le nano-objet lors de l'ajout (ou du retrait) de charges à la surface de ce dernier, il est possible de déterminer si des molécules se sont greffées sur le nano-objet. Les raisons qui font des nanofils cœur-coquille Si-SiC des nano-objets idéaux pour des applications bio-nano-capteurs sont les suivantes :

- La biocompatibilité, l'hémocompatibilité et la protection que la coquille de SiC procure à cette nanostructure ;

- L'utilisation de nanofils de Si gravés permet de contrôler le dopage dans le cœur du nanofil et au besoin de l'ajuster ;
- La possibilité d'utiliser le cœur de Si comme canal pour un transistor. En effet, les technologies d'intégration de nanofils de Si comme canal d'un transistor sont actuellement suffisamment avancées pour espérer une utilisation dans un futur proche ;
- Le fort rapport surface sur volume permet d'augmenter la surface sensible du capteur, par rapport à une structure planaire.

Ensuite, en favorisant l'exodiffusion de Si à travers SiC par diminution de la pression totale au cours du palier il a été démontré que des nanotubes de SiC pouvaient être fabriqués. Ces derniers, de bonne qualité cristalline et ayant l'intérêt d'être facilement modulables en terme de taille, sont nouveaux par rapport à la littérature et permettent d'envisager des perspectives intéressantes.

Ces nanostructures originales que sont les nanotubes de SiC offrent des perspectives très intéressantes, en grande partie du fait de leur très fort rapport surface sur volume, mais aussi grâce à la possibilité de choisir les dimensions des nanotubes. En effet, comme nous l'avons vu, les dimensions de ces derniers dépendent principalement des nanofils de Si initiaux et nous verrons dans la partie 4.1.1 qu'il est possible d'ouvrir ces nanotubes. Le remplissage de ces nanotubes, ou bien le recouvrement de leur surface avec un matériau ayant des propriétés spécifiques sont par exemple deux applications qui peuvent être envisagées. Dans le premier cas les très bonnes propriétés physiques du SiC, notamment sa résistance aux attaques chimiques, permettront de protéger le matériau intérieur, dans le second cas c'est avant tout le très grand rapport surface sur volume qui sera utilisé pour augmenter une réaction faisant intervenir le matériau déposé.

Enfin, un diagramme de prédominance a été déterminé afin d'approcher la maîtrise de l'ensemble des nanostructures 1D à base de SiC, à savoir les nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse, mais aussi les nanofils de SiC.

De manière concise, ce chapitre a permis de démontrer qu'il était possible d'élaborer de nombreuses nanostructures 1D à base de SiC originales par la carburation de nanofils de Si.

Références bibliographiques

[1] C. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, and S. Petersen. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad-computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 26(2) :189–228, 2002.

[2] C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen. FactSage thermochemical software and databases - recent developments. *Calphad-computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 33(2) :295–311, 2009.

[3] J. Lacaze and B. Sundman. An assessment of the Fe-Si-C system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 22A(2211), 1991.

[4] L. Latu-Romain, M. Ollivier, A. Mantoux, G. Auvert, O. Chaix-Pluchery, E. Sarigiannidou, E. Bano, B. Pelissier, C. Roukoss, H. Roussel, F. Dhalluin, B. Salem, N. Jegenyes, G. Ferro, D. Chaussende, and T. Baron. From Si nanowire to SiC nanotube. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 :5425–5433, 2011.

[5] C.C. Büttner, N.D. Zakharov, E. Pippel, U. Gösele, and P. Werner. Gold-enhanced oxidation of MBE-grown silicon nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 23(7) :075040, 2008.

[6] V.A. Sivakov, R. Scholz, F. Syrowatka, F. Falk, U. Gösele, and S.H. Christiansen. Silicon nanowire oxidation : the influence of sidewall structure and gold distribution. *Nanotechnology*, 20(40) :405607, 2009.

[7] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, F. Cauwet, J. Bouix, P. Durupt, J. Olivier, and R. Bisaro. Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si(100) by reactive chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 278 :22–27, 1996.

[8] S.M. Schnurre, J. Grobner, and R. Schmid-Fetzer. Thermodynamics and phase stability in the Si-O system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1) :1–25, 2004.

[9] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, and J.G. Angyan. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 11(19) :3833–3874, 1999.

[10] A.J. Gabriel, C.B. Chatillon, and I. Ansara. Thermodynamical analysis of the CH_4/H_2 and CO/CO_2 carburizing mixtures in presence of Al_2O_3 and SiO_2 furnaces - The influence of O_2 and H_2O impurities. *High Temperature Science*, 23(3) :187–204, 1987.

[11] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, and M.C. Bladh, K.W.and Nichols. *Handbook of mineralogy (volume II - elements, silica, silicates)*. Mineral Data Publishing, 2003.

[12] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2) :47–57, 2007.

[13] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations. *Journal of Crystal Growth*, 27(0) :118–125, 1974.

[14] Q.A. Bhatti and C.C. Matthai. Critical thickness and growth modes of SiC layers on Si substrates - a molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, 123 :7–10, 1998.

[15] J. Crank. *The mathematics of Diffusion.* Owford University Press, 1975.

[16] J. Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides.* Les éditions de physique, 1985.

[17] P. Turq and J.P. Simonin. Mesure des ccoefficient de diffusion. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 1990.

[18] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322 :549–560, 1905.

[19] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14) :756–780, 1906.

[20] J. Graul and E. Wagner. Growth mechanism of polycrystalline β–SiC layers on silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 21(2) :67–69, 1972.

[21] R. Scholz, U. Gösele, E. Niemann, and D. Leidich. Carbonization-induced SiC micropipe formation in crystalline Si. *Applied Physics Letters*, 67(10) :1453–1455, 1995.

[22] R. Scholz, U. Gösele, E. Niemann, and F. Wischmeyer. Micropipes and voids at β–SiC/Si(100) interfaces : an electron microscopy study. *Applied Physics A*, 64 :115–125, 1997.

[23] V. Cimalla, T. Wohner, and J. Pezoldt. The diffusion coefficient of silicon in thin SiC layers as a criterion for the quality of the grown layers. In C.H. Carter, R.P. Devaty, and G.S. Rohrer, editors, *Silicon carbide and related materials - 1999 pts, 1 & 2*, volume 338-3 of *Materials Science Forum*, pages 321–324, 2000.

[24] G. Ferro. *Mécanismes de croissance cristalline par épitaxie en phase vapeur du carbure de silicium cubique sur substrats de silicium orientés (100)*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 1997.

[25] W.Y. Chen, J.Y. Lin, J. Hwang, and C.F. Huang. Diffusivity of Si in the 3C–SiC buffer layer on Si(100) by X-ray photoelectron spectroscopy. In Saddow, SE and Sanchez, E and Zhao, F and Dudley, M, editor, *B - silicon carbide 2010-materials, processing and devices*, volume 1246 of *Materials Research Society Symposium Proceedings*. MRS, 2010. MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, Apr 05-09, 2010.

[26] A.M. Kamiński and J. Sobkowski. High temperature thermal decomposition of propane. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 11(4) :391–397, 1979.

[27] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, V. Thevenot, M.D. Tran, F. Cauwet, and J. Bouix. Atomic force microscopy growth modeling of SiC buffer layers on Si(100) and quality optimization. *Journal of Applied Physics*, 80 :4691–4702, 1996.

[28] X.T. Zhou, R.Q. Zhang, H.Y. Peng, N.G. Shang, N. Wang, I. Bello, C.S. Lee, and S.T. Lee. Highly efficient and stable photoluminescence from silicon nanowires coated with SiC. *Chemical Physics Letters*, 332(3–4) :215–218, 2000.

[29] A.R. Beaber, S.L. Girshick, and W.W. Gerberich. Dislocation plasticity and phase transformations in Si–C core–shell nanotowers. *International Journal of Fracture*, 171 :177–183, 2011. 10.1007/s10704-010-9566-6.

[30] J.P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, and R. Maboudian. Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor. *Applied Physics Letters*, 100(16), 2012.

[31] M. Ollivier, L. Latu-Romain, M. Martin, S. David, A. Mantoux, E. Bano, V. Soulière, G. Ferro, and T. Baron. Si-SiC core-shell nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 363(0) :158–163, 2013.

[32] A. Boulle, D. Chaussende, L. Latu-Romain, F. Conchon, O. Masson, and R. Guinebretiere. X-ray diffuse scattering from stacking faults in thick 3C-SiC single crystals. *Applied Physics Letters*, 89(9), 2006.

[33] X.H. Sun, C.P. Li, W.K. Wong, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, and B.K. Teo. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :14464–14471, 2002.

[34] J.M. Nhut, R. Vieira, L. Pesant, J.P. Tessonnier, N. Keller, G. Ehret, C. Pham-Huu, and M.J. Ledoux. Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures. *Catalysis Today*, 76(1) :11–32, 2002.

[35] T. Taguchi, N. Igawa, H. Yamamoto, S. Shamoto, and S. Jitsukawa. Preparation and characterization of single-phase SiC nanotubes and C-SiC coaxial nanotubes. *Physica E : Low-dimensional systems and nanostructures*, 28(4) :431–438, 2005.

[36] L.Z. Pei, Y.H. Tang, X.Q. Zhao, Y.W. Chen, and C. Guo. Formation mechanism of silicon carbide nanotubes with special morphology. *Journal of Applied Physics*, 100(046105), 2006.

[37] L. Latu-Romain, M. Ollivier, V. Thiney, O. Chaix-Pluchery, and M. Martin. Silicon carbide nanotubes growth : an original approach. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(9) :092001, 2013.

[38] F. Patolsky, G.F. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X.W. Zhuang, and C.M. Lieber. Electrical detection of single viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(39) :14017–14022, 2004.

[39] G.F. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, and C.M. Lieber. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology*, 23(10) :1294–1301, 2005.

[40] L. Fradetal, V. Stambouli, E. Bano, B. Pelissier, K. Wierzbowska, J.H. Choi, and L. Latu-Romain. First experimental functionalization results of SiC nanopillars for biosensing applications. In Lebedev, A.A. and Davydov, S.Y. and Ivanov, P.A. and Levinshtein, M.E., editor, *Silicon carbide and related materials 2012*, volume 740–742 of *Materials Science Forum*, pages 821–824, 2013. ECSCRM 2012, St Petersburg, Russia, Sep 02-06, 2012.

[41] G. Jimenez-Cadena, J. Riu, and F.X. Rius. Gas sensors based on nanostructured materials. *Analyst*, 132(11) :1083–1099, 2007.

[42] V.V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov, and A. Kolmakov. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO2 nanowire sensing elements. *Nano Letters*, 7(10) :3182–3188, 2007.

[43] W. Lu and C.M. Lieber. Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39 :R387–R406, 2006.

[44] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C.M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today*, 9(10) :18–27, 2006.

[45] W. Lu and C.M. Lieber. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature Materials*, 6, 2007.

[46] C. Pan and J. Zhu. The syntheses, properties and applications of Si, ZnO, metal, and heterojunction nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 19 :869–884, 2009.

[47] K. Zekentes and K. Rogdakis. SiC nanowires : material and devices. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44, 2011.

[48] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, and J. Samios. SiC nanotubes : A novel material for hydrogen storage. *Nano Letters*, 6(8) :1581–1583, 2006.

[49] T. Sri Devi Kumari, D. Jeyakumar, and T. Prem Kumar. Nano silicon carbide : a new lithium-insertion anode material on the horizon. *RSC Advances*, 3 :15028–15034, 2013.

[50] X.J. Huang and Y.K. Choi. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B - Chemical*, 122(2) :659–671, 2007.

[51] J.X. Zhao and Y.H. Ding. Can silicon carbide nanotubes sense carbon dioxide ? *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4) :1099–1105, 2009.

[52] B. Xiao, J.X. Zhao, Y.H. Ding, and C.C. Sun. Theoretical studies of chemisorption of NO_2 molecules on SiC nanotube. *Surface Science*, 604(21–22) :1882–1888, 2010.

[53] T.A. Hilder, R. Yang, D. Gordon, A.P. Rendell, and S.H. Chung. Silicon Carbide Nanotube as a Chloride-Selective Channel. *Journal of physical chemistry C*, 116(7) :4465–4470, 2012.

[54] Y. Chen, H.X Wang, J.X. Zhao, X.G. Wang, Q.H. Cai, Y.H Ding, and X.Z. Wang. Theoretical insights into the effects of the diameter and helicity on the adsorption of formic acid on silicon carbide nanotube. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1), 2012.

[55] S. Banerjee, S. Nigam, C.G.S. Pillai, and C. Majumder. Hydrogen storage on Ti decorated SiC nanostructures : A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4) :3733–3740, 2012. International Conference On Renewable Energy (icre), Jaipur, India, Jan 17-21, 2011.

[56] K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C. Barry Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, and E.S. Aydil. Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices. *Nano Letters*, 7(6) :1793–1798, 2007.

Chapitre 4

Perspectives de travail

Sommaire

4.1 Perspectives côté élaboration 208
4.1.1 Ouverture des nanotubes de SiC 208
4.1.2 Croissance d'une couche complète de SiC 212
4.2 Intégration des nanostructures 1D à base de SiC et mesures électriques 216
4.2.1 Protocole d'intégration 216
4.2.2 Caractérisation électrique des transistors à effet de champ 220
4.2.3 Résultats des mesures électriques réalisées 222
4.2.4 Interprétation physique des mesures électriques 230
4.2.5 Perspectives d'amélioration 234
4.3 Conclusion du chapitre 236
Références bibliographiques 237

Ce chapitre est l'occasion de présenter des perspectives de travail et des pistes d'amélioration qui peuvent être envisagées à partir des résultats déjà exposés. Nous articulerons ce chapitre en deux axes : l'un relatif au matériau SiC, et l'autre portant sur l'utilisation des nanostructures élaborées au chapitre 3 en tant que canal pour des nano-transistors à effet de champ.

4.1 Perspectives côté élaboration

Nous avons développé de nombreux aspects expérimentaux concernant l'élaboration de nanostructures 1D à base de SiC dans le chapitre 3 cependant certaines pistes restent à explorer ou encore certains points restent à approfondir. Nous présenterons dans cette partie deux exemples d'expériences qui ont été abordées mais sur lesquelles un développement reste encore nécessaire.

4.1.1 Ouverture des nanotubes de SiC

L'élaboration des nanotubes de SiC étant maîtrisée, la question de l'utilisation de tels nano-objets s'est posée. Nous verrons dans la partie 4.2 une utilisation possible de ces nanotubes de SiC en tant que canal pour transistors, cependant afin d'étendre le domaine d'application de tels nano-objets, nous avons souhaité démontrer la possibilité d'ouvrir les nanotubes. Cette étape est l'étape préliminaire à toute utilisation des nanotubes de SiC comme contenant mais aussi il est primordial d'ouvrir les nanotubes de SiC si l'on souhaite utiliser le fort rapport surface sur volume de telles nanostructures.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour ouvrir les nanotubes de SiC, et celles-ci sont d'autant plus simple à mettre en œuvre que ces nanotubes de SiC sont alignés et ont la même hauteur. Citons par exemple le polissage mécano-chimique abrégé généralement CMP, pour « chemical mechanical planarization » ou « chemical mechanical polishing ». Cette technique issue des besoins de la micro-électronique permet d'aplanir les couches de matériaux déposés sur un support architecturé et ainsi diminuer la rugosité jusqu'à quelques nanomètres [1]. Le procédé CMP a d'ailleurs été utilisé au LTM pour optimiser le contact supérieur de transistors verticaux à nanofils [2, 3]. Cependant le développement de cette méthode pour ouvrir les nanotubes de SiC n'a pas été effectuée dans ce présent cas.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une technique de gravure par plasma. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chapitre 2, partie 2.1.2), il est possible d'utiliser un plasma pour graver des motifs dans un substrat de silicium sur lequel on a préalablement défini un masque. Dans le cas de l'ouverture des nanotubes de SiC, l'idée est d'utiliser un plasma directement sur l'échantillon afin de graver le dessus des nanotubes. La composition du plasma est bien entendue déterminante dans ce type de procédé étant donné que les procédés de gravure plasma font appel à des procédés physiques mais aussi chimiques initiés par les espèces présentes dans le plasma.

Nous avons choisi d'utiliser deux espèces gazeuses pour composer le plasma : l'argon qui sera ionisé dans le plasma et qui permettra une gravure physique, et l'hexafluorure de soufre (SF_6) qui formera des radicaux capables de s'attaquer au redépôt inhérent à la gravure physique. A priori, trois principaux paramètres peuvent être modulés afin de contrôler la

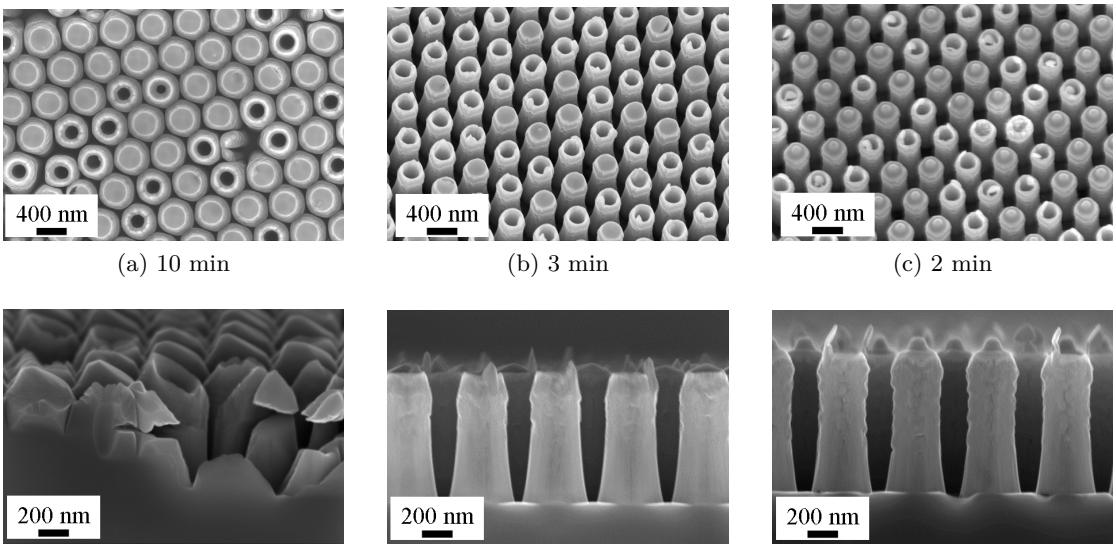
gravure du haut des nanotubes de SiC : la durée d'exposition au plasma, la dilution de SF_6 dans l'argon et la durée d'exposition au SF_6.

4.1.1.1 Plasma Ar seul.

La première série de tests effectués a porté sur le temps d'exposition au plasma d'Ar seul. Les images MEB présentées sur la figure 4.1 permettent d'observer l'effet de la durée d'exposition au plasma Ar sur les nanotubes de SiC courts. Il est possible de remarquer que pour des temps d'exposition longs, un fort redépôt de matière se forme autour des nanotubes. Relevons par ailleurs la forte hétérogénéité des nanostructures élaborées : certains nanofils n'ont pas été transformés en nanotubes. Nous avons regroupé dans le tableau 4.1 les valeurs des hauteurs des nanotubes de SiC avant et après gravure plasma, mais aussi les valeurs mesurées du redépôt en bas des nanotubes ainsi que la vitesse moyenne de gravure. La première remarque qui peut être faite c'est que le plasma argon seul permet bien d'ouvrir les nanotubes de SiC mais le redépôt est très important, même pour les très faibles durées de gravure. En effet, pour un plasma d'Ar de 10 min, les mesures sur les nanotubes n'ont même pas pu être effectuées du fait du trop fort redépôt et pour une durée d'exposition de seulement 2 min les nanotubes sont tout juste ouverts malgré un redépôt non négligeable.

Tableau 4.1 – Dimensions relevées des nanotubes de SiC initiaux ainsi que les mesures des nanotubes SiC après application d'un plasma d'argon pour ouvrir les nanotubes, pour de durées d'exposition de 10, 3 et 2 min.

Nanotubes de SiC initiaux	Nanotubes de SiC Plasma Ar 10 min	Nanotubes de SiC Plasma Ar 3 min	Nanotubes de SiC Plasma Ar 2 min
Hauteur : 1000 nm	Hauteur : non mesurable	Hauteur : 920 nm	Hauteur : 960 nm
Diamètre en haut : 350 nm	Largeur du redépôt à la base : non mesurable	Largeur du redépôt à la base : 100 nm	Largeur du redépôt à la base : 45 nm
Diamètre à la base : 350 nm	Vitesse de gravure : non mesurable	Vitesse de gravure : 27 $nm.s^{-1}$	Vitesse de gravure : 20 $nm.s^{-1}$



(a) 10 min (b) 3 min (c) 2 min

(d) 10 min, vue à 85° (e) 3 min, vue à 90° (f) 2 min, vue à 90°

FIGURE 4.1 – Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar, pour des durées d'exposition différentes : (a) et (d) 10 min ; (b) et (e) 3 min ; (c) et (f) 2 min.

4

4.1.1.2 Plasma Ar/SF_6.

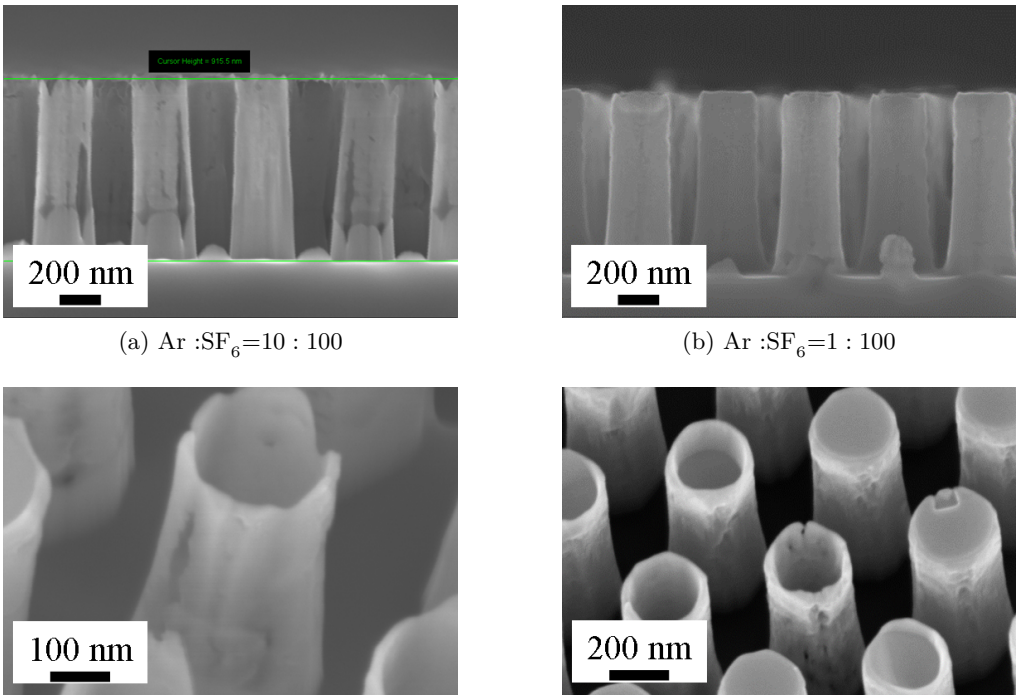
De ce fait, il est nécessaire d'introduire une nouvelle espèce dans le plasma, le SF_6 qui va permettre de graver ce rédépôt, et qui en contrepartie va accélérer la vitesse de gravure des nanotubes de SiC [4]. Les réactions chimiques qui permettent au gaz SF_6 de graver le SiC sont présentées par l'équation 4.1. La première étape consiste en la génération des espèces réactives dans le plasma. Ensuite, ces espèces réactives vont venir casser les liaisons Si–C selon deux mécanismes, formant ainsi des espèces SiF_x et CF_y qui seront évacuées par pompage.

$$\begin{aligned} [SF_6] + e^- &\longrightarrow [SF_5^+] + [F] + 2e^- \\ \langle SiC\rangle + 8[F] &\longrightarrow [SiF_4] + [CF_4] \\ \text{ou } \langle SiC\rangle + [SF_x^+] &\longrightarrow [SiF_x] + [CF_y] + [SF_z^+] \end{aligned} \tag{4.1}$$

L'addition de SF_6 nécessite de déterminer le rapport de dilution dans l'argon, puisqu'un plasma pur de SF_6 attaquerait isotropiquement les nanotubes de SiC. Deux valeurs de dilution ont été testées : 10 % et 3 % pour des temps de gravure de 120 puis 90 secondes. Les résultats de ces gravures sont présentés sur la figure 4.2 : clairement un plasma trop riche en SF_6 attaque trop les flancs des nanotubes de SiC en plus d'attaquer le redépôt. En revanche la dilution de 3 % du SF_6 dans l'argon donne des résultats acceptables. Le tableau 4.2 reporte les mesures réalisées sur ces nanotubes de SiC afin de déterminer les meilleurs paramètres de plasma.

