



HAL
open science

Développement de méthodes ex-situ de dopage de nanofils semiconducteurs IV

Mariam Fakhfakh

► **To cite this version:**

Mariam Fakhfakh. Développement de méthodes ex-situ de dopage de nanofils semiconducteurs IV. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS005 . tel-01737874

HAL Id: tel-01737874

<https://theses.hal.science/tel-01737874>

Submitted on 20 Mar 2018

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.

Développement de méthodes ex-situ de dopage de nanofils semiconducteurs IV

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à Université Paris-Sud

École doctorale n°575 Physique et ingénierie : électrons, photons,
sciences du vivant (EOBE)
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 31 janvier 2018, par

Mariam FAKHFAKH

Composition du Jury :

Denis MENCARAGLIA Directeur de recherche, GeePS	Président
Stéphane GRAUBY Maître de conférences, LOMA	Rapporteur
Michel GENDRY Directeur de recherche, INL	Rapporteur
Georges BREMOND Professeur, INL	Examineur
Vincent SALLET Chargé de recherche, GEMaC	Examineur
Laurent PICHON Professeur, IETR	Examineur
Laetitia VINCENT Chargée de recherche, C2N	Directrice de thèse
Daniel BOUCHIER Directeur de recherche Emérite, C2N	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse se sont déroulés au C2N (Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies), anciennement IEF (Institut Fondamentale d'Electronique), au sein de l'équipe HETERNA.

Pour commencer, je tiens à remercier André De LUSTRAC, directeur de l'IEF, Daniel BOUCHIER, directeur adjoint, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire IEF au moment où j'ai commencé ma thèse. Je remercie également Giancarlo FAINI, directeur du C2N (fusion de IEF et du LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures)).

Je voudrais remercier les membres de jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse en commençant par le président Monsieur Denis MENCARAGLIA. Je remercie également Messieurs Stéphane GRAUBY et Michel GENDRY pour avoir examiné mes travaux en tant que rapporteurs et Messieurs Georges BREMOND, Vincent SALLET et Laurent PICHON en tant qu'examineurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame Laetitia VINCENT, ma directrice de thèse. Merci de m'avoir accordé l'opportunité d'entrer dans le monde de la nanotechnologie, de m'avoir encadrée, guidée, conseillée et de m'avoir fait confiance. Tes qualités humaines et scientifiques ont permis d'amener cette thèse dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier Monsieur Daniel BOUCHIER, co-encadrant de thèse. Son esprit critique et ses discussions importantes nous permettent de bien avancer.

Je remercie également Monsieur Gilles PATRIARCHE pour son expertise en microscopie électronique en transmission (MET). Merci à Cédric BAUMIER et Cyril BACHELET pour vos aides pour l'installation du MET durant les expériences de l'implantation ionique et merci également à Erwan OLIVIERO pour les discussions scientifiques intéressantes.

Je tiens à remercier Charles RENARD chef de l'équipe HETERNA, merci pour ta

gentillesse et pour ta bonne humeur. Un grand merci à Géraldine HALLAIS, je suis reconnaissante de tes efforts pour les caractérisations électriques. Merci également à Francesca CHIODI et Laurie CALVET pour vos aides concernant les interprétations des résultats électriques. Merci Monsieur Dominique DEBARRE pour les discussions scientifiques et culturelles pendant la pause de déjeuner.

Je m'adresse mes remerciements aux personnels de la centrale technologie d'Orsay. C'était un grand plaisir de travailler avec vous en salle blanche. Grâce à vous, j'ai acquis une expérience en technologie. Merci pour votre bonne humeur communicative et pour vos conseils. Merci encore à Jean-René COUDVYLLE et Fabien BALYE pour nos nombreuses expériences et discussions. Merci particulièrement à Jean-René pour ta relecture de la partie dédiée aux procédés technologiques et pour tes investigations avec Xavier LEROUX et Adelhanin AASIME pour surmonter le problème d'équipement que nous avons rencontré lors du développement technologique.