Tableau 4.2 – Dimensions relevées des nanotubes de SiC initiaux ainsi que les mesures des nanotubes SiC après application d'un plasma d'Ar/SF_6 pour ouvrir les nanotubes, dans différentes conditions expérimentales.

Nanotubes de SiC initiaux	Nanotubes de SiC Plasma Ar/SF_6 de 120 s. Dilution Ar :SF_6= 10 : 100	Nanotubes de SiC Plasma Ar/SF_6 de 90 sec. Dilution Ar :SF_6= 3 : 100
Hauteur : 1000 nm	Hauteur : 915 nm	Hauteur : 920 nm
Diamètre en haut : 350 nm	Attaque des flancs : -15 nm	Légère attaque des flancs en haut Léger redépôt à la base
Diamètre à la base : 350 nm	Vitesse de gravure : 42 nm.s^{-1}	Vitesse de gravure : 60 nm.s^{-1}



(a) Ar :SF_6=10 : 100

(b) Ar :SF_6=1 : 100

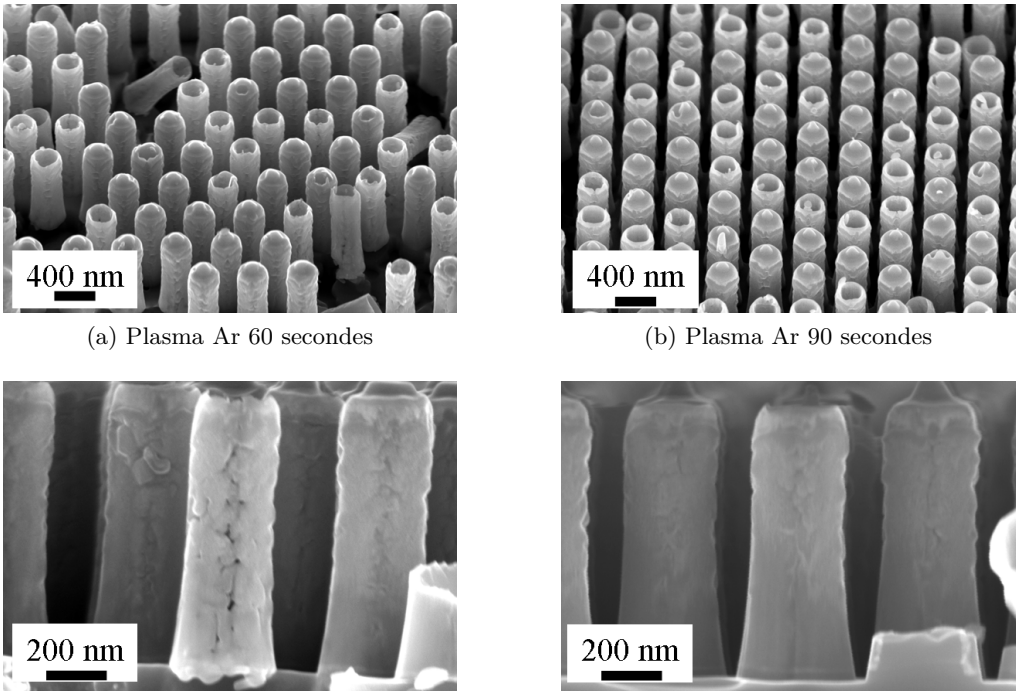
(c) Ar :SF_6=10 : 100

(d) Ar :SF_6=1 : 100

FIGURE 4.2 – Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar/SF_6, pour des dilutions Ar :SF_6 différentes : (a) et (c) 10 %; (b) et (d) 1 %.

4.1.1.3 Plasma Ar seul suivi d'un Plasma Ar/SF_6.

Les résultats de l'utilisation d'un plasma Ar/SF_6 sont certes corrects pour une forte dilution (dilution maximale), mais l'attaque légèrement trop importante du haut des nanotubes et le redépôt au pied des nanotubes reste un problème. Une autre solution a donc été envisagée qui consiste à graver d'abord le haut des nanotubes avec un plasma Ar seul, puis de venir exposer les nanotubes de SiC ainsi ouverts à un plasma Ar/SF_6 de « nettoyage ». Les nanotubes de SiC ainsi ouverts sont présentés sur la figure 4.3 et arborent une morphologie très proche de celle des nanotubes de SiC initiaux.



(a) Plasma Ar 60 secondes

(b) Plasma Ar 90 secondes

(c) Plasma Ar 60 secondes

(d) Plasma Ar 90 secondes

FIGURE 4.3 – Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar suivie d'une gravure plasma Ar/SF_6 de « nettoyage » de 30 secondes. Les temps d'exposition au plasma Ar ont été de : (a) et (c) 60 secondes ; (b) et (d) 90 secondes.

En utilisant un plasma de gravure et en modifiant les paramètres du plasma, nous avons été en mesure d'ouvrir les nanotubes de SiC et ainsi de pouvoir accéder au fort rapport surface sur volume qui fait tout l'intérêt de ces nano-objets. Cependant, cette étape n'est qu'intermédiaire et d'autres procédés sont à envisager avant de pouvoir utiliser réellement ces nanotubes de SiC.

4.1.2 Croissance d'une couche complète de SiC

Nous avons pu constater, notamment dans la partie 3.3 portant sur l'élaboration de nanotubes de SiC, la puissance du phénomène d'exodiffusion. De ce fait, l'idée d'utiliser ce phénomène ainsi que la structuration particulière de la surface de Si des échantillons où des nanofils de Si ont été gravés pour élaborer une couche complète de SiC en surface a été envisagée. Partant de l'hypothèse que l'augmentation de la température et l'augmentation de

la durée du palier de carburation permettrait d'augmenter l'exodiffusion des atomes de Si à travers SiC et sachant que l'intégrité des nanofils de Si n'était pas une priorité, l'expérience présentée sur la figure 4.4 a été réalisée sur un échantillon complet de ∼1 cm^2 de nanofils de Si courts gravés.

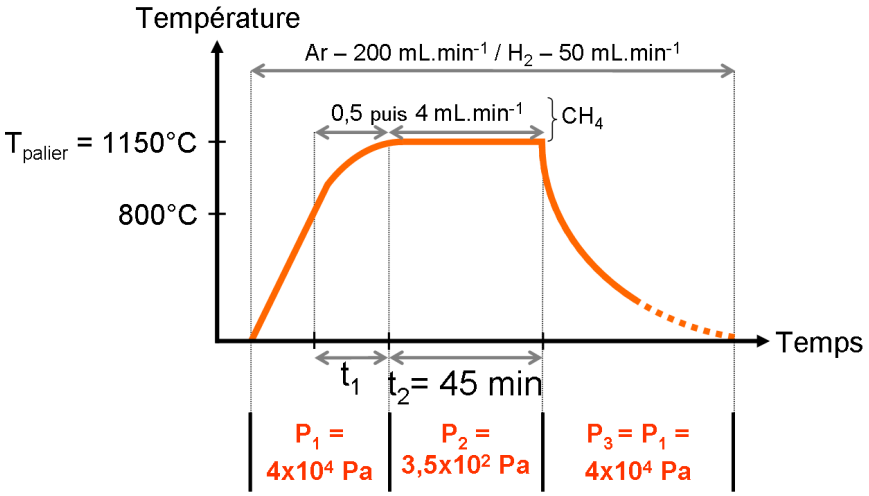


FIGURE 4.4 – Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir une couche complète de SiC d'environ 1 cm^2. La durée du palier de carburation a été fixée à 45 min, pour une température de palier de 1150°C. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés.

Les caractérisations physico-chimiques effectuées ont confirmé la présence d'une couche polycristalline de 3C–SiC de ∼450 nm d'épaisseur sur toute la surface de l'échantillon. Comme on peut le voir sur la figure 4.5, l'imagerie MEB révèle une couche polycristalline irrégulière mais complète à la surface. De même, une lame mince de type coupe transversale a été effectuée et permet d'observer la couche de SiC en coupe ainsi que la partie où se trouvaient les nanofils de Si (cf. figure 4.6). Il apparaît que la majeure partie des nanofils ont été vidés pour former la couche de SiC comme nous le souhaitions ; même les atomes de Si du substrat ont été en partie exodiffusés pour former cette couche complète comme l'atteste le trou visible en bas à droite de la figure 4.6a. En revanche, l'image STEM en champ sombre de la figure 4.6c révèle la présence de défauts structuraux planaires tels que les fautes d'empilements. Il est aussi possible d'observer un contraste de grains (cf. figure 4.6c).

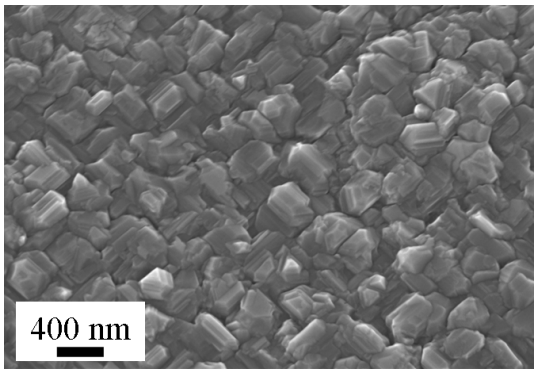
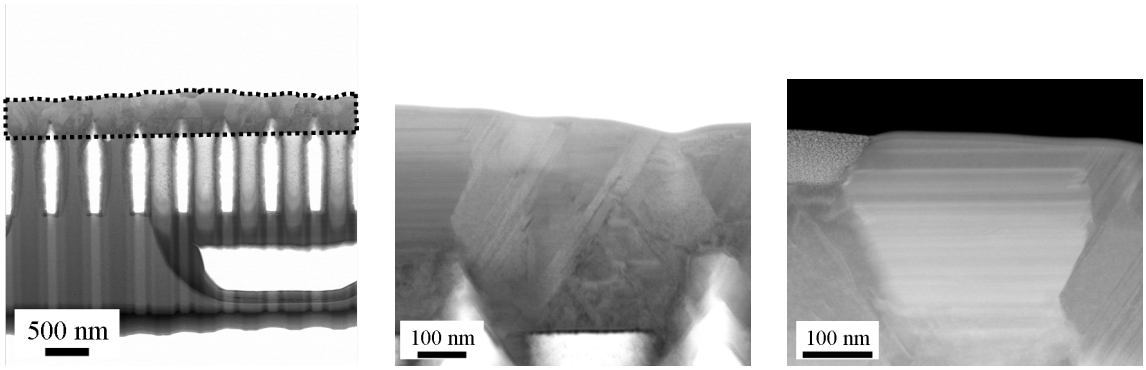


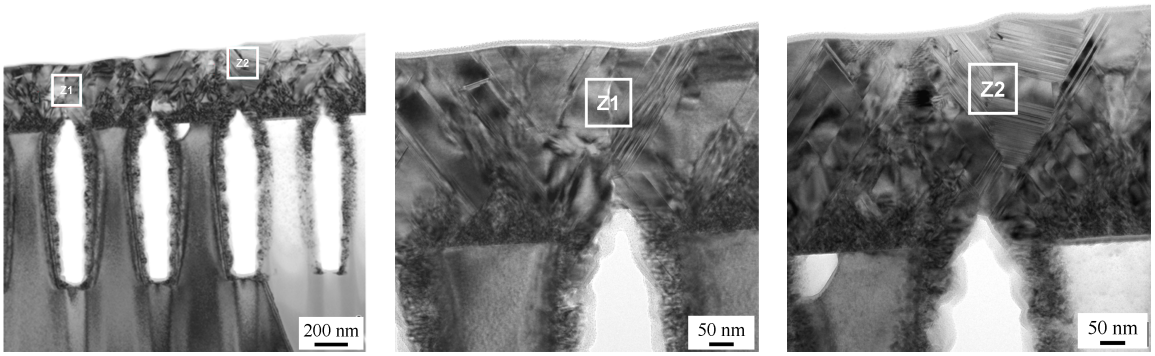
FIGURE 4.5 – Image MEB en vue du dessus de la couche de SiC recouvrant entièrement l'échantillon de 1 cm^2 où l'aspect cristallin est bien visible.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.6 – (a) Image STEM en champ clair de la lame mince de type coupe transversale réalisée sur l'échantillon ayant une couche de SiC en surface. Cette couche est identifiée et mesure ∼450 nm d'épaisseur. On peut constater que même le substrat de Si a été source d'atomes de Si pour la croissance de cette couche. (b) Zoom sur le haut d'un des anciens nanofils où un grain bien visible. (c) Image STEM en champ sombre où des défauts structuraux planaires sont visibles, ainsi qu'un contraste de grains.

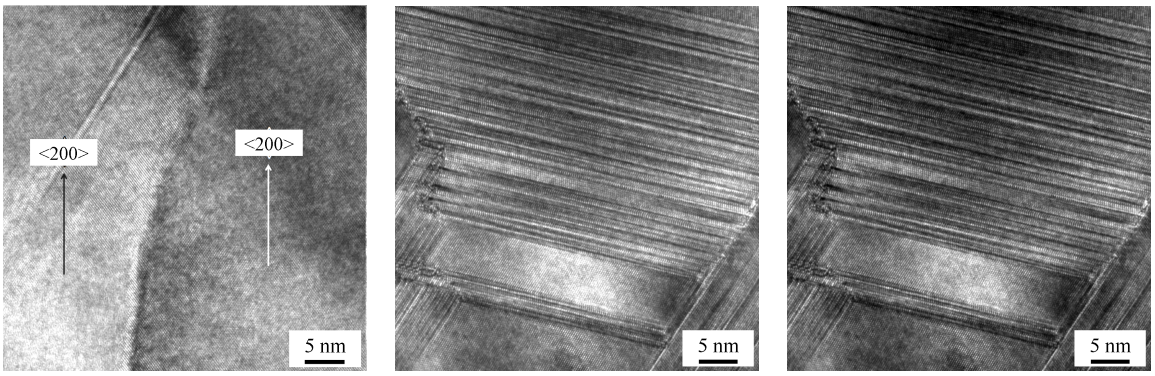
Cette lame mince a par ailleurs été caractérisée par MET, au niveau de deux joints de grains apparents $Z1$ et $Z2$, comme indiqué sur la figure 4.7a. La première information qu'il a été possible de tirer de cette analyse est la présence de nombreuses fautes d'empilements (cf. figure 4.8c) qui globalement sont moins nombreuses en s'éloignant du substrat. À noter qu'aucun joint d'antiphase n'a été observé dans cette zone, puisque aucune inversion de contraste n'est apparue lors de la comparaison des images réalisées en champ clair et en champ sombre autour de différentes tâches de diffraction. Les directions de croissance des grains de 3C–SiC ont été identifiées comme étant ⟨200⟩ dans les deux zones observées (cf. figures 4.8a et 4.8b). Le cliché de diffraction présenté en insert sur la figure 4.8b a permis d'identifier le carbure de silicium cubique.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.7 – (a) Image MET en champ clair de la lame mince de type coupe transversale réalisée sur l'échantillon ayant une couche de SiC en surface avec encadré les deux zones étudiées en haute résolution. (b) Zoom sur la zone $Z1$. (c) Zoom sur la zone $Z2$.

La qualité cristalline de cette couche est remarquable, puisque comme il est possible de l'observer sur le spectre Raman présenté sur la figure 4.9 la largeur à mi-hauteur du pic TO du 3C–SiC est de 11 cm^{-1} ce qui est tout à fait correct si l'on compare cette valeur à la largeur à mi-hauteur mesurée sur l'échantillon de 3C–SiC monocristallin qui nous sert de



(a) (b) (c)

FIGURE 4.8 – (a) Image MET HR de la zone $Z1$, au niveau d'un joint de grain. Chaque grain est orienté selon un axe de zone de type $\langle 011 \rangle$. Les directions de croissance de type $\langle 200 \rangle$ ont été identifiées pour chacun des grains. (b) Image MET HR de la zone $Z2$, dans une zone où le grain est dépourvu de fautes d'empilements on retrouve (grâce à la transformée de Fourier de l'image) le cliché de diffraction du 3C–SiC en axe de zone [011]. (c) Image MET HR dans la zone $Z2$, où de nombreuses fautes d'empilements apparaissent.

référence qui est de 4 cm^{-1}. De plus le mode LO du 3C–SiC ressort légèrement par rapport au second ordre du silicium. En revanche, du carbone amorphe apparaît aussi sur le spectre. Le calcul du désaccord de maille de la couche révèle en revanche une légère contrainte dans la couche de l'ordre de 0,1 %, cette valeur positive correspondant à un cas en tension (cf. équation 4.2).

$$\left(\frac{\Delta a}{a_{3C}}\right) = \frac{796,5 - \omega(TO)}{3734} = 0,1\,\% \tag{4.2}$$

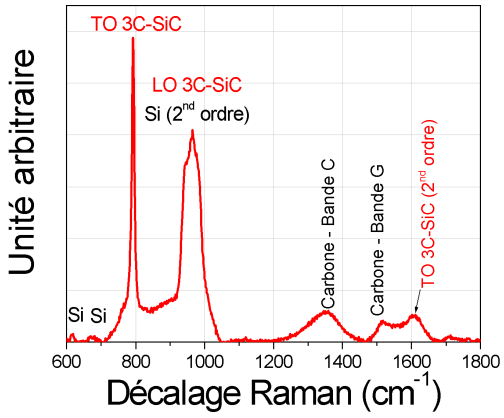


FIGURE 4.9 – Graphique représentant le spectre Raman de la couche de 3C–SiC élaborée par exodiffusion de Si. Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW.

Bien qu'il reste autour de cette expérience de nombreux points à éclaircir, ne serait-ce que concernant la répétabilité, l'idée d'utiliser pour l'élaboration de couches de SiC un substrat patterné avec des nanofils de Si et d'utiliser l'exodiffusion pour former la couche, est

intéressante. Notamment, une reprise d'épitaxie sur une telle couche permettrait peut-être de tenter de décoller la couche de SiC pour s'affranchir du substrat de Si.

4.2 Intégration des nanostructures 1D à base de SiC et mesures électriques

Nous avons auparavant exposé les travaux qui ont mené à l'élaboration de deux types de nanostructures 1D en SiC : les nanofils cœur-coquille Si-SiC et les nanotubes de SiC. Nous aborderons dans cette partie l'aspect final de ce projet de thèse, qui consiste à utiliser les nanostructures 1D à base de SiC en tant que composants actifs pour la micro- nano-électronique. En effet, nous avons expliqué dans le chapitre 1 que les nanostructures 1D étaient pressenties pour servir dans ce domaine. Au sein des laboratoires LTM et IMEP-LAHC les technologies d'intégration, c'est-à-dire d'utilisation de nanofils comme brique de base de nano-transistors, ont été développées [5–9]. De plus le laboratoire IMEP-LAHC dispose de stations sous pointes, appareils permettant d'appliquer et de mesurer de faibles courants et tensions, qui serviront pour la caractérisation électrique des dispositifs élaborés.

Dans cette partie, nous commencerons par présenter le protocole d'intégration qui a été utilisé pour fabriquer des nano-transistors à effet de champ à base de nanostructures 1D. Nous développerons ensuite les résultats des mesures électriques effectuées sur trois types de nanostructures 1D :

- Des nanofils de Si gravés n'ayant pas subi de carburation. Ces transistors serviront de point de comparaison pour l'étude électrique ;
- Des nanofils cœur-coquille Si-SiC ;
- Des nanotubes de SiC.

4.2.1 Protocole d'intégration

La majeure partie des étapes d'intégration des nanostructures 1D a été effectuée sur la Plateforme Technologique Amont (PTA), salle blanche commune au laboratoire INAC (Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA-UJF) et à la FMNT (Fédération des Micro et Nano Technologies). Cette salle blanche de classe 1000 est équipée des outils nécessaires à la fabrication de nano-transistors à effet de champ à nanofils (nanoFETs).

Nous présenterons ici les étapes d'intégration d'une nanostucture 1D générique menant à l'élaboration d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanofil à grille face arrière. De manière schématique, ce composant prendra la forme présentée sur la figure 4.10 et est composé des éléments suivants :

- Un substrat de Si(100) dégénéré p^{++} qui servira de grille arrière ;
- Une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) qui fera office d'oxyde de grille pour le transistor ;
- Une nanostructure 1D déposée sur la couche de Si_3N_4 qui jouera le rôle de canal du transistor ;
- Enfin deux contacts métalliques aux extrémités de la nanostructure 1D qui feront office de source et de drain.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur ce composant. Tout d'abord, il est à remarquer

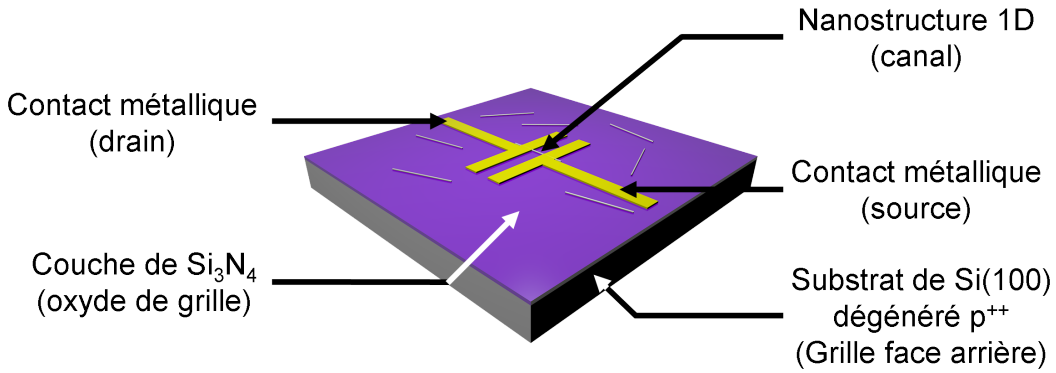


FIGURE 4.10 – Représentation schématique d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanofil à grille face arrière.

que cette structure particulière est une structure de test. En effet, un seul transistor est réalisé par substrat de Si(100) dégénéré p^{++}, la densité d'intégration est donc extrêmement faible même si ce n'est pas l'objectif visé avec cette structure. Un tel composant a surtout l'intérêt d'être facilement réalisable et ne demande qu'un petit nombre d'étapes d'intégration. Les résultats sont donc plus rapidement obtenus. L'idée ici est donc d'utiliser cette structure pour des tests avant de migrer vers des géométries plus complexes, à grille enrobante ou encore à géométrie verticale.

Une fois ce point discuté, nous pouvons décrire les principales étapes technologiques permettant la fabrication de ce nano-transistor à effet de champ à canal à nanostructure 1D planaire (cf. figure 4.11).