Je tiens à remercier vivement Michael ROSTICHER et José PALOMO de m'avoir accordé la possibilité de travailler sur leur équipement de lithographie électronique à l'ENS lors de la fermeture de notre laboratoire après l'inondation.

Enfin, j'adresse mes remerciements particuliers à ma famille et à tous ceux que j'ai pu côtoyer durant ces années. Je dédie cette thèse à mes parents, mes frères et mon fiancé. Toute ma réussite est inspirée de votre soutien indéfectible, de votre patience et de votre confiance.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Problématique du dopage ex-situ des nanofils	5
Introduction	7
I.1. Elaboration des nanofils semiconducteurs	7
I.2. Les hétérostructures dans les nanofils	19
I.3. Potentiel applicatif des nanofils	21
I.4. Dopage in-situ des nanofils	30
I.5. Dopage ex-situ des nanofils.....	41
I.6. Outils de caractérisation du dopage dans les nanofils	46
Conclusion	52
Références bibliographiques.....	53
Chapitre II : Dopage Mn dans les nanofils de Ge pour applications spintroniques	64
Introduction	65
II.1. (Ge,Mn) un système DMS	65
II.2. Synthèse des nanofils (Ge,Mn) par VLS en UHV-CVD : tentatives de dopage in-situ	68
II.3. Dopage ex-situ par implantation ionique	74
Conclusion	96
Références bibliographiques.....	97
Chapitre III : Développement du procédé SOD pour le dopage des nanofils	102
Introduction	103
III.1. Dopage ex-situ par Spin-On-Doping (SOD).....	103
III.2. Mise en évidence de la transformation de phase dans les nanofils.....	112
Conclusion	127
Références bibliographiques.....	128
Chapitre IV : Fabrication de dispositifs	130
Introduction	131
IV.1. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage d'ensembles de nanofils verticaux	131
IV.2. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage des nanofils uniques dans la configuration NW FET.....	133
Références bibliographiques.....	151

Chapitre V : Caractérisations électriques des nanofils de Si hétérostructurés 2H/3C.....	152
Introduction	154
V.1. Nature des nanofils caractérisés et contacts métalliques	155
V.2. Configurations « macroscopiques » collectives de nanofils en matrice.....	162
V.3. Mesures SSRM sur nanofils individuels dans leur matrice	190
V.4. Mesures par pointes sous MEB sur nanofils individuels libérés	203
Conclusion	217
Références bibliographiques.....	220
Conclusion générale et perspectives	223

Introduction générale

Depuis des années, le développement de la nanoscience et de la nanotechnologie constitue un champ de recherche majeur pour les secteurs stratégiques de développement économique. En particulier, l'émergence de nano-objets offrant de nouvelles propriétés et des multifonctionnalités originales promet des avancées révolutionnaires pouvant répondre aux principaux enjeux sociétaux tels que l'énergie, l'environnement, la médecine, la productivité... Les structures 1D comme les nanotubes et plus récemment les nanofils ont considérablement attiré l'attention.

Sur le papier, les nanofils semiconducteurs offrent incontestablement les perspectives d'applications les plus vastes en autorisant le contrôle des propriétés électroniques et en offrant de nouvelles combinaisons de matériaux (hétérostructures radiales et axiales originales). Leurs performances ont été démontrées en tant que briques de base de dispositifs électroniques et optoélectroniques. De plus, leur propriétés remarquables à l'échelle nanométrique en font des candidats à fort potentiel pour de multiples applications dites "more than Moore" telles que la thermoélectricité, le photovoltaïque, la spintronique, la détection biologique. Dans la pratique, toutes les applications visées sont conditionnées par un contrôle précis des impuretés dopantes modifiant leurs propriétés optiques, électriques ou magnétiques. Toutefois, l'incorporation et l'activation électrique des dopants constituent le challenge majeur actuel à l'échelle nanométrique. Lever ce verrou technologique apparaît comme une condition sine qua non au développement de nouveaux dispositifs et au déploiement des nanofils dans de nouvelles applications.