1. Partant d'un substrat de Si(100) dégénéré p^{++} disponible dans le commerce, la première étape consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur d'une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 de ∼200 nm d'épaisseur (cf. figure 4.11a) ;
2. Une fois cette étape réalisée, le substrat est enduit d'une résine de protection puis découpé en morceau d'environ 1 cm^2. La résine de protection ainsi que les poussières de découpe qui se sont accumulées dessus sont alors éliminées par attaque chimique dans l'acétone ;
3. L'étape suivante consiste à venir déposer les nanostructures 1D à intégrer sur la surface de Si_3N_4. Pour y parvenir, le substrat de nanostructures 1D est d'abord immergé dans une solution d'isopropanol $CH_3CH(OH) - CH_3$ puis les nanostructures sont désolidarisées du substrat par l'application d'ultrasons. Ces nanostructures en solution dans l'isopropanol sont alors déposées sous forme de gouttes sur le substrat d'intégration (cf. figure 4.11c). Enfin l'isopropanol est évaporé sur une plaque chauffante (cf. figure 4.11d) ;
4. Étalement d'une résine négative photosensible (MA-N 2410) est la première étape de la définition des contacts métalliques du drain et de la source (cf. figure 4.11e) ;
5. S'en suit la disposition du masque de lithographie au-dessus d'une nanostructure par contrôle optique. Le masque de lithographie permet de définir la longueur du canal. Dans notre cas, la distance entre le drain et la source est de 1 µm (cf. figure 4.11f) ;
6. Une fois le masque aligné, la résine non-protégée est insolée par une lampe émettant dans l'ultra-violet profond, 365 nm (cf. figure 4.11g) ;
7. La résine non insolée est alors retirée à l'aide d'une solution spécifique nommée « AZ developper MIF 326 », puis l'échantillon est soumis à un plasma de dioxygène afin de

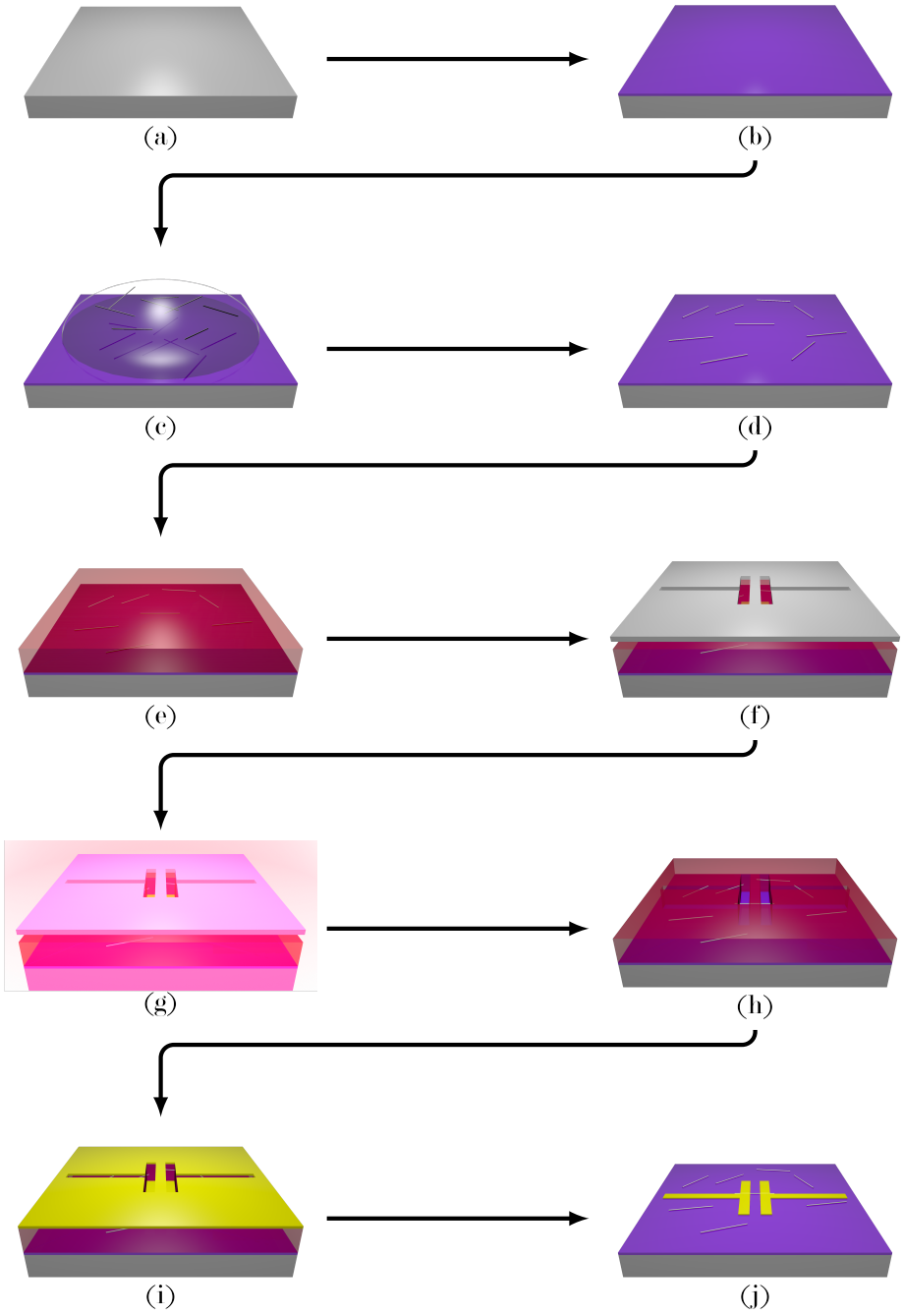


FIGURE 4.11 – Les principales étapes de fabrication d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanostructure 1D : (a) Substrat de Si dégénéré p^{++}. (b) Dépôt d'une couche de Si_3N_4 faisant office d'oxyde de grille. (c) Dépôt d'une goutte d'isopropanol contenant des nanostructures 1D. (d) Évaporation de l'isopropanol pour déposer les nanostructures sur la surface. (e) Étalement d'une résine négative photosensible. (f) Alignement d'un masque de lithographie définissant le drain et la source. (g) Insolation par photolithographie. (h) Retrait, par un révélateur, de la résine insolée. (i) Dépôt des contacts par évaporation de Ni/Al. (j) Retrait par « lift-off » du métal déposé sur la résine.

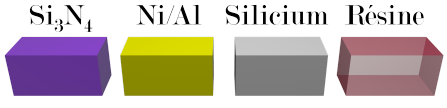
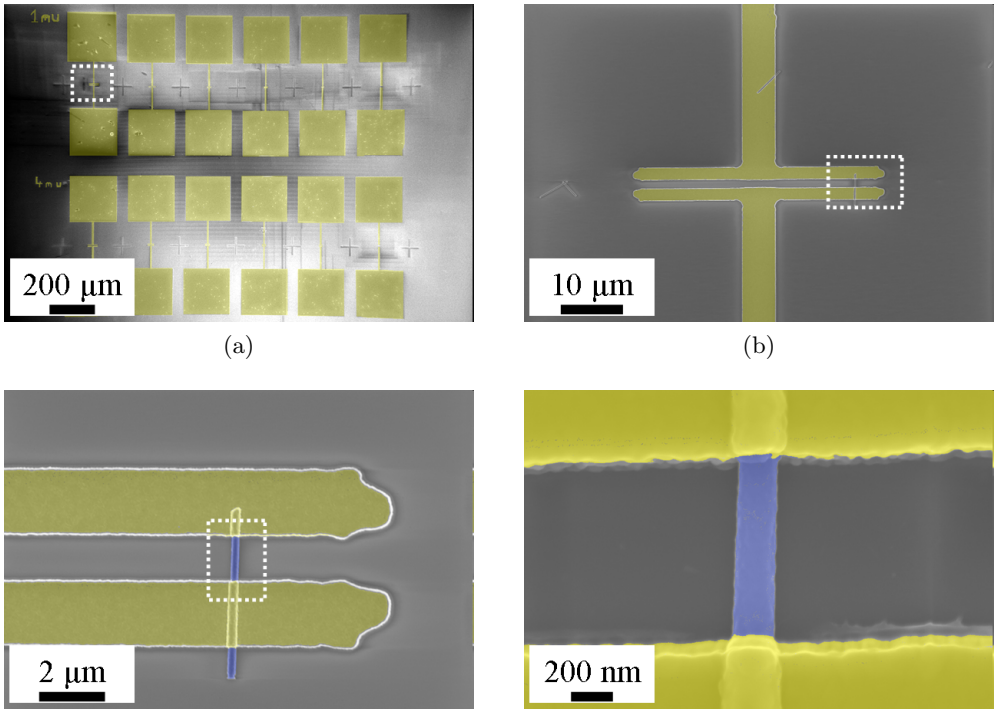


FIGURE 4.12 – Légende de la figure 4.11

nettoyer les contacts. Enfin une solution d'acide fluorhydrique est utilisée pour désoxyder la nanostructure 1D avant le dépôt de métal (cf. figure 4.11h) ;

8. Une couche métallique composée de 120 nm de nickel et de 100 nm d'aluminium est ensuite déposée par évaporation. Cette couche vient se déposer dans les motifs définis par la lithographie et forme donc les contacts (cf. figure 4.11i) ;
9. L'échantillon est alors plongé dans une solution d'acétone afin de dissoudre la résine non-insolée, ce qui aura pour effet de faire partir le métal déposé au-dessus de cette résine. Cette étape dite de « lift-off » est généralement suivie d'un dernier plasma de nettoyage afin de rendre les contacts propres (cf. figure 4.11j). Le nano-transistor est enfin terminé.

Afin de mieux appréhender les composants qui seront étudiés électriquement par la suite, des images MEB d'un échantillon de Si(100) dégénéré p^{++} sur lequel un nano-transistor à effet de champ a été fabriqué, sont présentés sur la figure 4.13.



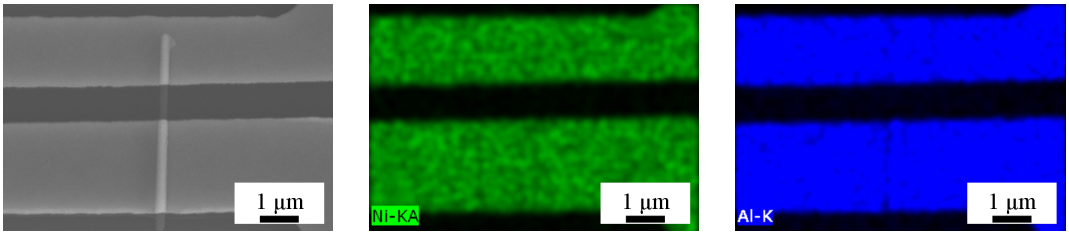
(a) (b) (c) (d)

FIGURE 4.13 – Images MEB du nano-transistor à effet de champ à canal nanofil de Si observé à différents grossissement. Les zones métallisées ont été surlignées en jaune, le nanofil a été surligné en bleu.

Une fois ces étapes d'intégration réalisées, les contacts métalliques au niveau du drain et de la source ne sont pas optimisés. En effet, le passage des électrons du métal vers la nanostructure 1D nécessite un contact très propre au risque de former des résistances parasites. De ce fait, il est généralement admis qu'un recuit des contacts est nécessaire pour optimiser ces derniers [3]. Ce recuit sous atmosphère neutre (gaz diazote N_2) permet de faire diffuser les atomes de nickel et d'aluminium dans la nanostructure 1D.

Sur la figure 4.14, sont présentées les données collectées à l'aide du détecteur EDX installé

dans le MEB, sur un échantillon qui n'a pas subi de recuit. Les cartographies du nickel (cf. figure 4.14b) et de l'aluminium (cf. figure 4.14c) permettent de localiser ces deux éléments uniquement dans les zones où a eu lieu l'évaporation (cf. étapes (i) et (j) figure 4.11).



(a) (b) (c)

FIGURE 4.14 – (a) Image MEB d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC ayant été intégré dans un nano-transistor à grille face arrière. (b) Cartographie EDX de l'élément nickel. (c) Cartographie EDX de l'élément aluminium.

Nous venons de présenter les différentes étapes menant à la réalisation d'un nano-transistor à effet de champ à canal à nanostructure 1D. L'architecture présentée est certes très simple, mais elle a le mérite d'être rapidement réalisable et reproductible.

4.2.2 Caractérisation électrique des transistors à effet de champ

Nous exposerons dans cette section les différentes caractéristiques électriques qui sont attendues pour un transistor à effet de champ. À partir de ces mesures électriques, il est possible de déduire des données physiques concernant le dopage, ou encore la mobilité apparente des porteurs majoritaires dans le canal. Ces mesures électriques nécessitent d'avoir un effet de la tension de grille V_G sur le courant passant entre le drain et la source I_{DS}. Nous présentons les mesures électriques sur des courbes typiques d'un transistor à effet de champ :

- Généralement, les caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$, pour différentes tensions de grille, d'un transistor à effet de champ ont l'allure des courbes présentées sur la figure 4.15. Il est possible d'observer sur un tel réseau de courbes l'effet de la tension de grille notamment dans la région de saturation ;
- Lorsqu'on mesure le courant I_{DS} en fonction de la tension de grille, il est possible d'obtenir les courbes présentées sur la figure 4.16, ces courbes étant tracées avec l'échelle des ordonnées linéaire (cf. figure 4.16a) et en logarithme (cf. figure 4.16b), respectivement. À partir de ces courbes, plusieurs données caractéristiques du transistor peuvent être retrouvées :
  - La tension de seuil, notée V_T, et qui correspond à la valeur de V_G à partir de laquelle le courant passe dans le canal, peut être extraite,
  - De même, il est possible de remonter à la transconductance g_m du transistor, qui correspond à la dérivée du courant I_{DS} pour une faible valeur de tension V_{DS} (régime linéaire). Cette transconductance est directement corrélée aux paramètres physiques du transistor, telles que la largeur du canal Z, la longueur du canal L, la mobilité apparente des porteurs de charges (μ_{app}) et la capacité de l'oxyde de grille, notée C_{ox} et exprimée en Farad par unité de surface (cf. équation 4.3). Outre le fait de permettre la mesure de ces paramètres physiques, une valeur importante de la transconductance permet aussi de savoir qualitativement que la tension de grille a un effet important

sur la conductance du canal,

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} = \frac{Z}{L}\mu_{app}C_{ox}V_D \tag{4.3}$$

Notons que dans le cas de nano-transistors à base de nanofils [6, 10], la capacité de l'isolant de grille est directement exprimée en Farad, et plusieurs modèles permettant de remonter à la capacité de l'isolant d'un nano-transistor à effet de champ existent, que nous développerons dans la partie 4.2.4. Il vient alors que la formule de la transconductance s'exprime ainsi (cf. équation 4.4) :

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} = \frac{\mu_{app}C_{ox}V_D}{L^2} \tag{4.4}$$

– La valeur du ratio I_{on}/I_{off} permet de connaître les pertes de courants dues aux fuites internes au transistor, mais aussi de connaître la vitesse de réponse du transistor à la sollicitation due à la tension de grille,
– Enfin la pente sous seuil relevée sur la courbe de la figure 4.16b pour une faible valeur de tension entre le drain et la source, permet de caractériser le contrôle du transistor par la grille. Plus la pente sous seuil est basse, plus le transistor est contrôlé.

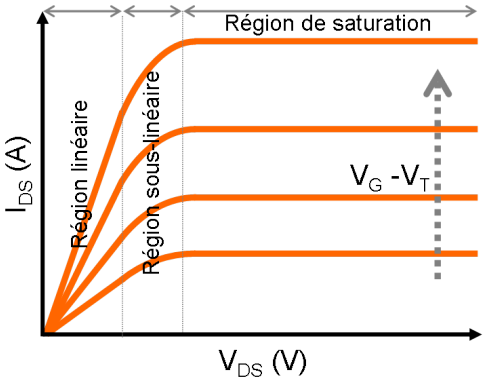


FIGURE 4.15 – Caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$, pour différentes tension de grille, typiques d'un transistor à effet de champ. Trois régions sont distinguables : la région de linéarité, où le courant est proportionnel à la tension appliquée, la zone de saturation où quelle que soit la tension V_{DS} appliquée le courant I_{DS} est constant et la zone sous-linéaire qui correspond à la transition entre les deux précédentes.

Ce sont donc ces caractéristiques électriques que nous tenterons d'obtenir dans les parties suivantes, où nous commencerons par présenter les mesures électriques en elles-mêmes, avant de chercher à interpréter ces mesures en terme de propriétés physiques intrinsèques aux nano-objets utilisés.

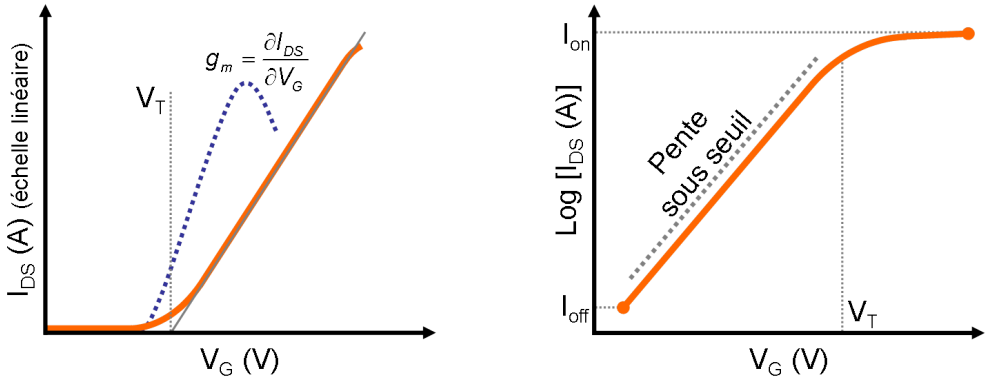


FIGURE 4.16 – Caractéristiques $I_{DS} = f(V_G)$ pour des faibles valeurs de V_G. (a) L'échelle en ordonnées est linéaire. (b) L'échelle en ordonnées est logarithmique.

4.2.3 Résultats des mesures électriques réalisées

Nous développerons dans cette partie les résultats des mesures électriques qui ont été effectuées sur les différents nano-transistors à effet de champ réalisés en utilisant les nanostructures 1D suivantes comme canal : nanofils de Si, un nanofils cœur-coquille Si-SiC et enfin nanotubes de SiC. Pour chaque type de nanostructures, trois composants ont été fabriqués. À part lorsque cela est mentionné, les courants de fuites par la grille —I_G— ont généralement été mesurés autour de 10^{-12} A, ce qui suggère une bonne qualité de l'isolant de grille.

4.2.3.1 Nanofils de silicium comme référence

Il a été choisi d'intégrer des nanofils de Si non-carburés afin d'avoir un point de référence pour cette étude électrique. Trois nano-transistors à canal nanofil de Si à grille face arrière ont été fabriqués. Nous regroupons sur la figure 4.17 les images MEB de ces trois nano-transistors. Il est possible d'observer que le deuxième nano-transistor à canal nanofil de Si à grille face arrière est en fait constitué de deux nanofils de Si : il est en effet difficile de déterminer à l'aide du microscope optique de l'appareil de photolithographie si l'on contacte un nano-objet ou deux nano-objets collés.

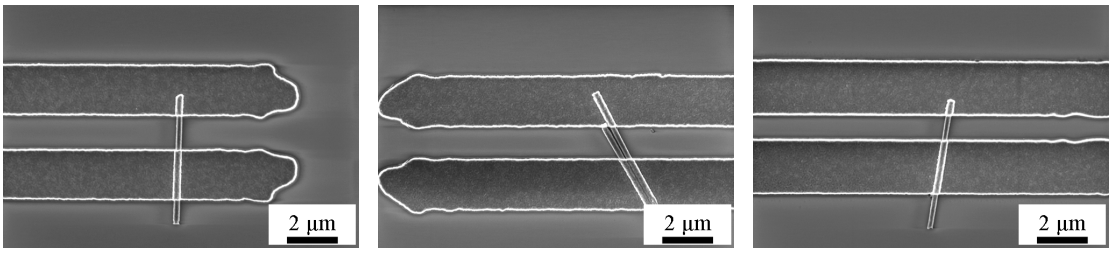
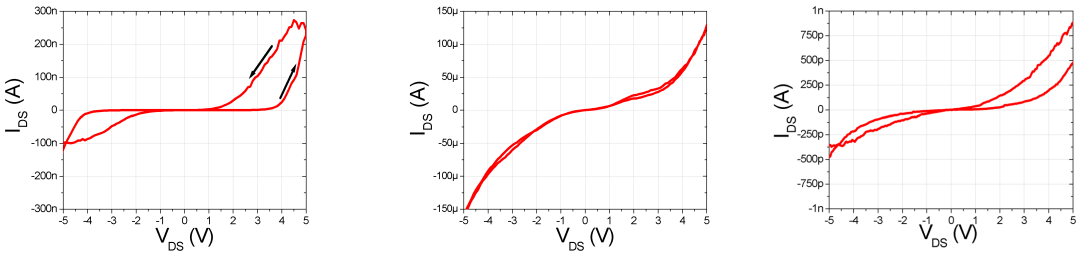


FIGURE 4.17 – Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils Si à grille face arrière.

La première mesure électrique réalisée sur ces transistors a consisté à appliquer une tension V_{DS} variant entre -5 V et +5 V puis de +5 V et -5 V (pas de 0,2 V) entre le drain et la source —la source étant connectée à la masse— et à mesurer le courant I_{DS} passant entre le drain et la source, pour une tension de grille V_G nulle. Ces mesures électriques sont présentées sur la figure 4.18 pour les trois nano-transistors à base de nanofils de Si. La première chose à remarquer est la dispersion des comportements entre ces trois courbes. En effet, que ce soit l'allure générale des courbes ou les valeurs de courants mesurées, les trois courbes sont différentes :

- La première courbe I_{DS}/V_{DS} présentée sur la figure 4.18a arbore une forte hystérésis selon que l'on monte en tension ou que l'on diminue. De plus les niveaux de courants sont de l'ordre de la centaine de nano-ampère, et un régime stationnaire est visible pour la plage de tension $-1V < V_{DS} < 1V$;
- La deuxième courbe I_{DS}/V_{DS} présentée sur la figure 4.18b montre des valeurs de courant I_{DS} beaucoup plus élevées et une très faible hystérésis ;
- La dernière courbe I_{DS}/V_{DS}, présentée sur la figure 4.18c, révèle des niveaux de courants très faibles, et une hystérésis marquée.



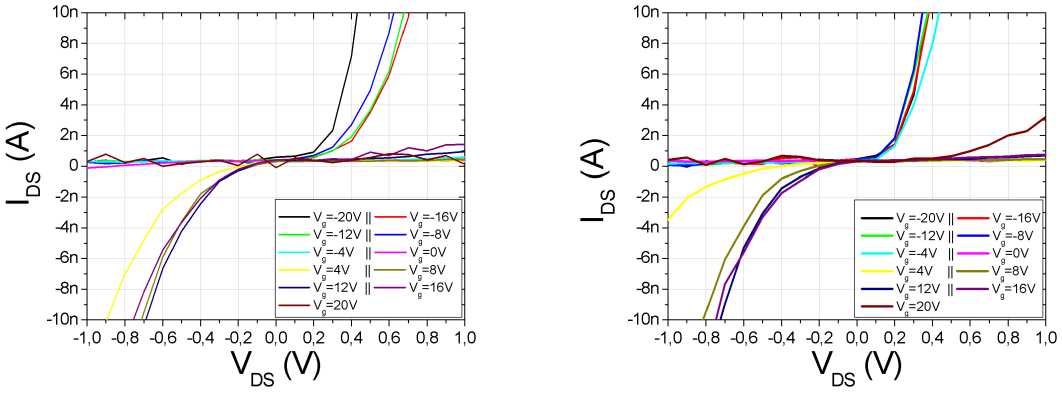
(a) (b) (c)

FIGURE 4.18 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanofils de Si à grille face arrière.

La première information qu'il est possible de ressortir de ces observations est que ces trois nano-transistors fonctionnent puisque pour chacun il est possible de faire circuler du courant entre le drain et la source. Les hystérésis observées peuvent être mises sur le compte d'une accumulation de charges mobiles dans le composant, charges que l'on déplace d'un côté dans un sens de polarisation, puis de l'autre au retour. Ce type d'accumulation est possible notamment au niveau des contacts métalliques, où des résistances et des condensateurs parasites peuvent apparaître.

La tension de la grille en face arrière a ensuite été variée afin de déterminer s'il était possible de s'en servir pour contrôler le courant passant dans le transistor. En effet, dans un transistor à effet de champ idéal, la tension de grille permet de faire varier proportionnellement le courant passant entre le drain et la source. Deux séries de courbes ont été tracées, selon que la tension de grille ait été variée de -20 V à +20 V (sens croissant, cf. figure 4.19a) ou de +20 V à -20 V (sens décroissant, cf. figure 4.19b), à partir des mesures réalisées sur le premier nano-transistor à canal nanofil Si à grille face arrière. Ces deux séries de courbes présentent la même allure, cependant, là où l'on s'attend à une augmentation du courant lorsque la tension V_G augmente, les courbes sont disposées aléatoirement. On peut supposer que le contact électrique a été rompu au cours de la mesure.