Les méthodes de dopage doivent assurer des concentrations suffisantes et une distribution spatiale maîtrisée, tout en étant fiables, reproductibles et économiques. Le dopage in-situ pendant la croissance « bottom-up » apparaît en première intention comme la méthode la plus

simple à mettre en œuvre. La croissance VLS (vapeur-liquide-solide) la plus couramment utilisée impose que les éléments dopants soient incorporés par la goutte du catalyseur. Cette incorporation dépend donc de la solubilité du dopant dans le catalyseur métallique utilisé et les concentrations visées sont rarement atteignables. En outre, ce procédé in-situ apparaît souvent inapproprié car il entraîne une distribution de dopant inhomogène ou irréalisable car la présence de gaz dopants modifie la morphologie des nanofils et va même jusqu'à annihiler la croissance. Le développement de méthodes de dopage ex-situ après croissance est donc indispensable et permettrait également de faire un dopage postérieur à des méthodes de synthèse « top-down ».

Dans ce contexte, cette thèse se positionne autour d'une thématique ambitieuse qui est l'étude du dopage ex-situ (i.e. après synthèse) de nanofils semiconducteurs IV. Pour prendre en compte les critères incontournables de coût industriel, la première approche consiste à adapter les méthodes existantes déjà utilisées pour les objets massifs ou en couches minces que sont l'implantation ionique et la diffusion en phase solide (Spin-On-Doping SOD par exemple). De nombreux avantages ont fait de l'implantation ionique la méthode de dopage la plus utilisée dans l'industrie microélectronique. Encore peu exploitée dans les nanofils, l'implantation à basse énergie est une solution attractive présentant l'avantage de permettre une incorporation au-delà des limites de solubilité. Le seul inconvénient et non des moindres est lié au désordre balistique induit par les particules incidentes qui peut aller jusqu'à l'amorphisation de la structure. De ce point de vue, les structures 1D semblent avantageuses. Lorsque la taille de la nanostructure est comparable à celle de la cascade de déplacement, l'annihilation des défauts peut devenir suffisante pour engendrer une restructuration dynamique : les premières études montrent en effet que le taux d'endommagement est significativement plus faible dans les nanofils que dans les structures massives de matériaux identiques. En revanche, le rapport surface/volume important des nanofils les rend

particulièrement sensibles à la déformation sous contrainte induite par l'implantation. Cette déformation (courbure) est l'une des limites de la mise en œuvre de l'implantation ionique pour le dopage des nanofils. La seconde, la plus importante, également liée au rapport d'aspect, est le taux amplifié de pulvérisation qui peut littéralement détruire les nanofils. Le dopage par SOD, bien que plus limité concernant les concentrations accessibles de dopant, est considéré au contraire comme une méthode non destructive et facile à mettre en œuvre.

Deux systèmes seront préférentiellement étudiés : (1) l'incorporation d'atomes Mn dans des nanofils Ge pour des applications spintroniques et (2) le contrôle et l'amélioration des propriétés de transport électronique dans les nanofils Si par dopage phosphore et bore. Cet aspect aborde également l'influence complexe des dimensions nanométriques, des effets de surface et de l'activation des dopants sur les propriétés de transport.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres.

Le chapitre I présente la problématique du dopage ex-situ des nanofils. Nous introduisons tout d'abord les différentes techniques de l'élaboration de nanofils suivies de l'intérêt du dopage des nanofils pour différentes applications. Ensuite, nous abordons les limites et les effets de l'incorporation in-situ de dopants sur la croissance VLS (vapeur-liquide-solide) des nanofils. Puis, nous décrivons les différentes techniques du dopage ex-situ explorées lors de cette thèse, à savoir l'implantation ionique et le Spin-On-Doping (SOD). Enfin, nous présentons quelques outils de caractérisation des nanofils dopés.