Ce type de mesure n'a pas pu être fait sur les deux autres nano-transistors à canal nanofil



(a) Sens croissant (b) Sens décroissant

FIGURE 4.19 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source du premier nano-transistor à nanofil de Si à grille face arrière : (a) Pour une tension de grille variant de -20 V à +20 V par pas de 4 V ; (b) Pour une tension de grille variant de +20 V à -20 V par pas de 4 V.

4

Si à grille face arrière car des fuites de courant de l'ordre de 10 nA sont apparues entre la grille et le drain. Notons par ailleurs que le problème de fuite de l'oxyde de grille s'est répété sur les deux autres nano-transistors à nanofil de Si ce qui a empêché toute mesure avec tension de grille variable.

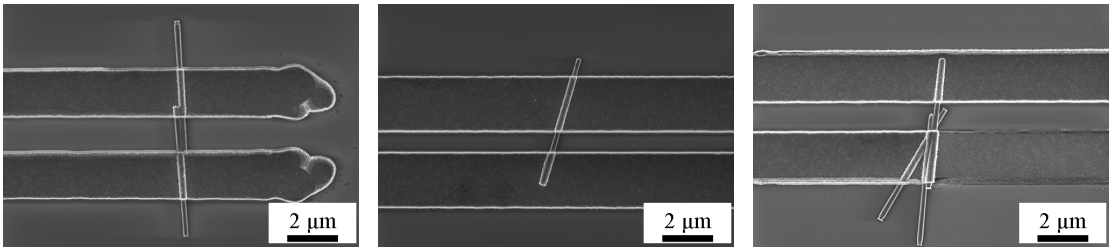
Pour résumer les mesures électriques réalisées sur les nano-transistors à canal nanofil Si à grille face arrière, il est possible de faire passer du courant entre le drain et la source, en revanche, aucun effet de grille n'a été observé. Pour améliorer ces mesures, il serait nécessaire de réaliser un recuit des contacts métalliques, afin de limiter les résistances et capacités parasites notamment, mais surtout il est primordial d'éviter le problème de fuites de l'oxyde de grille.

4.2.3.2 Nanofils cœur-coquille Si-SiC

Nous avons ensuite intégré des nanofils cœur-coquille Si-SiC au sein de nano-transistors à effet de champ à grille face arrière. Trois nano-transistors ont été fabriqués, dont les images MEB sont visibles sur la figure 4.20 : il est possible d'observer que tous sont connectés des deux côtés et que le premier de ces nano-transistors est peut -être constitué de deux nanofils cœur-coquille Si-SiC.

Les mesures électriques du courant I_{DS} passant entre le drain et la source en fonction de la tension V_{DS} appliquée entre le drain et la source, pour une tension de grille V_G nulle, sont présentées sur la figure 4.21. Différentes observations peuvent être faites concernant ces courbes :

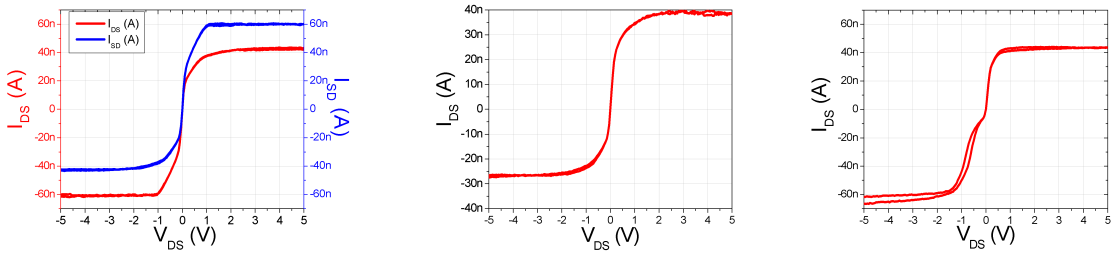
- La courbe $I_{DS} = f(V_{DS})$ du premier nano-transistor est présentée sur la figure 4.21a. Il apparaît un décalage de courant que l'on mesure le courant I_{DS} ou le courant I_{SD}, c'est à dire en inversant le sens de la polarisation. Cette observation s'explique par une différence de métallisation entre les deux contacts source et drain. Encore une fois, un recuit serait nécessaire pour améliorer les contacts ;



(a) (b) (c)

FIGURE 4.20 – Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière.

- Le deuxième nano-transistor offre une courbe classique, avec tout de même le même décalage de courant dû à la différence de métallisation (cf. figure 4.21a) ;
- La dernière courbe $I_{DS} = f(V_{DS})$ présentée (cf. figure 4.21a) montre bien une variation du courant passant entre le drain et la source lorsque la tension courbe V_{DS} est modifiée, cependant une faible hystérésis apparaît ;
- Enfin le fait que les courbes $I_{DS} = f(V_{DS})$ soient linéaires à faible tension de grille montre que les contacts sont ohmiques.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.21 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière.

Nous noterons tout de même que les niveaux de courant I_{DS} sont identiques dans le cas des trois nano-transistors à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC. Enfin le problème de dissymétrie entre les mesures de I_{DS} et I_{SD} pourrait être réglé par un recuit des contacts métalliques.

Effet de grille. Une fois ces premières caractérisations électriques effectuées, nous avons souhaité savoir si un effet de grille était observable sur ces nano-transistors. La figure 4.23 présente les courbes $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour V_G variant de -20 V à +20 V, pour les trois nano-transistors. Clairement, le premier nano-transistor à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière ne présente pas de variation du courant I_{DS} lorsque la tension de la grille est modifiée (cf. figure 4.23a), et il en est de même pour le deuxième nano-transistor à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière (cf. figure 4.23b). En revanche, le troisième nano-transistor à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière est plus intéressant (cf. figure 4.23c). Si l'on effectue un agrandissement de cette figure 4.23c, il apparaît que le courant I_{DS} augmente lorsque la tension de grille augmente (cf. figure 4.24) : un effet de grille

est bien visible et il sera possible d'extraire la mobilité apparente des porteurs majoritaires par la suite (cf. partie 4.2.4).

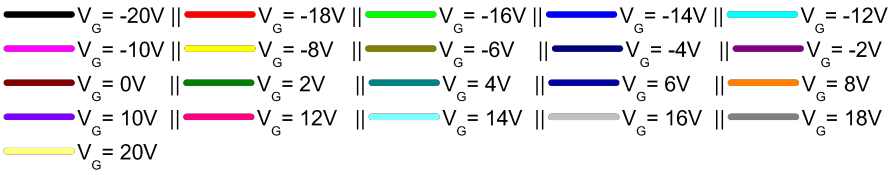
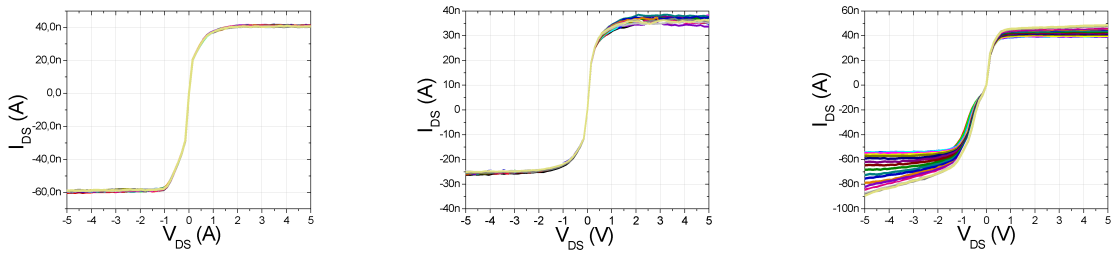
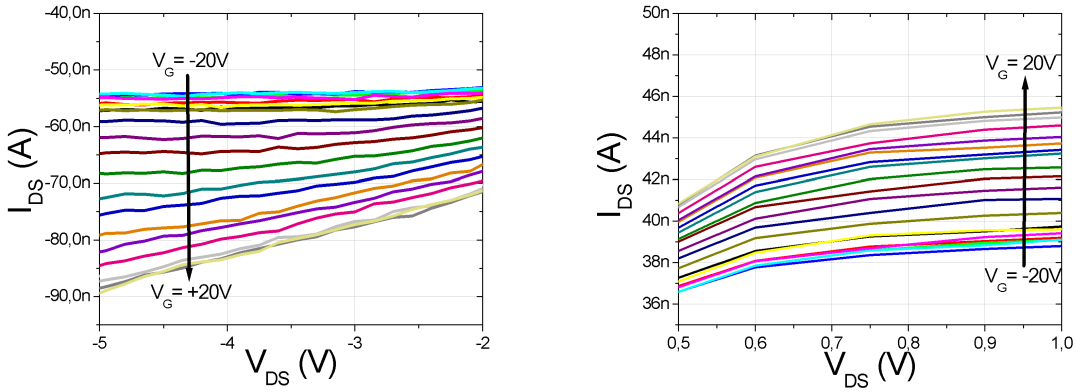


FIGURE 4.22 – Légende des couleurs utilisées pour les différents V_G.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.23 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les trois nano-transistors à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. La légende des couleurs pour les différents V_G est présentée sur la figure 4.22.



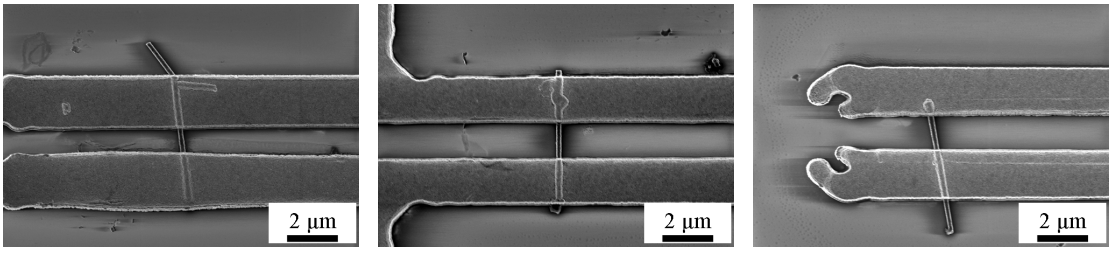
(a) (b)

FIGURE 4.24 – Agrandissement de la mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour le troisième nano-transistor à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. (a) pour $V_{DS} < 0$ V ; (b) pour $V_{DS} > 0$ V. La légende des couleurs est présentée figure 4.22.

4

4.2.3.3 Nanotubes de SiC

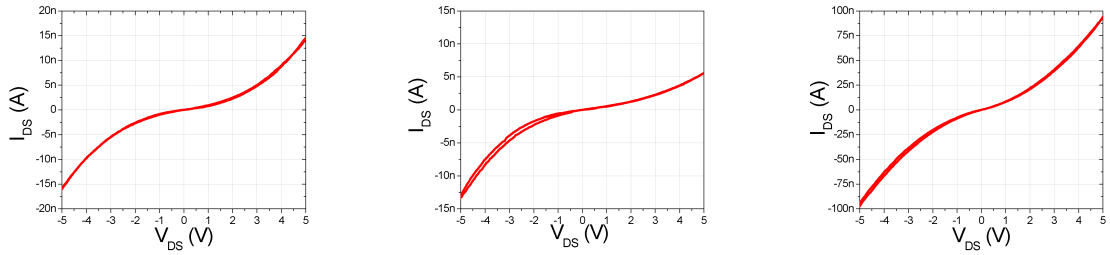
La dernière série de mesures électriques effectuée a porté sur des nano-transistors à effet de champ à grille face arrière élaborés à partir de nanotubes de SiC. Nous reportons les observations MEB des trois nano-transistors à canal à nanotubes de SiC qui ont été réalisés sur la figure 4.25.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.25 – Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière.

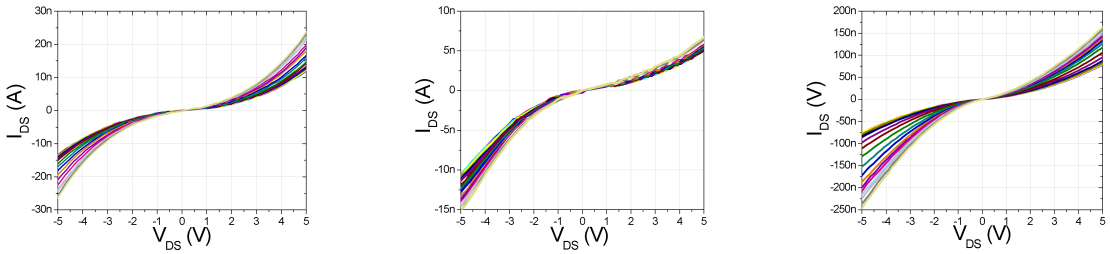
Les courbes $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour une tension de grille V_G nulle des trois nano-transistors à canal nanotubes de SiC à grille face arrière sont présentées sur la figure 4.26. Ces trois courbes sont très comparables, tant en terme d'allure que de niveaux de courant. Il est intéressant de noter qu'autour de la tension $V_{DS} = 0$ V le courant I_{DS} varie très peu. Il est possible d'interpréter ce résultat comme un signe de la difficulté qu'ont les porteurs majoritaires pour pénétrer dans le canal, du fait de contacts non-ohmiques.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.26 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanotubes de SiC à grille face arrière.

Effet de grille. Les résultats des mesures électriques du courant I_{DS} en fonction de la tension imposée entre le drain et la source V_{DS} pour différentes tension de grille V_G sont présentées sur la figure 4.27. Sur deux nano-transistors un effet de la tension de grille V_G est observable (cf. figures 4.27a et 4.27c), ce qui est encore plus visible sur la figure 4.28 où des agrandissements des courbes présentées figures 4.27a et 4.27c a été effectué.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.27 – Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les trois nano-transistors à nanotubes de SiC à grille face arrière. La légende des couleurs est présentée figure 4.22.

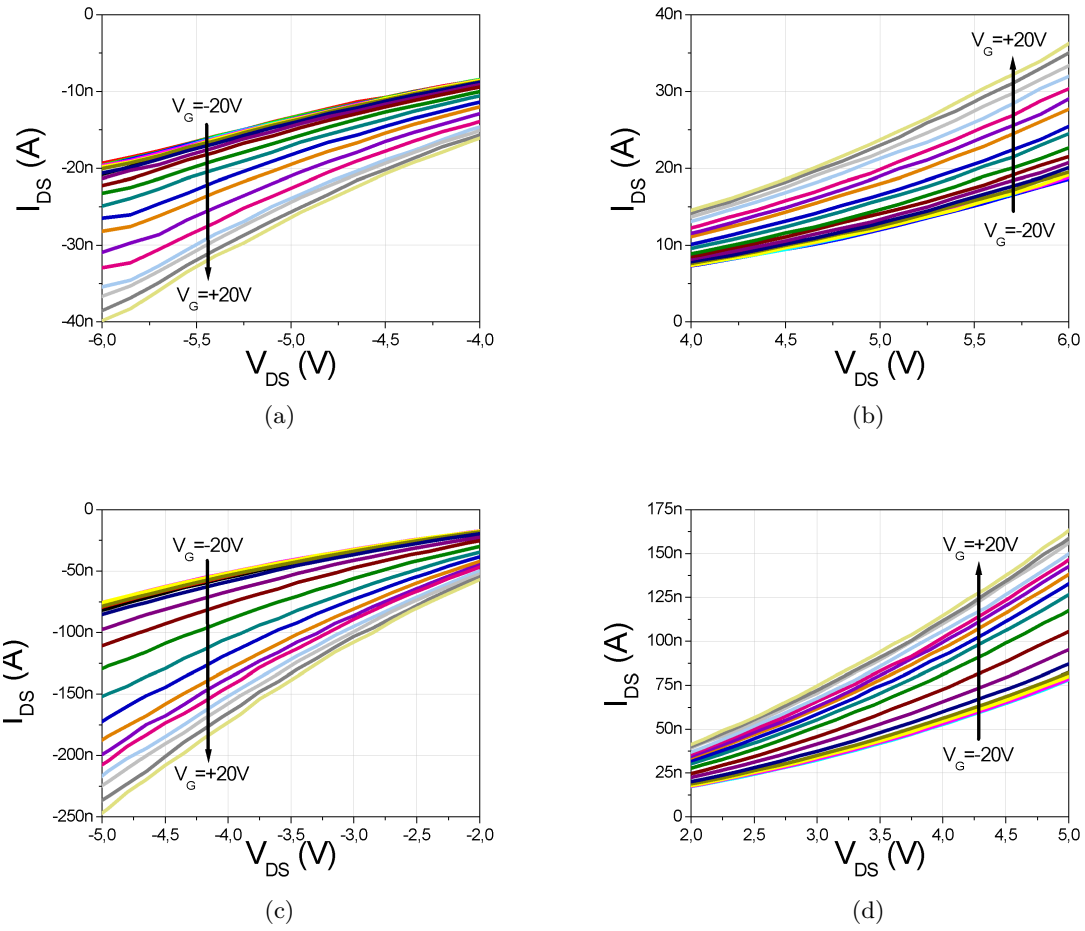


FIGURE 4.28 – Agrandissement de la mesure I_{DS} pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les deux nano-transistors à canal nanotubes de SiC. (a) Premier nano-transistor pour $V_{DS} < 0$ V ; (b) Premier nano-transistor pour $V_{DS} > 0$ V ; (c) Second nano-transistor pour $V_{DS} < 0$ V ; (d) Second nano-transistor pour $V_{DS} > 0$ V. La légende des couleurs est présentée figure 4.22.

4.2.4 Interprétation physique des mesures électriques

En nous basant sur les informations susceptibles d'être obtenues à partir des caractéristiques électriques d'un transistor à effet de champ classique (cf. partie 4.2.2), ainsi que des mesures électriques présentées dans la partie 4.2.3, nous chercherons à calculer pour les cas les plus favorables l'ordre de grandeur des propriétés intrinsèques aux différentes nanostructures intégrées.

Notons avant tout qu'en aucun cas il n'a pas été possible de fermer le canal des nano-transistors à effet de champ, quelle que soit la nanostructure utilisée, ce qui peut être imputé à des niveaux de dopage élevés.

4.2.4.1 Type de dopage

La première information qu'il est possible de déterminer grâce aux mesures électriques porte sur le type du dopage dans le canal, *ie* dans les différentes nanostructures utilisées :

- Dans le cas des nanofils de Si utilisés comme référence, nous savons qu'ils ont été gravés dans un substrat de type p non-intentionnellement dopé. De ce fait la concentration en dopants est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}. Notons tout de même que n'ayant pas pu obtenir une effet de grille sur ces nano-transistors, nous n'avons pas pu vérifier ce point par nos mesures électriques ;
- Dans le cas des nanofils cœur-coquille Si-SiC, on remarque que le courant I_{DS} augmente lorsque la tension de grille augmente. De ce fait, cela signifie que les porteurs majoritaires sont attirés vers la grille et donc que ce sont des électrons. Le canal des nano-transistors à effet de champ à canal nanofils cœur-coquille Si-SiC est donc de type n. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette inversion de type de dopage :
  - Lors du processus de carburation, des impuretés présentes dans le bâti viennent doper le cœur des nanofils cœur-coquille Si-SiC,
  - La conduction des électrons s'effectue par la coquille de SiC qui est de type n ;
- De même que pour les nanofils cœur-coquille Si-SiC, les valeurs de courant I_{DS} des nano-transistors à effet de champ à canal nanotubes de SiC augmentent avec les valeurs de V_G. Donc les nanotubes de SiC sont de type n. Cette observation est plausible, puisque l'azote est le principal dopant de type n dans le SiC et qu'il est très complexe de supprimer l'azote du bâti de carburation.

4.2.4.2 Caractéristiques $\mathbf{I_{DS} = f(V_G)}$

Le tracé des courbes $I_{DS} = f(V_G)$ pour une tension V_{DS} fixée permet de remonter aux valeurs de mobilité apparente, cependant il est nécessaire d'obtenir un effet de grille pour tracer de telles courbes. Ainsi, nous n'avons pas pu étudier les nanofils de Si utilisés comme référence.

Il est nécessaire de réfléchir à la géométrie des nano-transistors à effet de champ avant de calculer une mobilité apparente. En effet, même si les longueurs de canal sont identiques quelles que soient le nano-transistor —à savoir $L = 10^{-6}$ m— la valeur de la capacité de l'isolant dépendra du nano-transistor, d'autant plus que la géométrie n'est pas celle d'un

transistor à effet de champ planaire.

En première approximation, il est possible de considérer pour les nanofils cœur-coquille Si-SiC et pour les nanotubes de SiC la géométrie présentée sur la figure 4.29, où $e_{Si_3N_4}$ est défini comme l'épaisseur de l'isolant de grille et vaut 100 nm.

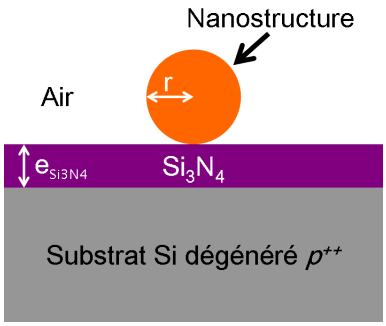


FIGURE 4.29 – Représentation en coupe au niveau du canal d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanostructure, à géométrie planaire.

À partir de cette géométrie, il est possible de déterminer la valeur de la capacité de la grille, notée C_{ox}, grâce au modèle dit du « cylindre sur plan » [11, 12]. La valeur de la capacité peut alors être calculée selon l'équation 4.5, où ϵ_0 représente la permittivité du vide, $\epsilon_{Si_3N_4}$ la permittivité du nitrure de silicium [1], r le rayon de la nanostructure 1D et $e_{Si_3N_4}$ l'épaisseur de l'isolant de grille.

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{Si_3N_4}L}{\cosh^{-1}\left(\frac{r+e_{Si_3N_4}}{r}\right)} \tag{4.5}$$

Cependant, dans notre cas nous sommes en présence de nanofils cœur-coquille ou de nanotubes, donc à des géométries différentes d'un simple cylindre.

Dans le cas des nanofils cœur-coquille Si-SiC, on peut considérer que la coquille de SiC est une capacité en série avec la capacité de l'isolant de grille [3]. En supposant que la charge est répartie de manière uniforme à la surface de la coquille de SiC, il est possible d'obtenir une autre équation de C_{ox} :

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{Si_3N_4}\epsilon_{SiC}L}{\epsilon_{SiC}\cosh^{-1}\left(\frac{r+e_{Si_3N_4}+e_{SiC}}{r+e_{SiC}}\right) + \epsilon_{Si_3N_4}\ln\left(\frac{r+e_{SiC}}{r}\right)} \tag{4.6}$$

Dans cette équation 4.6, ϵ_{SiC} représente la permittivité relative du carbure de silicium. Cependant, dans le cas des nanofils cœur-coquille Si-SiC que nous avons élaborés, l'épaisseur de la coquille de SiC est de l'ordre de 3 nm, et est donc négligeable devant le rayon de la nanostructure et l'épaisseur de l'isolant. Il sera donc possible d'utiliser le modèle dit du « cylindre sur plan ».

Dans le cas des nanotubes de SiC, nous pouvons chercher une solution dans la littérature abondante portant sur la fabrication de nano-transistors à effet de champ à base de nanotubes

1. Notons tout de même que pour affiner ce modèle il serait intéressant de prendre en compte la permittivité relative de l'air ϵ_{air} en remplaçant $\epsilon_{Si_3N_4}$ par une somme pondérée des permittivités de l'air et du nitrure de silicium par exemple.

de carbone [13–15], cependant la majeure partie des articles rend compte de nano-transistors fabriqués avec des nanotubes de carbone monoparoi. Comme nous sommes dans le cas d'une approximation il a finalement été choisi de garder le modèle du « cylindre sur plan », d'ailleurs, K. Natori *et al.* proposent d'utiliser ce modèle même pour un nano-transistor à canal nanotube de carbone monoparoi en première approximation [16].

Une fois le point sur le calcul de la capacité C_{ox} abordé, il est possible de présenter les courbes $I_{DS} = f(V_G)$ pour les nano-transistors à effet de champ à base de nanofils cœur-coquille Si-SiC et de nanotubes de SiC où l'effet de grille est le plus important.