Le chapitre II est dédié à l'implantation ionique des ions de Mn dans des nanofils de Ge. Dans un premier temps, nous résumons les différentes approches testées, par l'équipe HETERNA avant le début de cette thèse, pour synthétiser des nanofils (Ge,Mn) à travers le mécanisme VLS et l'étude de l'implantation de Mn dans les nanofils de Ge enrobés dans une matrice de silice. Ensuite, une analyse expérimentale s'appuyant sur des observations in-situ de microscopie électronique en transmission pendant implantation est proposée pour étudier

l'effet de pulvérisation et le comportement du Mn implanté en fonction de la fluence pour des nanofils irradiés. Enfin, afin d'éviter les effets synergétiques des faisceaux d'ions et d'électrons de l'analyse dynamique, nous présentons des implantations réalisées en mode séquentiel (i.e. découplage du faisceau d'électrons et faisceau d'implantation Mn).

Le chapitre III aborde le dopage des nanofils par Spin-On-Doping (SOD). Nous décrivons notre stratégie de dopage des nanofils par SOD. Les premières observations ont permis de constater une transformation de phase inattendue dans les nanofils. Nous décrivons alors cette transformation de phase et nous indiquons l'influence des paramètres sur l'évolution des nouveaux domaines.

Le chapitre IV présente les différents procédés technologiques de fabrication de dispositifs pour la caractérisation électrique des nanofils : (1) des ensembles de nanofils contactés en matrice et (2) des nanofils uniques contactés dans la configuration NW FET (de l'anglais « nanowire field effect transistor »).

Le chapitre V est consacré à l'étude des propriétés de transport des nanofils de Si hétérostructurés 3C/2H et dopés par SOD. Ces expériences sont menées sur des nanofils synthétisés par gravure ionique réactive. Pour cet objectif, nous mettons en œuvre divers outils de mesure pour caractériser des nanofils contactés collectivement en matrice ou des nanofils individuels. D'abord, nous mettons l'accent sur la caractérisation d'ensembles de nanofils enrobés dans une résine dopante ou non par des mesures en configuration verticale, ou horizontale, de type TLM (Transient Linear Measurement). Ensuite, nous analysons des nanofils individuels enrésinés ou non mais maintenus encore sur leur substrat de synthèse par des mesures sous pointe en haut du nanofil. Enfin, nous étudions l'efficacité du dopage sur des nanofils dispersés sur un substrat isolant et contactés individuellement après lithographie électronique (i.e. en configuration NW FET).

Chapitre I : Problématique du dopage ex-situ des nanofils

Introduction	7
I.1. Elaboration des nanofils semiconducteurs	7
I.1.1. Approche « top-down »	7
I.1.2. Approche « bottom-up »	13
I.1.2.1. Différents modes de croissance : VLS, VSS, SLS	13
I.1.2.2. Différentes techniques de croissance	16
I.1.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur : CVD	17
I.1.2.2.2. Epitaxie par jets moléculaires : MBE	18
I.2. Les hétérostructures dans les nanofils	19
I.3. Potentiel applicatif des nanofils	21
I.3.1. Microélectronique	21
I.3.2. Photovoltaïque	23
I.3.3. Thermoélectricité	25
I.3.4. Optoélectronique	28
I.3.5. Spintronique	29
I.4. Dopage in-situ des nanofils	30
I.4.1. Mécanisme du dopage in-situ	30
I.4.2. Influence du dopage in-situ sur le mode de croissance VLS des nanofils	31
I.4.3. Limites du dopage in-situ	37
I.5. Dopage ex-situ des nanofils	41
I.5.1. Implantation ionique	41
I.5.2. Le Spin-On-Doping (SOD)	43
I.6. Outils de caractérisation du dopage dans les nanofils	46
I.6.1. Caractérisations chimiques	47
I.6.1.1. Sonde atomique tomographique : APT	47
I.6.1.2. La spectroscopie X à dispersion d'énergie : EDX ou EDS	47
I.6.2. Caractérisations électriques	48
I.6.2.1. Configuration NW FET	48
I.6.2.2. Courant induit par un faisceau d'électrons : EBIC	51