Nano-transistor à canal nanofil cœur-coquille Si-SiC n°3. La mesure de la variation du courant passant entre le drain et la source pour une tension $V_{DS} = 1$ V lorsque la tension sur la grille V_G varie de -20 V à +20 V est présentée sur la figure 4.30. La valeur de la transconductance (cf. équation 4.4) extraite à partir de ces mesures vaut $g_{m_{Si/SiC}} = 2 \times 10^{-10}$ A.V^{-1}.

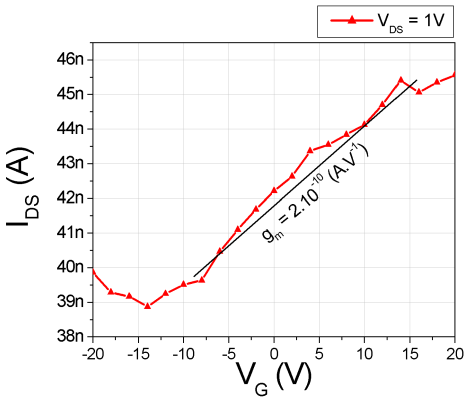


FIGURE 4.30 – Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 1$ V, pour le troisième nano-transistor à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.23c.

Ainsi, il est possible de déterminer une valeur approximative de la mobilité apparente μ_{app} des porteurs majoritaires dans le canal de ce nano-transistor, grâce aux équations de la capacité de l'isolant (cf. équation 4.5) et de la transconductance (cf. équation 4.3) :

$$\mu_{app} = \frac{g_m \times L^2}{V_D S \times C_{ox}} \simeq 0,007\,\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1} \tag{4.7}$$

Cette valeur de mobilité apparente est très faible par rapport à l'état de l'art, notamment pour des nano-transistors à effet de champ utilisant des nanofils de Si, où des mobilités apparentes comprises entre 200 et 350 cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour des dispositifs similaires ont été relevées [7, 17, 18] ; ces mobilités peuvent par ailleurs atteindre 450 cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour des dispositifs classique –*ie* « bulk » [19]. Si l'on compare maintenant avec des nanofils de SiC pour des dispositifs similaires et bien que les mobilités apparentes soient plus faibles que pour le silicium, nous sommes ici aussi loin de l'état de l'art puisque des mobilités apparentes de l'ordre de 20 cm^2.V^{-1}.s^{-1} ont été mesurées [10, 20]. De nouveau, la mobilité des porteurs serait améliorée par un recuit des contacts métalliques.

Nano-transistor à canal nanotube de SiC n°1. Ce premier nano-transistor à canal nanotube de SiC arbore une variation du courant I_{DS} en fonction de la tension de grille présentée sur la figure 4.31. Nous avons sur ce graphique reporté I_{DS} pour $V_{DS} = 5$ V.

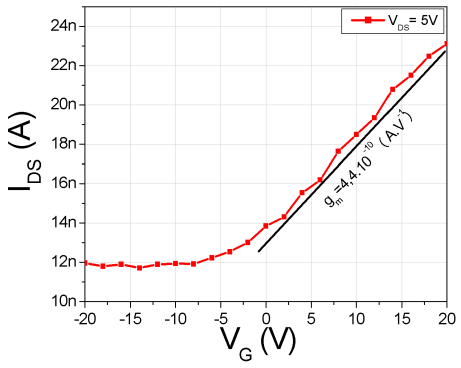


FIGURE 4.31 – Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 5$ V, pour le premier nano-transistor à nanotube de SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.27a.

Comme précédemment, nous pouvons remonter à la valeur de la mobilité apparente des porteurs majoritaires : 0,003 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour $V_{DS} = 5$ V. Nous pouvons supposer que la présence de défauts structuraux ainsi que la rugosité des flancs des nanotubes de SiC limite le passage de ces porteurs. Notons de plus que ces valeurs supposent être dans une configuration « cylindre sur plan » ; si l'on remplace la valeur du rayon du cylindre par l'épaisseur relevée des parois de SiC des nanotubes de SiC, la mobilité apparente n'évolue pas de manière significative —pour $e_{paroi} = 40$ nm, $\mu_{app} = 0,002$ $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$—, ce qui confirme notre hypothèse.

Nano-transistor à canal nanotube de SiC n°3. Le troisième nano-transistor à effet de champ à canal nanotube de SiC est celui qui montre le meilleur effet de grille. De même, la mobilité des porteurs est meilleure d'un facteur dix : 0,01 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour $V_{DS} = 1$ V. Cette valeur est obtenue à partir de la caractéristique $I_{DS} = f(V_G)$ à $V_{DS} = 1$ V, présentée sur la figure 4.32.

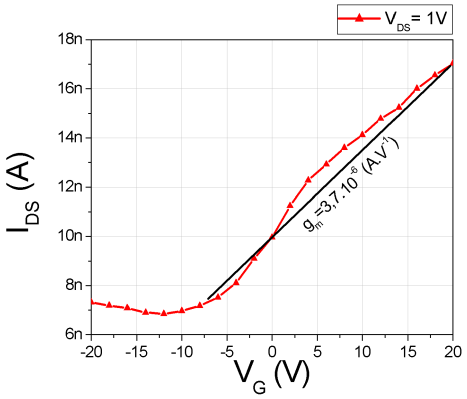


FIGURE 4.32 – Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 1$ V, pour le troisième nano-transistor à nanotube de SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.27c.

Les caractérisations électriques n'ont pas permis de mesurer d'autres valeurs de propriétés

physiques sur ces nano-transistors. Il est évident qu'une amélioration des contacts métalliques serait nécessaire pour augmenter leurs performances électriques. Cependant, nous pouvons remarquer que ce travail présente pour la première fois des nano-transistors à effet de champ utilisant les nanostructures nanofils cœur-coquille Si-SiC et nanotubes de SiC. En ceci, des efforts restent à faire, et plusieurs perspectives peuvent être prévues.

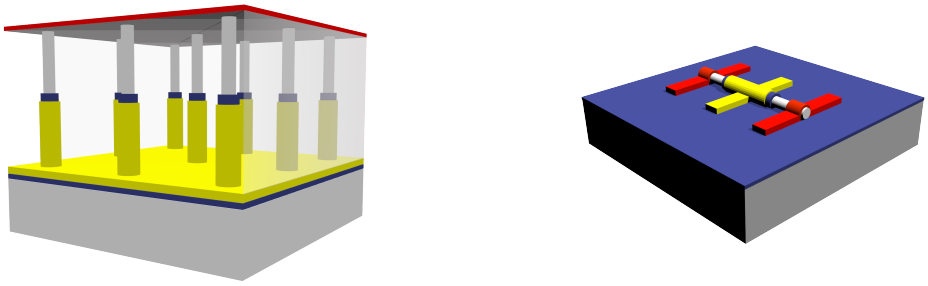
4.2.5 Perspectives d'amélioration

Nous avons vu dans la partie 4.2.3 qu'il avait été possible de faire circuler du courant dans les canaux en nanostructures 1D des nano-transistors à effet de champ que nous avons fabriqués, que les canaux soient en nanofils de Si, en nanofils cœur-coquille Si-SiC ou encore en nanotubes de SiC. Les nano-transistors fabriqués sont donc fonctionnels. De même un effet de la tension de grille a pu être mis en évidence et un ordre de grandeur des mobilités apparentes dans les canaux des nano-transistors a pu être donné. Cependant, de nombreuses améliorations sont envisageables sur ces composants, améliorations que nous n'avons pas pu tester faute de temps. Nous exposerons donc dans cette partie des pistes de travail afin de caractériser électriquement et de manière poussée les nano-transistors présentés.

Tout d'abord, et d'un point de vue général, il est possible d'imaginer plusieurs améliorations à faire sur le composant générique utilisé :

- Avant tout, il est important d'améliorer la qualité des contacts métalliques. En effet, de la qualité des contacts électriques dépendra énormément la qualité du nano-transistor. Un recuit sous atmosphère neutre afin de faire diffuser les atomes métalliques dans la nanostructure et ainsi permettre un meilleur passage des électrons sera donc la première expérience à réaliser. Ce recuit permettra de plus de limiter l'impact de la rugosité de surface des nanostructures utilisées sur les performances électriques des nano-transistors. Cependant la température ainsi que la durée de ce recuit ne sont pas des paramètres triviaux à déterminer et de nombreux essais devront sans doute être effectués [3, 9] ;
- De plus, les fuites de courant entre la grille et le drain qui sont apparues lors des mesures électriques sur certains nano-transistors doivent être éliminées, par l'utilisation d'oxyde de silicium ou par l'épaississement de cette couche par exemple ;
- Évidemment, la question du niveau de dopage dans les nanostructures 1D utilisées pour les nano-transistors à effet de champ est à discuter. En effet, même si celui-ci est connu pour les nanofils de Si, il reste à le mesurer et étudier son effet sur les performances électriques des nano-transistors ;
- L'utilisation du substrat dégénéré de type p^{++} comme grille en face arrière est certes utile pour des structures de test, cependant il faut avoir à l'esprit que l'intérêt des nanostructures 1D en nano-électronique réside principalement dans la possibilité d'utiliser une grille enrobante, permettant une plus grande maîtrise du courant passant dans le canal. De ce fait, l'utilisation soit d'un nano-transistor à architecture verticale (cf. figure 4.33a), soit d'un nano-transistor à architecture horizontale avec une grille enrobante (cf. figure 4.33b) permettra d'obtenir de meilleurs résultats électriques ;
- L'intégration de plusieurs nanostructures 1D dans un même nano-transistor permettra ensuite d'améliorer la fiabilité des nano-transistors, mais aussi d'augmenter le taux d'intégration des nanostructures (cf. figure 4.33a).

Concernant maintenant les nanofils cœur-coquille Si-SiC, le rôle exact de la coquille de SiC est à approfondir. En effet, la question du passage du courant dans un nanofil cœur-coquille Si-SiC peut se poser : les électrons passent-ils à travers la couche de SiC pour être



(a) (b)

FIGURE 4.33 – Exemples d'architectures de nano-transistors permettant un meilleur contrôle du canal : (a) Nano-transistor vertical à effet de champ à canaux nanofils. (b) Nano-transistor horizontal à effet de champ à canal nanofil avec grille enrobante (en jaune).

conduits dans le cœur en Si par effet tunnel, ou bien existe-t-il un courant s'établissant dans la coquille de SiC, ou encore les deux phénomènes se complètent-ils ? La première piste qui peut donc être étudiée consiste à graver le SiC juste au niveau des contacts électriques afin de venir contacter la nanostructure directement sur le silicium et pouvoir ainsi comparer avec un nano-transistor n'ayant pas subi cette gravure. De cette manière, il serait aussi possible de trancher quant au type de dopage que nous avons extrait à partir des mesures électriques.

La conduction des électrons dans les nanotubes de SiC est aussi une question qu'il est intéressant de soulever, puisque nous ne savons pas si cette conduction se fait en surface ou dans le matériau, ni quel est l'impact du dopage sur les performances électriques des nano-transistors à effet de champ avec un nanotube de SiC comme canal. Concernant le modèle permettant de remonter à la mobilité apparente, la question de la géométrie tubulaire de ces nano-objets devra être prise en compte plus finement.

Enfin, sur les mesures électriques en elles-mêmes, outre la question de la répétabilité de celles-ci, c'est bien évidemment vers l'amélioration des performances électriques que des avancées sont à envisager pour pouvoir interpréter plus finement encore les caractéristiques électriques, mais aussi par l'utilisation d'outils de simulations numériques pour notamment déterminer quel niveau de dopage permettrait un optimum de mobilité.

Nous voyons qu'il reste beaucoup de points à éclaircir ou même à approfondir autour de l'intégration des nanostructures 1D qui ont été élaborées lors de ce projet, mais aussi autour des mesures électriques des transistors fabriqués.

Nous avons abordé dans cette partie l'aspect intégration des nano-objets 1D à base de SiC qui ont été élaborés au cours de ce projet. Plusieurs points peuvent être intéressants à retenir à ce sujet, à commencer par le fait que l'intégration de ces nano-objets a pu être effectuée grâce notamment aux étapes technologiques effectuées en salle blanche. À l'aide d'une architecture simple, il a été possible d'utiliser trois nanostructures 1D différentes comme canal de transistors à effet de champ avec une grille en face arrière.

Nous retiendrons par ailleurs que plusieurs pistes de travail ont été proposées, qui portent sur deux axes, l'architecture des nano-transistors en eux-mêmes, puis sur l'exploitation poussée des mesures électriques.

4.3 Conclusion du chapitre

Plusieurs perspectives de travail ont été présentées dans ce chapitre, selon deux domaines qui sont le matériau et l'utilisation des nanostructures élaborées.

Nous avons pu démontrer qu'il était possible d'ouvrir les nanotubes de SiC par un procédé de gravure plasma ce qui permet d'envisager concrètement l'utilisation du fort rapport surface sur volume de ces nano-objets originaux. Le choix de la nature des espèces présentes dans le plasma ainsi que la durée du plasma ont été discutées.

De plus, la maîtrise de l'exodiffusion des atomes de SiC à travers le SiC grâce au contrôle de la pression de travail en cours de carburation, nous a permis d'élaborer une couche complète de SiC recouvrant la totalité de l'échantillon initial d'1 cm^2 et de bonne qualité cristalline. Outre la démonstration de la puissance du phénomène d'exodiffusion, cette expérience pourrait ouvrir des portes vers l'obtention d'une couche auto-portée de SiC.

Le second axe des perspectives a été l'occasion d'intégrer les différentes nanostructures à base de SiC élaborées —à savoir les nanofils cœur-coquille Si-SiC et les nanotubes de SiC— dans des nano-transistors à effet de champ où elles ont servi de canal. Outre les mesures de courant passant à travers le canal lorsqu'une tension était appliquée à ses bornes, il a été possible d'observer un effet de la tension de grille sur le passage des électrons dans ce même canal.

Enfin, l'interprétation de ces mesures électriques a permis de déduire que la mobilité apparente des porteurs majoritaires est faible par rapport à l'état de l'art. En revanche, les nanostructures intégrées étant inédites, les résultats des mesures électriques sont elles-aussi inédites et permettent d'envisager de nouvelles expériences intéressantes.

Références bibliographiques

[1] L. Shon-Roy, A. Wiesnoski, and R. Zorich. *Advanced Semiconductor Fabrication Handbook*. Integrated Circuit Engineering, 1998.

[2] Y. Ayadi. Realization and optimization of the top contact of a 3D transistor based on silicon nanowire channels. Master's thesis, Ecole centrale de Lyon, 2011.

[3] G. Rosaz. *Intégration 3D de nanofils Si et SiGe pour la réalisation de transistors verticaux à canal nanofil*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.

[4] H. Cho, K.P. Lee, P. Leerungnawarat, S.N.G. Chu, F. Ren, S.J. Pearton, and C.M. Zetterling. High density plasma via hole etching in SiC. *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vaccm Surfaces and Films*, 19(4, 2) :1878–1881, 2001. 47th International Symposium of AVS, Boston, Massachusetts, Oct 02-06, 2000.

[5] K. Rogdakis, M. Bescond, E. Bano, and K. Zekentes. Theoretical comparison of 3C–SiC and Si nanowire FETs in ballistic and diffusive regimes. *Nanotechnology*, 18(475715), 2007.

[6] K. Rogdakis, E. Bano, L. Montes, M. Bechelany, D. Cornu, and K. Zekentes. Rectifying source and drain contacts for effective carrier transport modulation of extremely doped SiC nanowire FETs. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 10(5) :980–984, 2011.

[7] G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potié, A. Solanki, and T. Baron. High-performance silicon nanowire field-effect transistor with silicided contacts. *Semiconductor Science and Technology*, 26(8) :085020, 2011.

[8] G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, A. Potié, P. Gentile, and T. Baron. Vertically integrated silicon-germanium nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 99(19), 2011.

[9] Ji-Hoon Choi. *Silicon carbide nanowires : from fabrication to related devices*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.

[10] H.K. Seong, H.J. Choi, S.K. Lee, J.I. Lee, and D.J. Choi. Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires. *Applied Physics Letters*, 85(4) :1256–1258, 2004.

[11] D. Wang, Wang Q., A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P.C. McIntyre, T. Krishnamohan, and K.C. Saraswat. Germanium nanowire field-effect transistors with SiO_2 and high-k HfO_2 gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 83 :2432–4, 2003.

[12] O. Wunnicke. Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 89(8), 2006.

[13] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680) :49–52, 1998.

[14] A. Javey, J. Guo, D.B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R.G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai. Carbon nanotube field-effect transistors with integrated ohmic contacts and high-k gate dielectrics. *Nano Letters*, 4(3) :447–450, 2004.

[15] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, and H.J. Dai. High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(10), 2004.

[16] K. Natori, Y. Kimura, and T. Shimizu. Characteristics of a carbon nanotube field-effect transistor analyzed as a ballistic nanowire field-effect transistor. *Journal of Applied Physics*, 97(3), 2005.

[17] Y. Cui, Z.H. Zhong, D.L. Wang, W.U. Wang, and C.M. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 3(2) :149–152, 2003.

[18] O. Gunawan, L. Sekaric, A. Majumdar, M. Rooks, J. Appenzeller, J.W. Sleight, S. Guha, and W. Haensch. Measurement of carrier mobility in silicon nanowires. *Nano Letters*, 8(6) :1566–1571, 2008.

[19] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, and A.A. Quaranta. A review of some charge transport properties of silicon. *Solid-State Electronics*, 20(2) :77–89, 1977.

[20] W.M. Zhou, F. Fang, Z.Y. Hou, L.J. Yan, and Y.F. Zhang. Field-Effect Transistor Based on β–SiC. *IEEE Electron Device Letters*, 27(6), 2006.

Conclusion générale

Le projet de cette thèse, financée par une bourse Bonus Qualité Recherche de Grenoble-INP réunissant les quatre laboratoires LTM, IMEP-LAHC, SIMaP et LMGP, était de démontrer la réalisation de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium par carburation de nanofils de silicium. Ce projet axé sur le matériau tentait en effet de répondre à deux enjeux se croisant : tout d'abord la nécessité d'une électronique de puissance à base de carbure de silicium pour palier les lacunes du silicium dans ce domaine, et aussi l'ambition de pouvoir utiliser les propriétés particulières des objets de dimensions nanométriques.

Le choix du carbure de silicium comme matériau semi-conducteur pour l'électronique de puissance paraît évident au vu des propriétés physiques de ce dernier, telles que la forte conduction thermique ou encore le haut champ de claquage. Cependant, comme nous l'avons abordé dans le chapitre premier, ces propriétés physiques intéressantes se heurtent à la difficulté d'élaborer le carbure de silicium du fait de ses propriétés polytypiques et de sa décomposition péritectique à haute température.

Pour autant, la croissance de nano-objets à une dimension en carbure de silicium a déjà été démontrée, que ce soit par approche descendante —gravure plasma— ou ascendante : croissance par mécanisme VS ou VLS, siliciuration de nanotubes de carbone notamment. Cependant, la qualité cristalline de ces nano-objets, paramètre considérable en micro- et nano- électronique, explique le retard pris par les applications des nano-objets 1D en SiC notamment par rapport aux mêmes nano-objets en silicium ou en oxyde de zinc.

C'est pourquoi lors de ce projet il a été choisi d'explorer une nouvelle voie d'élaboration de nano-objets en carbure de silicium : la carburation de nanofils de silicium. Pour mener à bien cette idée, outre le fait de bénéficier de nanofils de silicium élaborés au LTM par gravure plasma de très bonne qualité, nous avons développé au laboratoire SIMaP un bâti de carburation pour réaliser plusieurs séries d'expériences, que nous avons caractérisées tant physiquement que chimiquement grâce notamment à la spectroscopie Raman et à un microscope double colonne FIB/SEM.

Ayant vérifié que la carburation du silicium était thermodynamiquement favorable dans les conditions accessibles à nos expériences tant que la contamination en dioxygène était contenue et que la pression était mise à un seuil haut afin de conserver l'intégrité des nanofils de Si initiaux, nous avons démontré qu'il était possible d'élaborer des nanofils cœur-coquille Si-SiC. La coquille de SiC formée s'est avérée être monocristalline et cristallisant dans le polytype cubique ; de plus l'épaisseur de cette coquille est limitée par la diffusion des atomes de Si à travers la couche de SiC pendant la carburation. Ce phénomène dit d'exodiffusion est paramétré par la valeur du coefficient de diffusion apparent des atomes de Si à travers SiC que nous avons estimée à $\tilde{D}_{Si}(1100°\text{C}) = 4\times10^{-18}$ cm^2.s^{-1}, ce qui est en accord avec la littérature.

Ces nanofils cœur-coquille Si-SiC s'avèrent être des objets très intéressants notamment pour une application en tant que bio-nano-capteurs, puisque la coquille de carbure de silicium permet la biocompatibilité tandis que le cœur de silicium laisse présager un comportement électrique facilement modulable.

Dans un second temps, la modification de la pression totale dans le bâti de carburation au cours de la carburation nous a permis de démontrer la fabrication de nanotubes de carbure de silicium. En effet, la diminution de la pression au cours de la carburation entraîne l'augmentation de l'exodiffusion des atomes de silicium à travers le carbure de silicium du fait du principe de Le Chatelier. Ces nanotubes de SiC s'avèrent être des objets originaux par rapport à la littérature du fait de la grande modularité des dimensions de ces derniers qu'il nous est possible d'atteindre.

Les mesures électriques qui ont été effectuées sur des nano-transistors à effet de champ utilisant soit un nanofil cœur-coquille Si-SiC soit un nanotube de SiC, nous permettent d'espérer rapidement des résultats intéressants puisque nous avons démontré qu'il était possible d'obtenir un effet transistor sur ces nano-transistors.

Bien que le projet BQR Genoble-INP arrive à son terme, plusieurs pistes pourraient être explorées qu'elles soient **technologiques** comme la fabrication de nano-bio-capteurs à ADN, **matériaux** comme l'optimisation de la qualité cristalline des nanofils de SiC, ou encore **électriques** par l'amélioration des caractéristiques électriques des nano-transistors.

Annexe A

Schémas du four de carburation

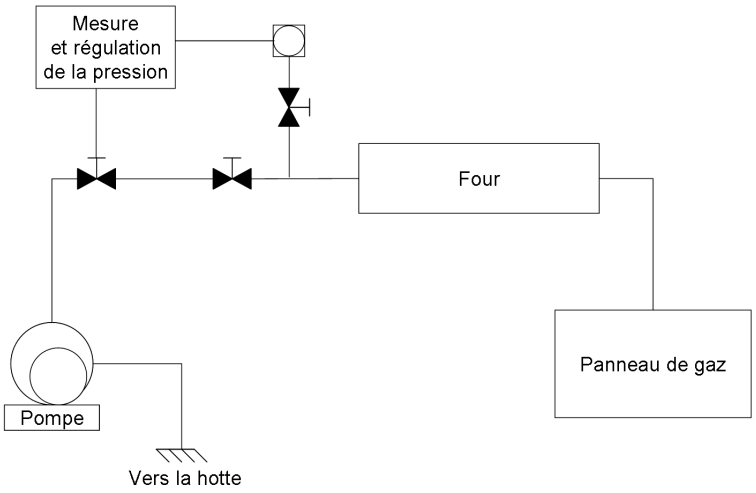


FIGURE A.1 – Schéma complet du système de régulation de la pression du bâti de carburation.

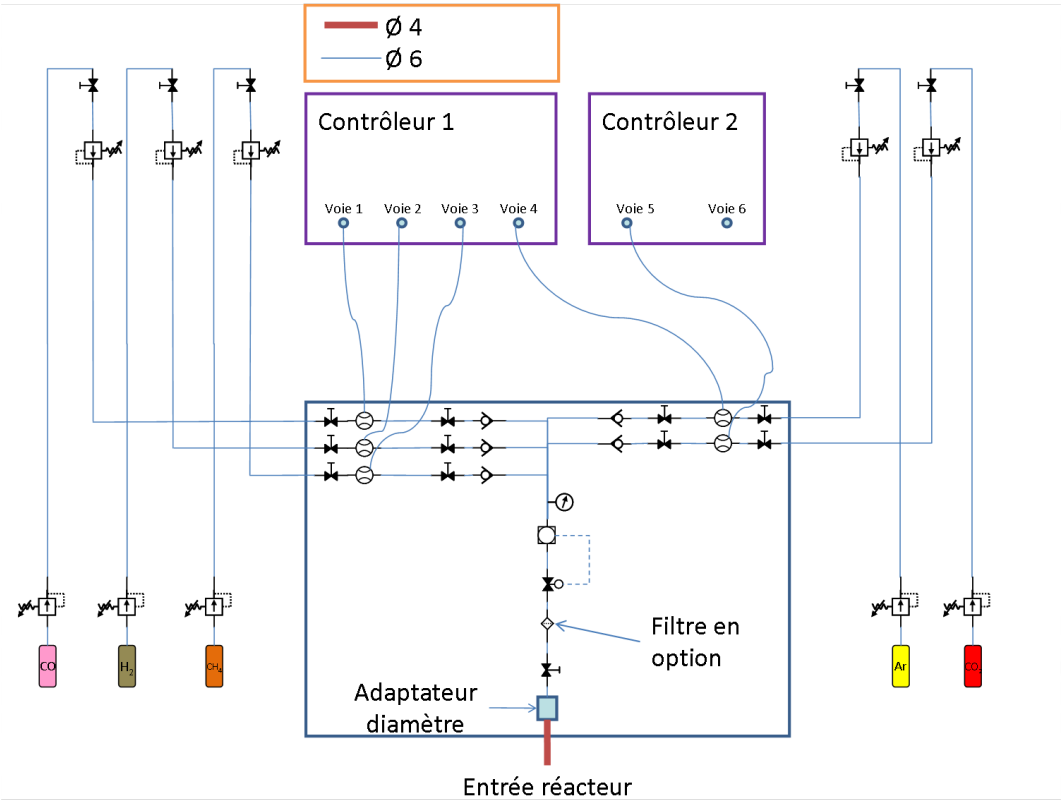


FIGURE A.2 – Schéma complet du panneau de gaz du bâti de carburation.

Annexe B

Système Si / CH_2 / H_2 / O_2

Nous présenterons ici une simulation thermodynamique du système <Si> / [H_2] / [CH_4] / [O_2]. Le choix de cette simulation vient du risque toujours présent de la présence de dioxygène dans notre bâti. En effet, bien que des tests de fuites ont été réalisées sur le bâti, de nombreuses sources de dioxygène peuvent être envisagées, comme la désorption des molécules d'O_2 des parois en quartz ou en alumine du fait de la pression et de la température, les impuretés des bouteilles de gaz, ou encore la présence d'une fuite réelle sur le bâti. Il a été choisi d'ajouter au système précédent du dioxygène avec le ratio <Si> : [H_2] : [CH_4] :[O_2] suivant : 20 : 10 : 2 : 1.

L'ajout de dioxygène dans le système entraîne l'apparition à l'équilibre de nombreuses espèces gazeuses, liquides et solides, que nous reportons dans le tableau B.1. Comme précédemment, il a été choisi de conserver toutes les espèces solides et liquides et seulement les 17 espèces gazeuses principales. Celles-ci sont reportées en rouge dans le tableau B.1. Pour autant, dans les gammes de pressions et de températures qui ont été simulées, aucune espèce liquide n'apparait et seules les espèces solides <Si>, <SiC> et <SiO_2>[1] apparaissent. De même, l'espèce gazeuse [O_2], bien que présente initialement ne fait pas partie des principales espèces gazeuses à l'équilibre. De plus, d'un point de vue quantitatif, les espèces gazeuses [Si_xC_y] ont été dépassées par des composés oxygénés : [H_2O], [CO], [SiO] et [Si_2O_2]. Enfin, la phase gazeuse est comme pour le système précédent dominée par l'espèce [H_2] et ce quelque soit la température et la pressions totale. Nous allons maintenant détailler les effets de la température et de la pression sur le système simulé.

B.1 Effet de la température.

Les figures B.1 et B.3 représentent respectivement les pressions partielles des principales espèces gazeuses en fonction de la température, pour différentes pressions totales, et les fractions molaires des trois espèces solides en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Plusieurs observations peuvent être faites sur ces différents graphiques :

- À basse température, les espèces [CH_4] et [H_4Si] composent avec l'espèce [H_2] la majorité de la phase gazeuse ;
- À haute température par contre, les espèces [H], [CO] et [SiO] prennent le dessus sur

1. La base de données SGPS distingue plusieurs phases cristallines pour le <SiO_2> du fait de ces propriétés de polymorphisme. Cependant, nous avons décidé pour plus de clarté de regrouper celles-ci sous le même nom.

$[CH_4]$ et $[H_4Si]$;
- Les solides <Si> et <SiC> sont peu affectés par la température quelque soit la pression ;
- À basse température, le solide <SiO_2> n'est pas affecté par la température, cependant dès que le système atteint une température supérieure à 1000°C, la quantité de SiO_2 diminue fortement, jusqu'à disparition du composé pour une pression totale de 10 Pa. Cette perte de <SiO_2> s'acompagne de l'augmentation de la fraction molaire de <Si> et de <SiC>.

B.2 Effet de la pression totale.

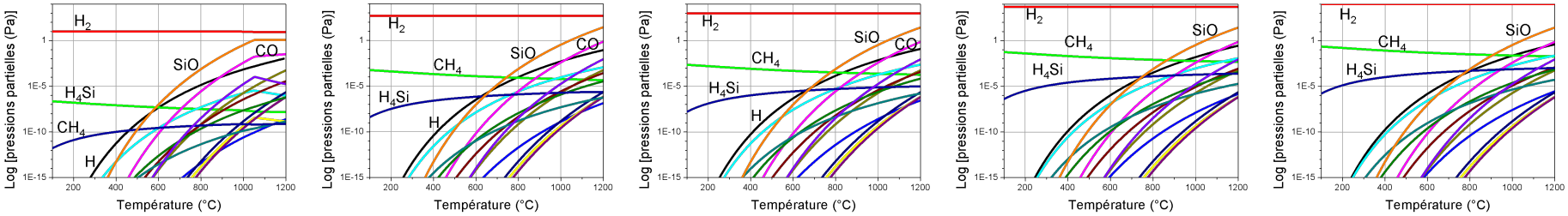
Les figures B.4 et B.6 représentent respectivement les pressions partielles des principales espèces gazeuses en fonction de la pression totale, pour différentes températures, et les fractions molaires des trois espèces solides en fonction de la pression totale, pour différentes températures. De manière générale, les espèces gazeuses voient leurs pressions partielles augmenter avec la pression totale du système. À basse température, les espèces gazeuses majoritaires sont $[H_2]$, $[CH_4]$ et $[H_4Si]$. Cependant plus la température augmente et plus d'autres espèces gazeuses deviennent prépondérantes : à partir de 800°C pour des pressions inférieures à 1000 Pa et sur toute la gamme de pression au-delà de 800°C, les espèces [SiO] et [CO] surpassent les autres espèces gazeuses excepté l'$[H_2]$. Pour les solides, la pression totale n'affecte que le <SiO_2> à haute température : à basse pression, celui-ci n'apparait pas à l'équilibre, par contre cette phase se stabilise à plus haute pression.

À partir des observations de l'effet de la pression et de la température sur le système <Si>/ $[CH_4]$/ $[H_2]$/ $[O_2]$, il est possible d'expliquer l'influence du dioxygène dans le processus de carburation. Tout d'abord, le système se complexifie et malgré une très faible quantité d'$[O_2]$ son impact est important sur la phase gazeuse mais aussi sur les espèces solides présentes à l'équilibre. En effet, outre l'apparition de <SiO_2>, le silicium s'oxyde sous forme de [SiO] et une part du carbone est dévié de son rôle de précurseur au profit du monoxyde de carbone. Ces effets sont surtout visibles à haute température où la phase gazeuse s'enrichit en [SiO] notamment. L'évolution de la fraction molaire de <SiO_2> qui est nulle à haute température et basse pression, pourrait nous pousser à travailler dans cette fenêtre de paramètres puisque nous ne souhaitons pas avoir d'oxyde de silicium. Cependant, cet oxyde est bien dû à la présence d'oxygène, et il faut donc éliminer la cause et non la conséquence. Au final, la présence de $[O_2]$ entraine une perte de silicium à haute température sous forme de [SiO] et aussi une réaction de carburation du silicium moins efficace du fait de réactions parasites entre $[O_2]$ et le silicium d'une part et le $[CH_4]$ d'autre part.

Tableau B.1 – Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système <Si> / [CH_4] / [H_2] / [O_2], d'après la base de données SGPS. Ce tableau prend en compte la limitation à C_4H_y pour les espèces carbonées. Les espèces en rouge sont celles qui seront prises en compte pour le tracé des graphiques.

Espèces solides :	– <C> diamant, <C> graphite, <C_{60}> fullérène ; – <Si> ; – <H_6Si_2> ; – <SiC> (polytypes α), <SiC> (polytype β) ; – <SiO_2>.
Espèces liquides :	– (C) ; – (CH_4), (C_2H_6), (C_3H_8), (C_4H_8) ; – (H_2O_2) ; – (CH_4O), ($C_2H_6O_2$), (CH_2O_2), ($C_2H_4O_2$), ($C_2H_6O_2$) ; – (Si) ; – (SiO_2) ; – (H_2O).
Espèces gazeuses :	– [H], [H_2] ; – [C], [C_2], [C_3], [C_4], [C_5], [C_{60}] ; – [CH], [CH_2], [CH_3], [CH_4], [C_2H], [C_2H_2], [C_2H_3], [C_2H_4], [C_2H_5], [C_2H_6], [C_3H], [C_3H_4], [C_3H_6], [C_3H_8], [C_4H], [C_4H_2], [C_4H_4], [C_4H_6], [C_4H_8], [C_4H_{10}] ; – [O], [O_2], [O_3], [HO], [H_2O], [HO_2], [H_2O_2] ; – [CO], [CO_2], [C_2O], [C_3O_2] ; – [CHO], [CH_2O], [CH_3O], [CH_4O], [C_2H_2O], [C_2H_4O], [C_2H_6O], [C_3H_6O], [CHO_2], [CH_2O_2], [$C_2H_4O_2$], [$C_2H_6O_2$], [$C_2H_4O_3$] ; – [Si], [Si_2], [Si_3] ; – [HSi], [H_2Si], [H_3Si], [H_4Si], [H_6Si_2] ; – [CSi], [C_2Si], [CSi_2], [C_2Si_2], [CSi_3], [C_2Si_3], [CSi_4] ; – [C_2H_8Si], [$C_4H_{12}Si$] ; – [SiO], [SiO_2], [Si_2O_2] ; – [H_2O_3Si], [H_4O_4Si] ; – [C_2H_6OSi].

B

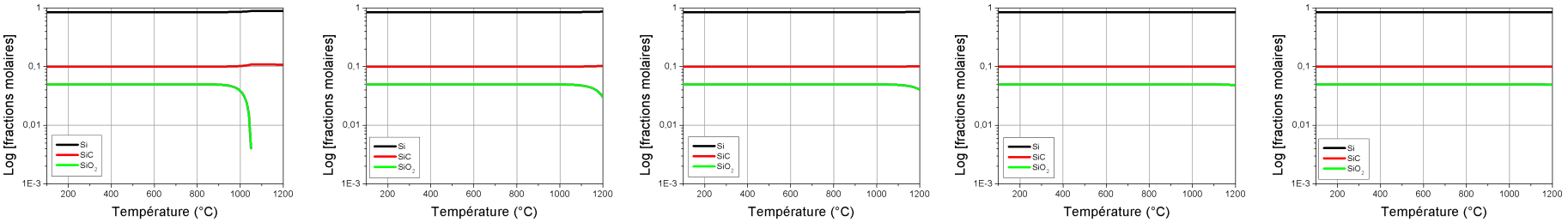


(a) 10 Pa (b) 500 Pa (c) 1000 Pa (d) 5000 Pa (e) 10000 Pa

FIGURE B.1 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si>, <SiC> et <SiO_2> en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log.

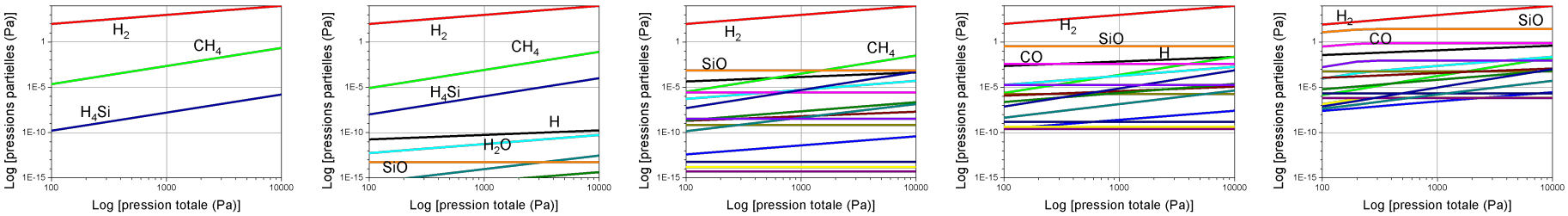


FIGURE B.2 – Légende des couleurs pour la figure B.1.



(a) 10 Pa (b) 500 Pa (c) 1000 Pa (d) 5000 Pa (e) 10000 Pa

FIGURE B.3 – Graphiques représentant les fractions molaires des trois espèces solides —<Si>, <SiC> et <SiO_2>— existant à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log.



(a) 100°C (b) 400°C (c) 800°C (d) 1000°C (e) 1200°C

FIGURE B.4 – Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si>, <SiC> et <SiO_2> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log.

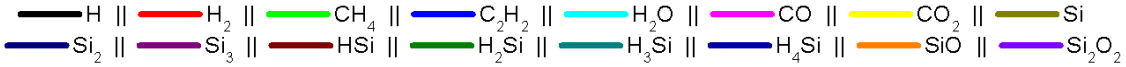
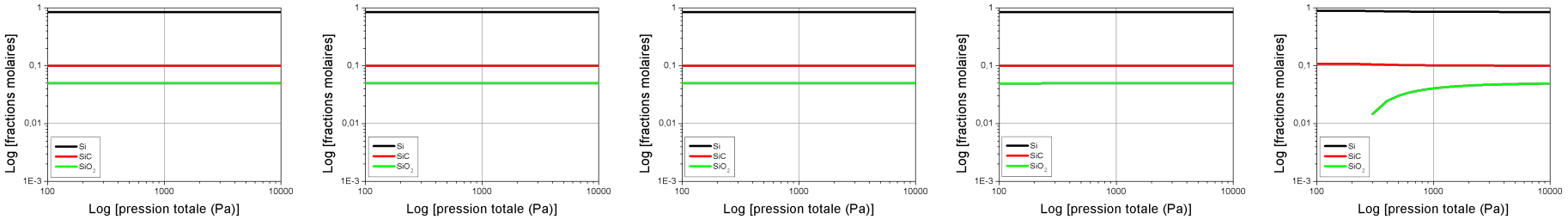


FIGURE B.5 – Légende des couleurs pour la figure B.4.



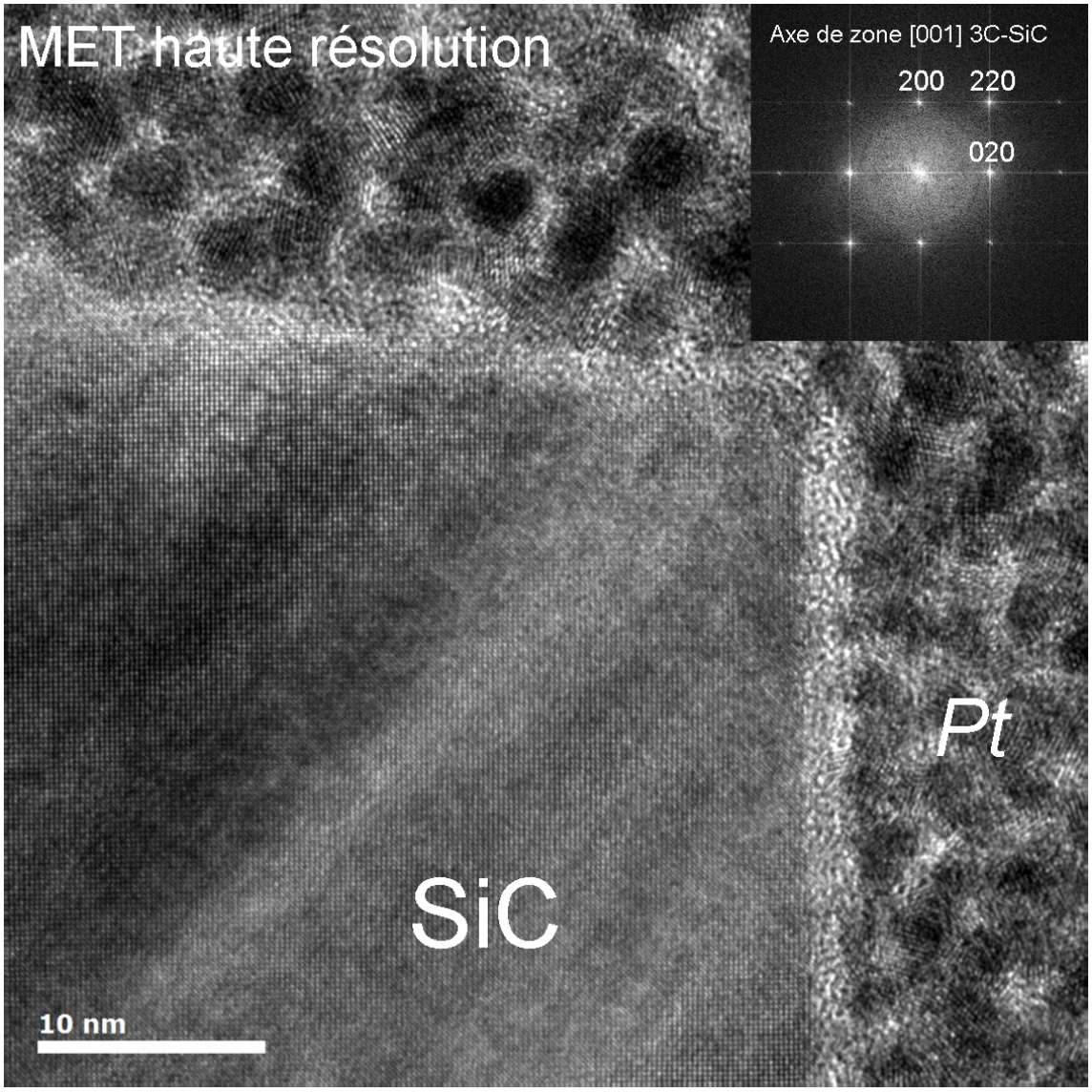
(a) 100°C (b) 400°C (c) 800°C (d) 1000°C (e) 1200°C

FIGURE B.6 – Graphiques représentant les fractions molaires des trois espèces solides —<Si>, <SiC> et <SiO_2>— existant à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log.

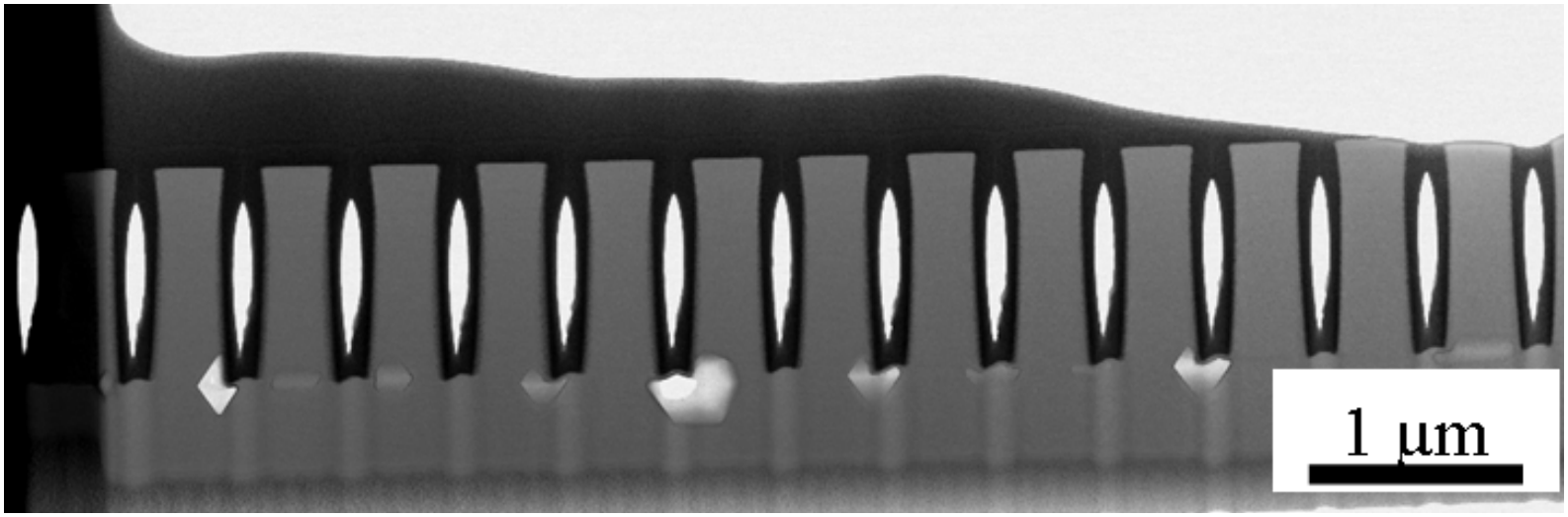
Annexe C

Agrandissements d'images

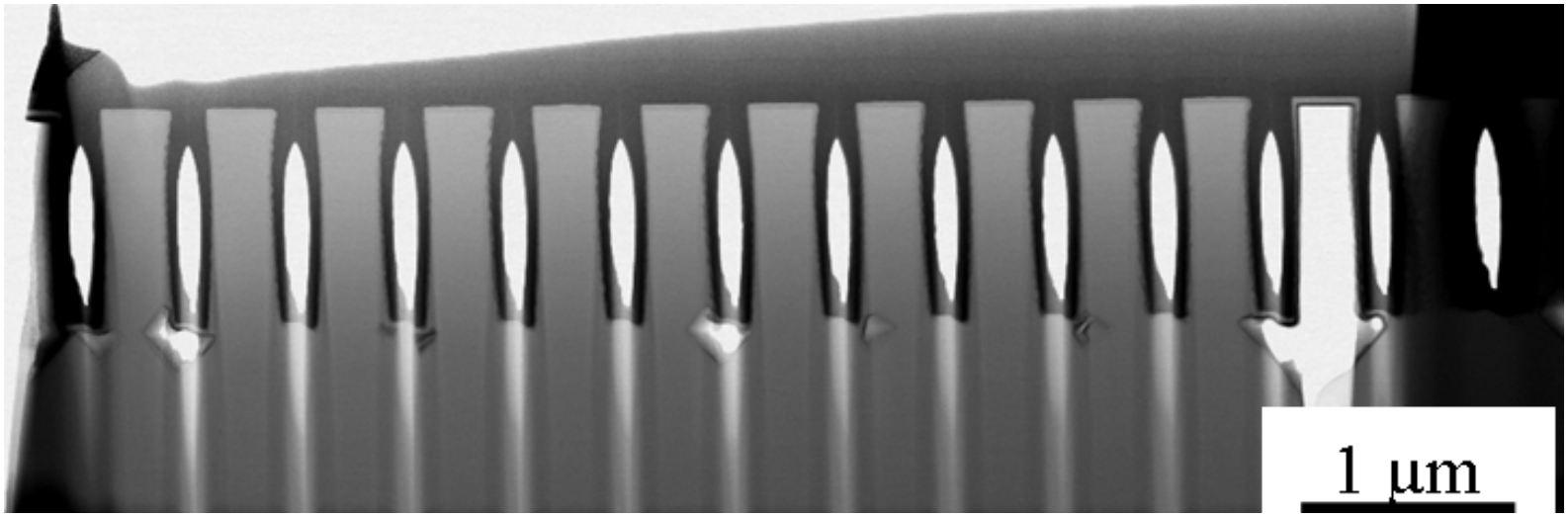
C.1 Image MET haute-résolution de la paroi d'un nanotube de 3C–SiC.