I.6.2.3. Microscopie à balayage de résistance d'étalement : SSRM	51
Conclusion	52
Références bibliographiques	53

Introduction

De nos jours, les structures nanométriques, comme les nanofils semiconducteurs, suscitent l'intérêt de plusieurs groupes de recherche pour leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Les nanofils sont des structures quasi unidimensionnelles caractérisées par un rapport d'aspect surface/volume important. La miniaturisation de la taille engendre l'apparition de nouveaux défis technologiques comme la maîtrise de la diffusion et la distribution des dopants ainsi que des problèmes de surface et d'interface. Ces défis représentent, actuellement, deux axes principaux de la recherche expérimentale et théorique dans le domaine de nanofils semiconducteurs.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes approches permettant la production des nanofils. Ensuite, nous citons quelques applications pour lesquelles l'utilisation de nanofils dopés est fondamentale. Le dopage à l'échelle nanométrique est un challenge. Pour cela, nous décrivons les effets de l'incorporation de dopants durant la croissance et ses limites. Enfin, nous abordons succinctement la problématique et les outils de caractérisations du dopage ex-situ.

I.1. Elaboration des nanofils semiconducteurs

Généralement, il existe deux approches permettant l'élaboration des nanofils. La première permet la production d'un objet de petite taille en taillant un objet de grande taille, c'est l'approche « top-down » ou descendante. La deuxième est basée sur l'auto-organisation des atomes afin de définir des objets de plus grande taille, c'est l'approche « bottom up » ou ascendante. Chaque approche peut se réaliser par différentes façons.

I.1.1. Approche « top-down »

L'approche « top-down » permet la réalisation des nanostructures suite à un enchaînement d'étapes technologiques issues de la microélectronique. En se basant sur des techniques de lithographie et de gravure, cette approche autorise un bon contrôle de la densité de nanofils,

de leur position, de leur diamètre ainsi de leur direction cristallographique. Elle permet également d'avoir des nanofils dopés en partant de substrats convenables. Deux procédés sont majoritairement développés, et décrits ci-dessous: la lithographie électronique suivie par une gravure et la méthode de gravure chimique assistée par un métal (MACE).

Lithographie électronique suivie par une gravure

Cette technique se déroule en deux étapes principales : la réalisation d'un masque par lithographie électronique et le transfert du masque par gravure sèche ou humide.

La réalisation d'un masque se fait par le dépôt d'une couche de résine sensible aux électrons que l'on insole avec un faisceau focalisé et suivi d'un développement par une solution chimique, comme illustré sur la figure 1.1.

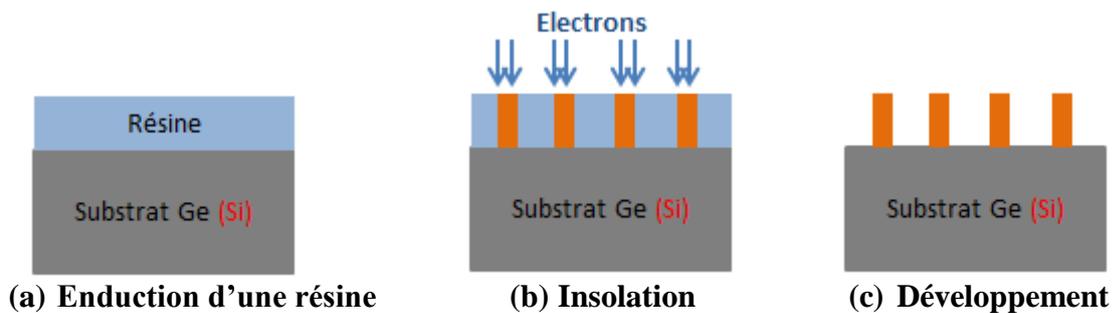


Figure 1.1 : Représentation schématique du procédé de la réalisation d'un masque.