C.2 Agrandissement de la figure 3.57



(a) Palier 2 min



(b) Palier 5 min

FIGURE C.1 – Images STEM de lames transversales réalisées sur des nanofils de Si ayant subi des carburations avec modification de la pression, pour des durées de palier de : (a) 2 min ; (b) 5 min.

Annexe D

Liste des publications et conférences

Articles dans journal avec comité de lecture

- L. Latu-Romain, **M. Ollivier**, V. Thiney, M. Martin. Silicon carbide nanotubes growth : an original approach, *Journal of Physics D : Applied Physics*, (46) **2013**
- **M. Ollivier**, L. Latu-Romain, M. Martin, *et al.* Si-SiC core-shell nanowires, *Journal of Crystal Growth*, (363) **2013**
- M. Martin, S. Avertin, T. Chevolleau, F. Dhalluin, **M. Ollivier**, T. Baron, O. Joubert, J.M. Hartmann. Fabrication of high-density Si and Si_xGe_{1-x} nanowire arrays based on the single step plasma etching process, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, (31), **2013**
- L. Latu-Romain, **M. Ollivier**, A. Mantoux *et al.* From Si nanowire to SiC nanotube, *Journal of Nanoparticle Research*, (13) **2011**

Proceedings avec comité de lecture

MRS Spring meeting 2013 :	M. Ollivier, L. Latu-Romain, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano. SiC–based 1D nanostructures, *MRS Online Proceedings Library*, (1551), 2013.
ECSCRM 2012 :	M. Ollivier, L. Latu-Romain, A. Mantoux, M. Martin *et al.* Elaboration of core Si/shell SiC nanowires, *Materials Science Forum*, (740-742) 2013.
ICSCRM 2011 :	M. Ollivier, L. Latu-Romain, E. Bano, A. Mantoux, T. Baron. Conversion of Si nanowires into SiC nanotubes, *Materials Science Forum*, (717-720), 2012.
EuroCVD18 2011 :	M. Ollivier, L. Latu-Romain, A. Mantoux, E. Bano, T. Baron. Carburization of Si microwires by chemical vapour deposition, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (11) 2011.
ECSCRM 2010 :	M. Ollivier, A. Mantoux, E. Bano, K. Rogdakis et al. Growth of SiC microwires through Si microwires carburization, *Materials Science Forum*, (679-680) 2011.

Conférences internationales et nationales

ICON 2013 :	**M. Ollivier**, L. Latu-Romain, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano. Silicon Carbide-based 1D Nanostructures.	(oral)
GDR nanofils et nanotubes semiconducteurs 2013 :	**L. Latu-Romain**, M. Ollivier, M. Martin, A. Mantoux. SiC-based 1D nanostructures for bio-nano sensors.	(oral)
E-MRS 2013 :	**L. Latu-Romain**, M. Ollivier, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano, B.Salem *et al.* SiC-based 1D nanostructures for bio-nano sensors.	(2 oraux)
MRS Spring meeting 2013 :	**M. Ollivier**, L. Latu-Romain, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano. Silicon Carbide-based 1D Nanostructures.	(2 posters)
ECSCRM 2012 :	M. Ollivier, **L. Latu-Romain**, A. Mantoux, M. Martin *et al.* Elaboration of core Si/shell SiC nanowires.	(poster)
E-MRS 2012 :	**L. Latu-Romain**, M. Ollivier, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano *et al.* SiC-based 1D nanostructures for bio-nano sensors.	(2 oraux)
ICSCRM 2011 :	M. Ollivier, **L. Latu-Romain**, E. Bano, A. Mantoux, T. Baron. Conversion of Si nanowires into SiC nanotubes.	(poster)
GDR nanofils et nanotubes semiconducteurs 2011 :	**M. Ollivier**, L. Latu-Romain, M. Martin, A. Mantoux, E. Bano. Conversion of Si nanowires into SiC nanotubes.	(oral)
EuroCVD18 2011 :	**M. Ollivier**, L. Latu-Romain, A. Mantoux, E. Bano, T. Baron. Carburization of Si microwires by chemical vapour deposition.	(poster)
ECSCRM 2010 :	M. Ollivier, A. Mantoux, E. Bano, **K. Rogdakis** et al. Growth of SiC microwires through Si microwires carburization.	(poster)

Liste des Figures

1 La recherche, d'après Charlie Poppins. iv

2 Graphique reportant les grands domaines de la micro-électronique sur un plan tension/courant. 3

3 Graphique reportant la rareté des principaux matériaux utilisés dans l'industrie en fonction de leur importance économique. 4

1.1 Météorite du canyon Diablo 9

1.2 Représentation schématique du tétraèdre de base du SiC 10

1.3 Tétraèdre a) « gauche » et b) « droit » 10

1.4 Représentation schématique du polytype 3C–SiC 11

1.5 Représentation schématique du polytype 2H–SiC 12

1.6 Représentation schématique du polytype 4H–SiC 12

1.7 Représentation schématique du polytype 6H–SiC 12

1.8 Représentation schématique du polytype 15R–SiC 13

1.9 Graphique représentant la vitesse de saturation des électrons v_{sat} en fonction du champ électrique appliqué. D'après H. Morkoç *et al.* [10]. 17

1.10 Diagrammes d'équilibre de phases Si–C 20

1.11 Diagramme dit de Knippenberg proposant les domaines de stabilité des différents polytypes en fonction de la température et de l'écart à l'équilibre [31]. . 21

1.12 (a) Représentation schématique d'un bâti de croissance utilisant la méthode Lely modifiée. D'après [17]. (b) Photographie d'un monocristal de SiC obtenu par cette technique. 22

1.13 Images en microscopie optique de substrats SiC, obtenus par la méthode de Lely modifiée, à l'interface germe/cristal 23

1.14 Représentations schématiques de l'homoépitaxie et de l'hétéroépitaxie 24

1.15 Représentation schématique des trois modèles de croissance par épitaxie : modèle Volmer-Weber, modèle Franck-Van der Merwe et modèle Starnski-Krastanov. 25

1.16 Représentation schématique d'un dépôt en phase vapeur de SiC 26

1.17 Image obtenue par microscopie électronique en transmission d'une structure vide formée lors de la carburation du silicium. La couche de SiC est visible au-dessus du vide. D'après [24]. 30

1.18 Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si et des atomes de C dans le SiC en fonction de la température ; mesures effectuées à 10^4 Pa. D'après [62]. 30

1.19 Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si dans le SiC lors de l'étape de carburation en fonction de la température pour différentes expériences. D'après [61]. 31

1.20 Schéma représentant le phénomène d'exodiffusion ayant lieu lors de la carburation du silicium 32

1.21 Images obtenues par microscopie électronique en transmission (a) d'un nanotube de carbone multiparois (ici deux). d'après [70]. (b) d'un nanotube de carbone monoparoi relié à deux électrodes de carbure de silicium. D'après [71]. 34

1.22 Images obtenues par microscopie électronique à balayage a) de nanorubans de ZnO. D'après [93]. b) de nanofils de SnO_2. D'après [94]. 35

1.23 Graphique reportant le nombre de publications ayant les mots silicon et nanowire dans leur titre en fonction de l'année de publication. D'après le site Isi Web of Knowledge. 35

1.24 Variation du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume en fonction du diamètre du (nano)fil. L'épaisseur affectée par la surface est fixée à $0,5$ nm et la longueur du (nano)fil est proportionnelle d'un facteur 100 à son diamètre. 37

1.25 Évolution de la distance interatomique $Au - Au$ dans des nanoparticules d'or, en fonction du diamètre des particules. D'après [95]. 37

1.26 Évolution de la température de fusion de nanoparticules d'étain, en fonction du diamètre des particules. D'après [96]. 38

1.27 Évolution de la contrainte à la rupture de nanoparticules de cuivre et de nickel, en fonction du diamètre des particules. D'après [97]. 38

1.28 Représentation des densités d'états d'objets (a) volumique, c'est-à-dire n'ayant aucune dimension nanométrique ; (b) ayant une dimension nanométrique : les films minces ; (c) ayant deux dimensions nanométriques : nanofils, nanotubes, nanorubans ; (d) ayant trois dimensions nanométriques : les nanoboîtes. . . . 39

1.29 Schéma à une dimension représentant un matériau semi-conducteur enfermé entre deux isolants. Si la longueur L est suffisamment petite, les niveaux d'énergie dans le semi-conducteur se verront quantifiés. 40

1.30 Représentation de la valeur du rayon de Bohr de l'exciton en fonction de l'énergie du gap pour différents semi-conducteurs. D'après [104–107]. 42

1.31 Exemple de nanostructures 1D obtenues par une approche descendante 44

1.32 Images MEB : (a) d'une matrice d'alumine anodisée ; (b) de nanotubes de carbone obtenus par dépôt de carbone puis suppression de la matrice sacrificielle D'après [113, 114]. 45

1.33 Schémas explicatifs et images MEB de nanotubes de SiGe obtenus par méthode « roll-up ». D'après [115]. 46

1.34 Représentation schématique du mécanisme VS et exemple de nanostructures 1D obtenues par cette méthode 48

1.35 (a) Image MET de nanofils de germanium obtenus par croissance assistée par oxydation, d'après [118]. (b) Image MEB de nanofils d'oxyde de chrome recouverts d'oxyde d'étain obtenus par réduction carbothermique, d'après [119]. . . 48

1.36 (a) Diagramme d'équilibre de phases du système binaire Au–Si. (b) Représentation schématique de la croissance de nanofils de silicium par le mécanisme VLS 50

1.37 Exemples de croissance de nanofils par mécanisme VLS 51

1.38 (a) Image obtenue par MET de nanoparticules d'or venant du catalyseur sur le flanc d'un nanofil de silicium élaboré par VLS D'après [123] (b) Image MEB de nanofils de germanium obtenus par mécanisme VLS arborant des coudes dûs à un changement de température au cours de la croissance. D'après [124]. 51

1.39 (a) Image MEB de nanofils de silicium obtenus par mécanisme de croissance VSS. Ici le catalyseur est en aluminium. D'après [126]. (b) Image MET d'un catalyseur de fer encapsulé dans un nanotube de carbone multiparois. D'après [127]. 52

1.40 (a) Représentation schématique de l'assemblage par matrice sacrificielle organique de nanofils. D'après [129]. (b) Image MET de nanotubes de CdSe obtenus grâce à l'assemblage par matrice sacrificielle organique. D'après [130]. 53

1.41 Les principales familles de composants d'un circuit intégré : back-end et front-end 54

1.42 (a) Image MEB de trois faisceaux de nanotubes de carbone élaborés à l'intérieur d'un TSV D'après [133]. (b) Image MEB de nanofils de silicium élaborés par mécanisme VLS entre les parois d'une tranchée. De tels nanofils pourraient servir d'interconnexions entre les nano-transistors. D'après [134]. 55

1.43 Représentations schématiques des différents types de transistors 56

1.44 Image MET d'un nanotube de carbone accroché à la pointe d'un AFM. D'après [136]. 57

1.45 Capteur de gaz basé sur l'utilisation d'un transistor à nanofil 58

1.46 Schéma et image AFM d'un nanofil de ZnO utilisé comme capteur de contraintes. D'après [142]. 58

1.47 Schémas représentant un capteur de virus basé sur l'utilisation de la déplétion du courant dans un transistor à nanofil de silicium. La conductance varie en fonction de la présence du virus adsorbé à la surface. D'après [145]. 59

1.48 Schéma et images MEB d'un capteur *in-vivo* à base de nanofils de silicium. Les nanofils coudés pourraient pénétrer dans la cellule. D'après [147]. 60

1.49 (a) Schéma d'une cellule solaire à base de nanofils coaxiaux. (b) Image MEB et (c) MET de nanofils coaxiaux p–n en silicium utilisés pour une cellule solaire de rendement 0,5 %. Les images proviennent de [151]. 61

1.50 (a) Schéma explicatif de l'utilité des nanostructures 1D type nanofils de silicium pour les anodes de batteries au lithium. D'après [153]. (b) Image MET d'un nanofil de silicium avant et après lithiation. D'après [154]. 62

1.51 Image MEB d'une poutre en SiC obtenue par gravure physico-chimique. D'après [155]. 63

1.52 Images MET des premiers nanofils de SiC obtenus par un mécanisme faisant réagir des nanotubes de carbone avec une source gazeuse de silicium. D'après [157]. 64

1.53 (a) Image MET de nanotubes de SiC obtenus par réaction d'un gaz de SiO sur des nanotubes de carbone. (b) Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par réaction d'un gaz de SiO sur des nanotubes de carbone pendant la même expérience. D'après [162]. 65

1.54 Images MET d'un nanotube de SiC obtenus par un mécanisme VS où les atomes de silicium et de carbone sont apportés par la montée en phase gazeuse de poudres de SiC et de SiO_2 . D'après [163]. 65

1.55 Exemples de nanofils de SiC obtenus par le mécanisme VS 66

1.56 Exemples de nanofils de SiC obtenus par le mécanisme VLS 67

1.57 État de l'art de l'élaboration de nanofils de SiC par carburation 69

1.58 Courbe Courant/potentiel pour un micro-super-capaciteur avec trois types d'électrodes différentes : nanofils de Si, nanofils de SiC et nanofils cœur-coquille Si-SiC 70

2.1 Photographie d'un bâti de croissance, modèle EasyTube™ 3000, semblable à celui utilisé au LTM. 87

2.2 Image MEB d'un film d'or déposé sur un substrat Si(111) et ayant subi un recuit de telle manière que le film d'or a démouillé à la surface. La dispersion en taille des gouttelettes est bien visible. D'après P. Periwal (LTM). 87

2.3 Chemin thermique typique d'une croissance de nanofils de silicium par mécanisme VLS réalisée au LTM. 88

2.4 Image MEB de nanofils de silicium dont la croissance à été localisée par lithographie électronique du catalyseur. D'après [4]. 88

2.5 Images MEB de nanofils de silicium longs (∼20 µm) obtenus par mécanisme VLS. 89

2.6 Représentation schématique des différentes étapes de gravure assistée par plasma de nanofils de silicium. 90

2.7 Image MEB de nanofils de silicium gravés juste après l'étape de gravure par plasma. On observe le masque de gravure en SiO_2 ainsi que la couche de redépôt constitué des espèces Si_xF_y et SiO_xBr_y. 92

2.8 Image MEB de nanofils de silicium gravés ayant un facteur de forme de l'ordre de 60. Les nanofils de Si ont un diamètre de 200 nm et une hauteur de 12 µm. 92

2.9 Images MEB de nanofils de silicium longs obtenus par gravure assistée par plasma. (a) Vue générale à 90° des nanofils de Si. (b) Vue à 25° du haut des nanofils de Si. La rugosité sur les flancs est bien visible. (c) Zoom sur le haut d'un nanofil de Si. 93

2.10 Images MEB de nanofils de silicium courts obtenus par gravure assistée par plasma. (a) Vue générale à 25° des nanofils de Si. (b) Vue à 90° des nanofils de Si. La faible rugosité sur les flancs est bien visible, ainsi que la morphologie des nanofils. (c) Zoom, à 90°, sur le flanc d'un nanofil de Si. 93

2.11 Graphique représentant la température (en noir) et la vitesse de chauffe en valeur absolue (en bleu) dans le four de carburation pour un cycle composé d'une montée rapide à 1100°C suivie d'un palier de 30 minutes, puis d'un refroidissement naturel. 97

2.12 Graphique représentant la température dans le four de carburation en fonction de la distance par rapport au centre du four, pour une consigne de 1150°C. Les valeurs des barres d'erreurs ont été estimées à 5 mm et à 5°C pour la distance et la température, respectivement. 97

2.13 Graphique représentant la valeur de la pression mesurée au cours du temps pendant un cycle de consigne 0 Pa $\longrightarrow$ $6,67 \times 10^4$ Pa $\longrightarrow$ $2,67 \times 10^4$ Pa. . . 99

2.14 Représentation schématique simplifiée du bâti de carburation utilisé 100

2.15 Représentation schématique de l'interaction entre un photon et la matière dans le cas de la diffusion 102

2.16 Graphique schématique représentant la valeur de l'intensité diffusée par un matériau soumis à une excitation photonique monochromatique 102

2.17 Représentation schématique simplifiée d'un spectromètre Raman. 103

2.18 Représentation schématique des relations de dispersion des phonons dans trois polytypes du SiC : (a) 3C, (b) 2H, (c) 6H. 104

2.19 Spectres Raman mesurés sur des échantillons massifs des cinq principaux polytypes avec une excitation issue d'un laser argon de longueur d'onde 488 nm : (a) 3C–SiC, (b) 2H–SiC, (c) 4H–SiC, (d) 6H–SiC, (e) 15R–SiC. D'après [7]. . 105

2.20 Schéma montrant les profondeurs de pénétration de différents laser (du moins énergétique à gauche au plus énergétique à droite) dans le carbure de silicium. D'après [10]. 106

2.21 Spectres Raman de deux échantillons de 6H–SiC, l'un sans fautes d'empilements, l'autre avec des fautes d'empilements, entrainant un désordre cristallin dont élargissement des pics et apparition de nouveaux pics. D'après [7]. . . . 107

2.22 Effets de la température et de la contrainte mécanique sur le spectre Raman de SiC 108

2.23 Valeur de la largeur à mi-hauteur d'un pic du spectre Raman de particules de CeO_2 en fonction de l'inverse du diamètre des particules. On observe un élargissement du pic avec la diminution de la taille de la particule. D'après [17].109

2.24 Représentations schématiques des deux principales utilisations de la sonde ionique focalisée : (a) Pulvérisation localisée de la matière, avec en contrepartie amorphisation de la surface. (b) Dépôt assisté par faisceau ionique ; ici aussi la surface est en partie amorphisée. 112

2.25 Représentation schématique du dépôt assisté par faisceau électronique. 113

2.26 Caractéristiques physiques d'un faisceau ionique 114

2.27 Graphique comparatif représentant le courant de sonde en fonction de la taille de la sonde de différents faisceaux 115

2.28 Photographie du FIB/SEM Helios 450S de marque FEI avec indiqués les principaux organes le composant. 116

2.29 Schéma de l'intérieur de la chambre d'un FIB/SEM 117

2.30 (a) Photographie de la chambre du FIB/SEM. (b) Photographie coloriée du détecteur STEM 117

2.31 Représentation schématique des trois types de lames minces obtenu par découpe au FIB/SEM 118

2.32 Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets. 121

2.32 (Suite) Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets. 122

2.32 (Fin) Images MEB et/ou FIB des différentes étapes de préparation d'une lame mince transversales de nano-objets. 123

2.33 Exemples diffractogrammes réalisés sur des échantillons contenant du 3C–SiC 125

3.1 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec la phase solide <Si> et en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log. 135

3.2 Légende des couleurs pour les figures 3.1 et 3.3. 135

3.3 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec la phase solide <Si> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log. 135

3.4 Graphique de la perte de silicium par passage en phase gazeuse pour le système <Si> / [H_2] et pour différentes pressions. 136

3.5 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiO_2> et en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log. . . . 138

3.6 Légende des couleurs pour les figures 3.5 et 3.7. 138

3.7 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiO_2> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log. 138

3.8 Graphique de la perte de silicium par passage en phase gazeuse pour le système <Si> / [H_2] / [O_2] et pour différentes pressions. 139

3.9 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiC> en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log. . . . 142

3.10 Légende des couleurs pour les figures 3.9 et 3.11. 142

3.11 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si> et <SiC> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log. 142

3.12 Images MEB de nanofils de Si élaborés par mécanisme VLS (a) avant et (b) après élimination de l'or 145

3.13 Images MEB de nanofils de Si élaborés par mécanisme VLS (a) avant et (b) après mise en solution 145

3.14 Images MEB des nanofils de Si ayant subi : (a) aucun cycle d'oxydation / désoxydation ; (b) un cycle d'oxydation / désoxydation ; (c) deux cycles d'oxydation / désoxydation ; (d) trois cycles d'oxydation / désoxydation. 147

3.15 Graphique représentant le diamètre moyen mesuré des nanofils de Si en fonction du nombre de cycles d'oxydation/désoxydation effectués. Les barres d'erreurs sont de 10 nm. 147

3.16 Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température sous flux de H_2 à une pression de 12 Pa à : (a) 600°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1100°C. 149

3.17 Graphiques représentant les pressions partielles calculées des principales espèces gazeuses à l'équilibre en fonction de la température pour deux systèmes : SiO_2+H_2+C et Al_2O_3+H_2+C ; à 10^5 Pa. D'après [10]. 150

3.18 Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température à 800°C sous flux de H_2 à une pression de 12 Pa : (a) dans un four en quartz nu. (b) Dans un four en quartz recouvert de silicium. 151

3.19 Images MEB des nanofils de Si longs ayant subi une montée en température sous flux de H_2 à 900°C et pour une pression totale de : (a) 13 Pa ; (b) 10^5 Pa. 151

3.20 Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir des nanofils cœur-coquille Si-SiC. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés. 153

3.21 Images MEB de nanofils gravés de Si courts ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C. 155

3.22 Spectres Raman réalisés sur des nanofils gravés de Si courts ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C. 155

3.23 Images STEM de coupes transversales d'échantillons de Si(100) ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de carburation de 20 minutes et des températures de palier différentes : (a) 1000°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C ; (d) 1150°C ; (e) 1200°C. 156

3.24 Caractérisations MET de nanofils de Si longs carburés avec un palier de 20 minutes à 1100°C 157

3.25 Images MEB mettant en évidence, par attaque chimique, le bon recouvrement de la couche de 3C–SiC formée 158

3.26 Images STEM de coupes transversales d'échantillons de Si(100) ayant subi une carburation à pression atmosphérique avec un palier de température de 1100°C, pour différents temps de carburation 159

3.27 Graphique représentant l'épaisseur de la couche de SiC en fonction de la racine carrée de la durée du palier de carburation, pour une température de palier de 1100°C. La ligne en orange représente la régression linéaire associée à ces points. 160

3.28 Valeur des coefficients de diffusion des atomes de Si dans le SiC lors de l'étape de carburation en fonction de la température pour différentes expériences ; d'après [23]. Le point rouge représente notre valeur de $\tilde{D}_{Si}$. 163

3.29 Schéma des principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) de type « crowdion ». 165

3.30 Images MEB de nanofils de Si après carburation sous propane à 1100°C, avec introduction du gaz précurseur à 1000°C, pour différents temps de palier : (a) et (d) 5 min ; (b) et (e) 10 min ; (c) et (f) 30 min. 166

3.31 Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon de nanofils de Si ayant été carburés à 1100°C sous propane pendant 30 min. Aucun pic de SiC n'est observable, en revanche le carbone amorphe est bien présent. 166

3.32 Images MEB de nanofils de Si gravés longs ayant subi une désoxydation dans le bâti d'hétéroépitaxie de SiC sur Si du LMI. (a) vue d'ensemble à 25° ; (b) détail du haut d'un nanofil ; (c) vue du dessus des nanofils de Si laissant apparaître la forme octogonale (la barre en encart représente 40 nm). 168

3.33 Images MEB de nanofils de Si après carburation sous propane dans le bâti du LMI, avec introduction du gaz précurseur à 750°C et un palier de 10 min, pour différentes températures de palier : (a) 1150°C ; (b) 1250°C ; (c) 1300°C et (d) 1350°C. 169

3.34 (a) Image MET d'une rondelle de nanofil de Si carburé dans le bâti du LMI à 1150°C pendant 10 min. (b) Image MET haute résolution de la facette $(2\bar{2}0)$ de la rondelle où le cliché de diffraction révèle la présence de SiC monocristallin. 169

3.35 Spectres XPS réalisés sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation dans le bâti d'épitaxie de SiC sur Si du LMI. 170

3.36 Images MEB de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse de SiC, après carburation sous propane dans le bâti du LMI, puis reprise d'épitaxie de SiC. 172

3.37 Caractérisation MEB de nanofils cœur-coquille Si-SiC ayant subi une reprise d'épitaxie. 172

3.38 Spectres XPS réalisés sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation suivie d'une reprise d'épitaxie dans le bâti du LMI. 173

3.39 Diffractogramme autour de la valeur de l'angle de diffraction des plans {200} du 3C–SiC dans le cas d'une couche polycristalline de 50 nm d'épaisseur. . . 174

3.40 (a) Image MET d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré par X.T. Zhou *et al.*. (b) Image MEB d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC obtenu par A.R. Beaber *et al.*. (c) Image MEB d'un réseau de nanofils cœur-coquille Si-SiC obtenus par J.P. Alper *et al.*. D'après [28–30]. 175

3.41 (a) Image MET d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré à partir d'un nanofil de Si obtenu par VLS. (b) Image MET haute résolution de la coquille de SiC d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC élaboré à partir d'un nanofil de Si obtenu par VLS. 176

3.42 Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir des nanotubes de SiC. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés, ainsi que les appellations pour les durées t_1 et t_2 et les pressions totales P_1, P_2 et P_3. 177

3.43 Images MEB de nanotubes de SiC courts obtenus dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2 179

3.44 Graphique représentant la superposition de deux spectres Raman : en rouge le spectre correspondant à un échantillon de nanotubes de SiC sur un substrat de Si, et en noir le spectre correspondant à un échantillon de Si(100) 179

3.45 Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon monocristallin et non-contraint de 3C–SiC de plusieurs centaines de μm, élaboré au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP). Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW. 180

3.46 Caractérisation par microscopie MEB et MET de nanotubes de SiC 181

3.47 Image MEB d'un nanotube de SiC avec un schéma explicitant les facettes de type {200} relevées par la caractérisation MET. 182

3.48 Images MEB de nanotubes de SiC longs obtenus dans les conditions optimales des pressions P_1 et P_2 183

3.49 Images MEB de nanotubes de SiC longs, après une découpe FIB 184

3.50 Graphique représentant le spectre Raman d'un échantillon de nanotubes longs de SiC sur un substrat de Si. Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW. 184

3.51 Images MET : (a) D'un nanotube de SiC élaboré par X.H. Sun *et al.* observé en haute résolution. (b) Des nanotubes de SiC élaborés par J.M. Nhut *et al.*. (c) De nanotubes de SiC obtenus par T. Taguchi *et al.*. (d) D'un nanotube de SiC élaboré par L.Z. Pei *et al.* D'après [33–36]. 186

3.52 Graphique du plan des pressions (P_1,P_2) 188

3.53 Images MEB prises en haute tension, et où les contrastes ont été volontairement augmentés, montrant la différence entre les trois catégories d'échantillons observés. 189

3.54 Graphique du plan (P_1,P_2) où sont représentées les expériences préalablement présentées 189

3.55 Graphique du plan (P_1,P_2) où sont représentées les expériences ayant pour paramètres communs la durée et la température du palier (à savoir 1100°C pendant 15 min) des différentes nanostructures présentées dans le tableau 3.8. 190

3.56 Diagramme de prédominance des différentes nanostructures élaborées par variation de la pression totale en cours de carburation 191

3.57 Images STEM de lames transversales réalisées sur des nanofils de Si ayant subi des carburations avec modification de la pression, pour des durées de palier de : (a) 2 min ; (b) 5 min. Ces images sont proposées élargies en annexe C.2. . 192

3.58 Images STEM en champ clair de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse, pour deux durées de palier de carburation : (a) et (c) 2 min ; (b) et (d) 5 min. Les épaisseurs de SiC mesurées sont de ∼12 nm et ∼27 nm pour des durées de carburation de 2 min et 5 min respectivement. 193

3.59 (a) Image MEB de nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille épaisse de SiC. (b) Image STEM d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC où la coquille épaisse est mise en évidence. (c) Image STEM à plus fort grossissement de la coquille de SiC. 194

3.60 Image MET d'un nanofil de SiC obtenu par carburation d'un nanofil fin de Si. 195

3.61 Résumé graphique des résultats des expériences de carburation. 196

4.1 Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar, pour des durées d'exposition différentes : (a) et (d) 10 min ; (b) et (e) 3 min ; (c) et (f) 2 min. 210

4.2 Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar/SF_6, pour des dilutions Ar :SF_6 différentes : (a) et (c) 10 % ; (b) et (d) 1 %. 211

4.3 Images MEB de nanotubes de SiC ayant subi une gravure plasma Ar suivie d'une gravure plasma Ar/SF_6 de « nettoyage » de 30 secondes. Les temps d'exposition au plasma Ar ont été de : (a) et (c) 60 secondes ; (b) et (d) 90 secondes. 212

4.4 Représentation schématique du chemin thermique qui a été appliqué à des nanofils de Si afin d'obtenir une couche complète de SiC d'environ 1 cm^2. La durée du palier de carburation a été fixée à 45 min, pour une température de palier de 1150°C. Sont aussi reportés les différents débits de gaz utilisés. . . . 213

4.5 Image MEB en vue du dessus de la couche de SiC recouvrant entièrement l'échantillon de 1 cm^2 où l'aspect cristallin est bien visible. 213

4.6 Images STEM de la lame mince de type coupe transversale réalisée sur l'échantillon ayant une couche de SiC en surface 214

4.7 Images MET de la lame mince de type coupe transversale réalisée sur l'échantillon ayant une couche de SiC en surface 214

4.8 Images MET haute résolution de la lame mince de type coupe transversale réalisée sur l'échantillon ayant une couche de SiC en surface 215

4.9 Graphique représentant le spectre Raman de la couche de 3C–SiC élaborée par exodiffusion de Si. Conditions d'acquisition : Laser d'excitation à 514,5 nm, puissance mesurée du laser sur l'échantillon : 0,1 mW. 215

4.10 Représentation schématique d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanofil à grille face arrière. 217

4.11 Représentation schématique des principales étapes de fabrication d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanostructure 1D 218

4.12 Légende de la figure 4.11 218

4.13 Images MEB du nano-transistor à effet de champ à canal nanofil de Si observé à différents grossissement. Les zones métallisées ont été surlignées en jaune, le nanofil a été surligné en bleu. 219

4.14 (a) Image MEB d'un nanofil cœur-coquille Si-SiC ayant été intégré dans un nano-transistor à grille face arrière. (b) Cartographie EDX de l'élément nickel. (c) Cartographie EDX de l'élément aluminium. 220

4.15 Caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$, pour différentes tension de grille, typiques d'un transistor à effet de champ. 221

4.16 Caractéristiques $I_{DS} = f(V_G)$ pour des faibles valeurs de V_G. (a) L'échelle en ordonnées est linéaire. (b) L'échelle en ordonnées est logarithmique. 222

4.17 Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils Si à grille face arrière. 222

4.18 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanofils de Si à grille face arrière. 223

4.19 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source du premier nano-transistor à nanofil de Si à grille face arrière : (a) Pour une tension de grille variant de -20 V à +20 V par pas de 4 V ; (b) Pour une tension de grille variant de +20 V à -20 V par pas de 4 V. 224

4.20 Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. 225

4.21 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. 225

4.22 Légende des couleurs utilisées pour les différents V_G. 226

4.23 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les trois nano-transistors à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. La légende des couleurs pour les différents V_G est présentée sur la figure 4.22. 226

4.24 Agrandissement de la mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour le troisième nano-transistor à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. (a) pour $V_{DS} < 0$ V ; (b) pour $V_{DS} > 0$ V. La légende des couleurs est présentée figure 4.22. 227

4.25 Images MEB des trois nano-transistors à effet de champ à canal nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. 227

4.26 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille nulle des trois nano-transistors à nanotubes de SiC à grille face arrière. 228

4.27 Mesure du courant passant dans le drain pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les trois nano-transistors à nanotubes de SiC à grille face arrière. La légende des couleurs est présentée figure 4.22. 228

4.28 Agrandissement de la mesure I_{DS} pour différentes tensions imposées entre le drain et la source et pour une tension de grille V_G variant de -20 V à +20 V, pour les deux nano-transistors à canal nanotubes de SiC. (a) Premier nano-transistor pour $V_{DS} < 0$ V ; (b) Premier nano-transistor pour $V_{DS} > 0$ V ; (c) Second nano-transistor pour $V_{DS} < 0$ V ; (d) Second nano-transistor pour $V_{DS} > 0$ V. La légende des couleurs est présentée figure 4.22. 229

4.29 Représentation en coupe au niveau du canal d'un nano-transistor à effet de champ à canal nanostructure, à géométrie planaire. 231

4.30 Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 1$ V, pour le troisième nano-transistor à nanofils cœur-coquille Si-SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.23c. 232

4.31 Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 5$ V, pour le premier nano-transistor à nanotube de SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.27a. 233

4.32 Mesure du courant passant I_{DS} en fonction de la tension de grille V_G pour $V_{DS} = 1$ V, pour le troisième nano-transistor à nanotube de SiC à grille face arrière. Cette courbe est construite à partir des mesures présentées sur la figure 4.27c. 233

4.33 Exemples d'architectures de nano-transistors permettant un meilleur contrôle du canal : (a) Nano-transistor vertical à effet de champ à canaux nanofils. (b) Nano-transistor horizontal à effet de champ à canal nanofil avec grille enrobante (en jaune). 235

A.1 Schéma complet du système de régulation de la pression du bâti de carburation. 242

A.2 Schéma complet du panneau de gaz du bâti de carburation. 242

B.1 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si>, <SiC> et <SiO_2> en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log. 246

B.2 Légende des couleurs pour la figure B.1. 246

B.3 Graphiques représentant les fractions molaires des trois espèces solides —<Si>, <SiC> et <SiO_2>— existant à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température, pour différentes pressions totales. Les échelles des ordonnées sont en log. 246

B.4 Graphiques représentant les pressions partielles des 16 principaux gaz en équilibre avec les phases solides <Si>, <SiC> et <SiO_2> en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log. 247

B.5 Légende des couleurs pour la figure B.4. 247

B.6 Graphiques représentant les fractions molaires des trois espèces solides —<Si>, <SiC> et <SiO_2>— existant à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la pression totale, pour différentes températures. Les échelles des abscisses et des ordonnées sont en log. 247

C.1 Images STEM de lames transversales réalisées sur des nanofils de Si ayant subi des carburations avec modification de la pression, pour des durées de palier de : (a) 2 min ; (b) 5 min. 251

Liste des Tableaux

1.1 Données cristallographiques des principaux polytypes du SiC, d'après [10–12]. 12

1.2 Comparaison de quelques propriétés physico-chimiques du SiC avec différents matériaux : Si, Diamant, GaN et AlN. D'après [14, 16–19] 15

1.3 Comparaison de quelques propriétés électroniques des principaux polytypes du SiC avec différents semi-conducteurs : Si, Ge, Diamant, GaN, AlN, GaAs, et InP. D'après [12, 16–19, 24–26] 18

1.4 Données cristallographiques des différents polytypes du SiC ainsi que des principaux matériaux III–N. D'après [51–53] 28

1.5 Récapitulatif des masses effectives des électrons et des trous pour quelques matériaux semi-conducteurs. D'après [98–103]. 41

2.1 Récapitulatif des dimensions des différents nanofils de Si utilisés pour les expériences de carburation. 94

2.2 Comparatif des avantages et inconvénients des nanofils obtenus par mécanisme VLS et des nanofils obtenus par gravure plasma. 95

2.3 Caractéristiques des différents gaz utilisables. 98

2.4 Taux d'impuretés spécifiées par le fournisseur pour les trois gaz argon, dihydrogène et méthane. 99

2.5 Valeurs, en cm^{-1}, des raies caractéristiques des principaux polytypes du carbure de silicium. Adapté de [7]. 106

2.6 Récapitulatif des différentes étapes d'amincissement d'une lame à l'aide du FIB/SEM. 120

3.1 Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système Si / H_2 134

3.2 Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système Si / H_2 / O_2 137

3.3 Comparaison des deux systèmes simulés Si / H_2 et Si / H_2 / O_2. 137

3.4 Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système Si / CH_4 / H_2 140

3.5 Comparaison des valeurs de coefficients de diffusion apparent des atomes de Si à travers SiC dans différentes conditions de carburation. 164

3.6 Valeurs des composantes des trois pics analysés ainsi que les liaisons qui les caractérisent du spectre XPS réalisé sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation dans le bâti d'épitaxie de SiC sur Si du LMI. 170

3.7 Valeurs des composantes des trois pics analysés ainsi que les liaisons qui les caractérisent du spectre XPS réalisé sur un échantillon plan de Si(100) ayant subi une carburation suivi d'une reprise d'épitaxie dans le bâti du LMI. . . . 172

3.8 Légende qui sera adoptée pour le diagramme de prédominance. 188

4.1 Dimensions relevées des nanotubes de SiC initiaux ainsi que les mesures des nanotubes SiC après application d'un plasma d'argon pour ouvrir les nanotubes, pour de durées d'exposition de 10, 3 et 2 min. 209

4.2 Dimensions relevées des nanotubes de SiC initiaux ainsi que les mesures des nanotubes SiC après application d'un plasma d'Ar/SF_6 pour ouvrir les nanotubes, dans différentes conditions expérimentales. 211

B.1 Espèces solides, liquides et gazeuses susceptibles d'exister à l'équilibre pour le système Si / CH_4 / H_2 / O_2 245

Index

Agglutinement, 145
α–SiC, 11
Approche ascendante, 46
Approche descendante, 43

Back-end, 54
β–SiC, 11
Bicouche, 10
Biocompatibilité, 17
Bohr, rayon de, 40
Bottom-up approach, voir Approche ascendante
Bragg, loi de, 124
Brillouin, zones de, 104
Buffer, voir Couche tampon
Buse, 115

Canyon Diablo, 8
Carburation, 29
Catalyseur, 49
Coefficient de diffusion apparent, 163
Colloïdes, 87
Confinement quantique, 39
Couche tampon, 29
Craquage, 143
Cree®, 22
CVD réactive, 29

Démouillage, 87
Dépôt induit par faisceau d'ions, 111
Dépôt induit par faisceau électronique, 111
Désaccord de maille, 27
Désoxydation du Si, 144
Diagramme de prédominance, 191
Différence de α, 27
Diffusion
    approche atomique, 161
    approche macroscopique, 160
    coefficient de, 160
Dislocations géantes, 22

Eau régale, 144
Einstein-Smoluchowski, relation de, 162
Électrons rétrodiffusés, 110
Électrons secondaires, 110
Enthalpie, 132
Entropie, 132
Épaisseur amorphisée, 113
Épitaxie, 24
Eucentrique, 115
Eutectique, palier, 19
Exciton, 40
Exodiffusion, 30

Fick, lois de, 160
Front-end, 54

Gibbs, fonction énergie de, 132
Gravure
    Assistée par plasma, 89
    Par faisceau ionique, 110

Hémocompatibilité, 17
Hétéroépitaxie, 24
Homoépitaxie, 24
Hydrures de silicium, 133

Imagerie
    Champ clair, 126
    Champ sombre, 126

Knippenberg, diagramme de, 20

Le Chatelier, principe de, 150
Lely, méthode de
    modifiée, 22
    simple, 21
Loi générale de modération, voir Le Chatelier, principe de

Masses effectives, 41
Matériaux III–N, 27
Maxwell-Boltzmann, distribution de, 102
Mécanisme
    Vapeur-liquide -solide, 47
    Vapeur-solide, 47
    Vapeur-solide-solide, 49

Micro-manipulateur, 115
Mode de croissance
    Franck-Van der Merwe, 24
    Starnski-Krastanov, 24
    Volmer-Weber, 24
Moissan, Henri, 8

Nano-objets 1D
    « creux », 33
    « pleins », 34
Niveau d'énergie virtuel, 101
Niveaux vibrationnels, 101
Nombre d'ondes, 101

Pente sous seuil, 221
Péritectique, palier, 19
Phonon, 104
Pièges à oxygène, 152
Polarité, 13
Polymorphisme, 10
Polytypisme, 10
Porte-lame, 115
Pression partielle, 133
Profondeur effective de pénétration, 106

Raman anti-Stokes, diffusion de, 101
Raman Stokes, diffusion de, 101
Ramsdell, notation de, 11
Rapport S/V, 36
Rayleigh, diffusion de, 101
Réduction carbothermique, 47
Régulation de la pression, 98

Siliciuration, 64
Site tétraédrique, 9
Sol-gel, Procédés, 53
Solubilité du carbone, 23
Solution IKI, 144
Sursaturation, 20

Tension de seuil, 220
Tétraèdre, 9
Thermique du four, 96
Top-down approach, voir Approche descendante
Transconductance, 220
Tube de travail, 148

Résumé

Le carbure de silicium est pressenti comme un matériau prometteur dans plusieurs domaines de l'électronique tels que la nano-électronique, l'électronique de puissance ou les capteurs travaillant en milieux hostiles (hautes températures, milieux corrosifs, milieux biologiques) du fait de ses propriétés physico-chimiques supérieures à celles du silicium, notamment. Cependant, parmi les différentes méthodes d'élaboration par voie descendante ou ascendante permettant de fabriquer des nano-objets à 1D en SiC, aucune n'a pour l'instant permis d'obtenir du SiC d'excellente qualité cristalline.

Le travail de cette thèse a porté sur la démonstration de l'élaboration de nanostructures 1D à base de SiC, à savoir nanofils cœur-coquille Si-SiC, nanofils de SiC et nanotubes de SiC, par un procédé original de carburation de nanofils de silicium, eux-mêmes élaborés par gravure plasma. Cette démonstration a été possible grâce au contrôle de la pression de carburation, ce qui permet la maîtrise de l'exodiffusion des atomes de silicium à travers le carbure de silicium.

À pression atmosphérique l'exodiffusion des atomes de silicium est restreinte ce qui permet d'élaborer des nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille de SiC monocristalline et entièrement recouvrante. En se servant de la biocompatibilité du SiC et du bon contrôle électronique dans le silicium, il est possible d'envisager l'utilisation de ces nanofils cœur-coquille Si-SiC pour des bio-nano-capteurs.

En diminuant la pression au cours de la carburation, il est possible d'augmenter l'exodiffusion et ainsi d'obtenir des nanotubes de SiC cubique de très bonne qualité cristalline avec des parois denses. Ces nanotubes de SiC sont largement modulables en termes de dimensions, et la faisabilité de leur ouverture a été démontrée, permettant ainsi l'utilisation du fort rapport surface sur volume de tels nano-objets pour des capteurs électroniques notamment.

Un premier pas a été franchi vers les applications des nanofils cœur-coquille Si-SiC et des nanotubes de SiC, puisque les mesures électriques réalisées sur des nano-transistors à effet de champ utilisant ces deux types de nano-objets comme canal sont prometteurs.

Mot clefs : Carbure de silicium cubique, nanofil, cœur-coquille, nanotube, carburation, FIB/SEM, nano-transistor à effet de champ, exodiffusion

Abstract

Due to their superior physical and chemical properties —such as high breakdown field, high thermal conductivity and biocompatibility— compared to other semiconductors, silicon carbide is forseen to be a promising materials for power electronics, bio-nano-sensors and nano-electronics in harsh environments. However, among the numerous top-down or bottom-up methods used to synthesise silicon carbide 1D nano-objects, none has been able yet to produce SiC with a high cristalline quality.

The aim of this project is to demonstrate the synthesis of silicon carbide- based 1D nanostructures —e.g. core-shell Si-SiC nanowires, SiC nanowires and SiC nanotubes— through an original process based on the carburization of plasma-etched silicon nanowires. This demonstration is based on the control of the pressure during the carburization process, which leads to the monitoring of the out-diffusion of silicon atoms through silicon carbide.

Thus if the pressure is kept at the atmospheric pressure, the out-diffusion of silicon is limited and Si-SiC core-shell nanowires can be synthesized with a single-crystalline cubic SiC shell. Thanks to the biocompatibility of the SiC shell and the good electronic transport into the Si core, bio-nano-sensors can be considered.

If the pressure is decreased during the carburization process, the outdiffusion of silicon atoms through SiC is enhanced, and leads to SiC nanotubes synthesis. SiC nanotubes sidewalls are dense, with an excellent crystalline quality. These original SiC nanotubes have a high surface to volume ratio and thus can be used for sensors or storage devices.

The first step for direct applications has also been demonstrated since first results on electrical performances of nano-field effect transistors, with these nano-objects as channel, are promising.

Keywords : Cubic silicon carbide, nanowire, core-shell, nanotube, carburization, field-effect nano-transistor, FIB/SEM, outdiffusion

Résumé

Le carbure de silicium est pressenti comme un matériau prometteur dans plusieurs domaines de l'électronique tels que la nano-électronique, l'électronique de puissance ou les capteurs travaillant en milieux hostiles (hautes températures, milieux corrosifs, milieux biologiques) du fait de ses propriétés physico-chimiques supérieures à celles du silicium, notamment. Cependant, parmi les différentes méthodes d'élaboration par voie descendante ou ascendante permettant de fabriquer des nano-objets à 1D en SiC, aucune n'a pour l'instant permis d'obtenir du SiC d'excellente qualité cristalline.

Le travail de cette thèse a porté sur la démonstration de l'élaboration de nanostructures 1D à base de SiC, à savoir nanofils cœur-coquille Si-SiC, nanofils de SiC et nanotubes de SiC, par un procédé original de carburation de nanofils de silicium, eux-mêmes élaborés par gravure plasma. Cette démonstration a été possible grâce au contrôle de la pression de carburation, ce qui permet la maîtrise de l'exodiffusion des atomes de silicium à travers le carbure de silicium.

À pression atmosphérique l'exodiffusion des atomes de silicium est restreinte ce qui permet d'élaborer des nanofils cœur-coquille Si-SiC avec une coquille de SiC monocristalline et entièrement recouvrante. En se servant de la biocompatibilité du SiC et du bon contrôle électronique dans le silicium, il est possible d'envisager l'utilisation de ces nanofils cœur-coquille Si-SiC pour des bio-nano-capteurs.

En diminuant la pression au cours de la carburation, il est possible d'augmenter l'exodiffusion et ainsi d'obtenir des nanotubes de SiC cubique de très bonne qualité cristalline avec des parois denses. Ces nanotubes de SiC sont largement modulables en termes de dimensions, et la faisabilité de leur ouverture a été démontrée, permettant ainsi l'utilisation du fort rapport surface sur volume de tels nano-objets pour des capteurs électroniques notamment.

Un premier pas a été franchi vers les applications des nanofils cœur-coquille Si-SiC et des nanotubes de SiC, puisque les mesures électriques réalisées sur des nano-transistors à effet de champ utilisant ces deux types de nano-objets comme canal sont prometteurs.

Mot clefs : Carbure de silicium cubique, nanofil, cœur-coquille, nanotube, carburation, FIB/SEM, nano-transistor à effet de champ, exodiffusion

Abstract

Due to their superior physical and chemical properties —such as high breakdown field, high thermal conductivity and biocompatibility— compared to other semiconductors, silicon carbide is forseen to be a promising materials for power electronics, bio-nano-sensors and nano-electronics in harsh environments. However, among the numerous top-down or bottom-up methods used to synthesise silicon carbide 1D nano-objects, none has been able yet to produce SiC with a high cristalline quality.

The aim of this project is to demonstrate the synthesis of silicon carbide- based 1D nanostructures —e.g. core-shell Si-SiC nanowires, SiC nanowires and SiC nanotubes— through an original process based on the carburization of plasma-etched silicon nanowires. This demonstration is based on the control of the pressure during the carburization process, which leads to the monitoring of the out-diffusion of silicon atoms through silicon carbide.

Thus if the pressure is kept at the atmospheric pressure, the out-diffusion of silicon is limited and Si-SiC core-shell nanowires can be synthesized with a single-crystalline cubic SiC shell. Thanks to the biocompatibility of the SiC shell and the good electronic transport into the Si core, bio-nano-sensors can be considered.

If the pressure is decreased during the carburization process, the outdiffusion of silicon atoms through SiC is enhanced, and leads to SiC nanotubes synthesis. SiC nanotubes sidewalls are dense, with an excellent crystalline quality. These original SiC nanotubes have a high surface to volume ratio and thus can be used for sensors or storage devices.

The first step for direct applications has also been demonstrated since first results on electrical performances of nano-field effect transistors, with these nano-objects as channel, are promising.

Keywords : Cubic silicon carbide, nanowire, core-shell, nanotube, carburization, field-effect nano-transistor, FIB/SEM, outdiffusion