La lithographie électronique (de l'anglais « Electron-beam lithography », EBL) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur une résine électrosensible afin d'en modifier ses propriétés chimiques. L'insolation électronique d'une résine négative permet sa polymérisation à l'endroit où le faisceau est focalisé. La polymérisation autorise la production d'un réseau plus résistant que la structure initiale de la résine lors de l'étape de développement. Après l'étape de l'écriture électronique, la résine est plongée dans une solution chimique, appelée révélateur ou développeur. Le développement se fait, suivant la résine, soit par un mécanisme de gravure humide soit par une dissolution différentielle. Le développeur va donc dissoudre les régions non insolées et les régions exposées au faisceau

électronique vont rester sur le substrat. La région restante définit alors un masque qui va être transféré dans le substrat par gravure.

La deuxième étape du procédé consiste à transférer le masque dans le substrat par gravure. La gravure doit être la plus anisotrope possible afin de limiter la rugosité de la surface et la conicité du nanofil. Ces deux effets peuvent entraîner une dégradation des performances des dispositifs, notamment de la mobilité des porteurs. La gravure peut être réalisée soit par voie humide (comme le bain d'hydroxyde de potassium pour le silicium), soit par voie sèche (comme la gravure plasma RIE « Reactive Ion Etching »). Après le transfert du masque, la dissolution des restes de la résine se fait généralement dans l'acétone. Le processus de production d'un réseau de nanofils verticaux est présenté par la figure 1.2.

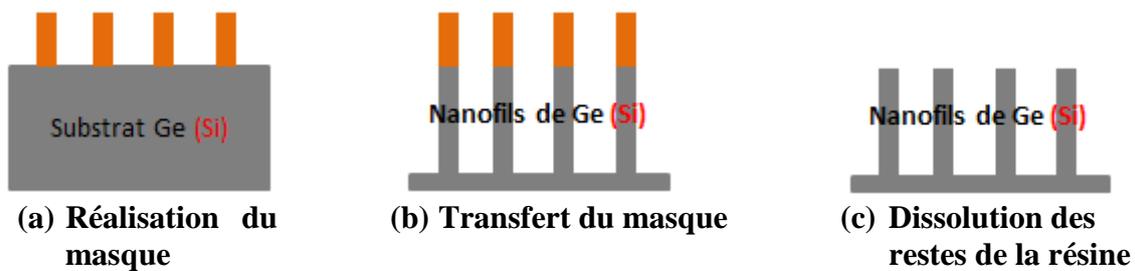


Figure 1.2: Représentation schématique du processus de réalisation d'un réseau de nanofils verticaux.

Au cours de ces travaux de thèse, Han [Han-2011] a développé une procédure technologique pour la fabrication d'un réseau ultra-dense de nanofils de Si verticaux en utilisant la HSQ (Hydrogen silsesquioxane) comme résine électrosensible. Dans cette étude, le transfert des motifs du masque en HSQ dans le substrat de Si a été réalisé par une gravure plasma chlorée avec une faible pression (2 mTorr) et une source d'énergie de l'ordre de 80W. Cette recette optimisée produit des nanofils de Si verticaux dont le diamètre moyen est de l'ordre de quelques dizaines de nm et leur hauteur est de quelques centaines de nm comme illustré sur la figure 1.3.

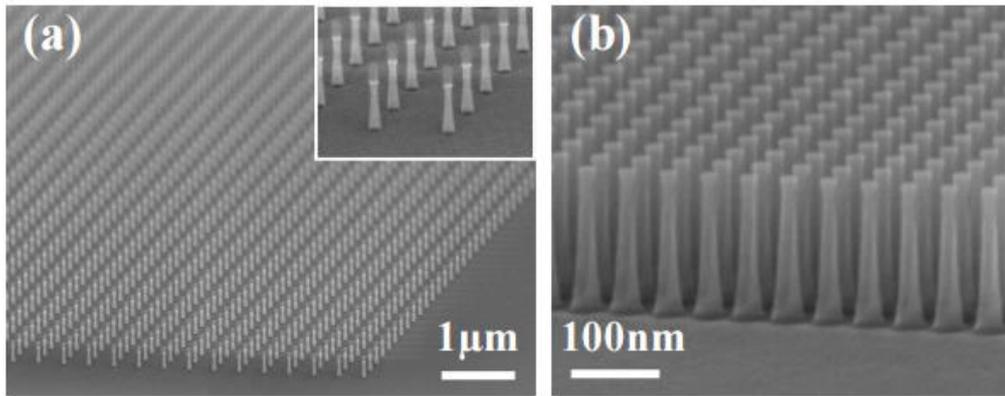


Figure 1.3: Images MEB d'un (a) réseau de nanofils verticaux de Si gravés d'un diamètre de 20 nm et d'une hauteur de 160 nm (le masque de la HSQ n'est pas enlevé) ; (b) réseau de nanofils de Si avec un diamètre de 19 nm, une hauteur de 160 nm et une forte densité ($4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [Han-2011].

Grâce à sa résolution nanométrique, la lithographie électronique permet la production des nanofils fins de diamètres de l'ordre de quelques nanomètres. Toutefois, les nanofils sont courts et ils peuvent avoir une forme conique. De plus, ils sont élaborés sur une petite surface et leur synthèse reste très coûteuse.

Gravure chimique assistée par un métal (MACE)

Parmi les méthodes de l'approche top-down, la gravure chimique assistée par un métal (de l'anglais « Metal-Assisted Electroless Chemical Etching », MACE) est la méthode la plus utilisée [Li-2000]. Cette technique permet la production d'un réseau dense de nanofils verticaux et elle assure le transfert du dopage et la cristallinité du substrat de départ aux nanofils finaux [Zha-2008]. La MACE nécessite le dépôt de particules métalliques ou d'un film métallique (des métaux nobles comme Ag, Au, Pd, Pt [Hua-2011]) directement sur le substrat. Les nanoparticules métalliques agissent comme un catalyseur et elles améliorent considérablement la gravure chimique du matériau semiconducteur. La métallisation peut être effectuée par différentes méthodes comme la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, etc. Après la métallisation, le substrat est attaqué par une solution acide contenant un agent oxydant. Finalement, les particules métalliques seront dissoutes par une immersion

directe des structures dans une solution appropriée.

En utilisant la MACE, Sadhu et al. [Sad-2014] ont produit des nanofils de Si, sur un substrat de Si de type p faiblement dopé ($\rho \sim 1-5 \Omega \cdot \text{cm}$) en utilisant des gouttes d'Ag comme catalyseur. Leur procédé, présenté brièvement par la figure 1.4, permet l'élaboration des nanofils de Si monocristallins, de longueur entre 500 nm - 1200 nm et de diamètre compris entre 120 nm - 140 nm. Gayer et al. [Gay-2009] ont également réussi à synthétiser des nanofils de Si/Ge par cette technique. Leur procédure se déroule en trois étapes : la croissance des multicouches de Si/Ge sur un substrat de Si <111> par épitaxie par jets moléculaires, la fabrication d'un masque de AAO (Anodic Aluminum Oxide) et la gravure en utilisant des nanoparticules d'Ag. Au final, ils ont obtenu des nanofils de Si/Ge de bonne cristallinité, de diamètre en dessous de 20 nm et de longueur de 100 nm.

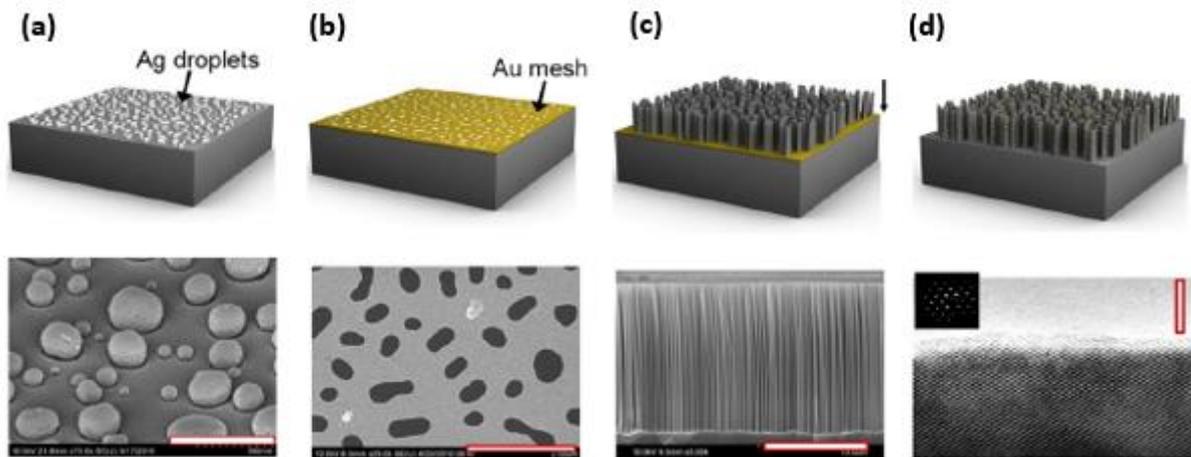


Figure 1.4: (a) Formation des gouttes d'Ag après un recuit de 10 nm de film d'Ag à 350°C pendant 4h ; (b) formation des « mesh » d'Au suite au lift-off de Ag ; (c) production d'un réseau de nanofils verticaux et alignés par gravure dans HF et H₂O₂ ; (d) image HRTEM indiquant que les nanofils obtenus sont monocristallins. La barre d'échelle est de 500 nm pour (a), de 2 μm pour (b), de 10 μm pour (c) et de 2 nm pour (d) [Sad-2014].

Toutefois, le mécanisme de la MACE peut être perturbé par le dopage du substrat. Dans ce contexte, Zhong et al. [Zho-2011] ont remarqué que l'augmentation de la concentration des dopants du substrat entraîne la diminution de la vitesse de gravure verticale conduisant d'une

part à une augmentation de la porosité des nanofils de Si, et d'autre part à une diminution de la longueur de nanofil. La diminution de la vitesse verticale de la gravure peut être attribuée à la forte nucléation des nanoparticules métalliques sur un substrat fortement dopé [Qu-2009]. Hochbaum et al. [Hoc-2009] ont, quant à eux, révélé que la diminution de la résistivité de substrat engendre une augmentation de la rugosité de la surface des nanofils. Cette équipe a mentionné que, pour un substrat fortement dopé, la barrière d'énergie est faible sur toute la surface ce qui facilite l'échange de charges entre la surface de substrat et la solution chimique. De plus, elle a montré que la gravure de substrats de type n produit uniquement des nanofils de Si dont leur surface est rugueuse indépendamment de la concentration de dopants. Au contraire, en optimisant le processus de la MACE, Xu et al. [Xu-2014] ont réussi à obtenir des nanofils de Si parfaitement cristallins à partir des substrats de Si de type n et p fortement dopés ($\rho=0,01-0,02 \Omega.cm$) ayant une concentration de dopage de l'ordre de $10^{18} cm^{-3}$. Une autre méthode permettant l'obtention des nanofils fortement dopés consiste à doper ex-situ les nanofils initialement obtenus par MACE sur des substrats faiblement dopés. Sadhu et al. [Sad-2014] ont utilisé le Spin-On-Doping (SOD) pour doper ex-situ des nanofils gravés dans un substrat faiblement dopé. Le dopage par SOD sera décrit dans le paragraphe I.5.2. Par conséquent, la gravure chimique assistée par un métal permet l'élaboration des nanofils monocristallins. Néanmoins, leur morphologie est conditionnée par la concentration de dopants. Donc, la MACE peut être limitée par la densité de dopants du substrat de départ.

Bien que l'approche « top-down » permette la production des nanofils bien localisés et dopés à partir de leur substrat de départ, elle est limitée. Sa limite majeure concerne la production d'hétérostructures : la réalisation d'hétérostructures axiales est limitée aux matériaux en accord de maille, et, bien évidemment, la formation d'hétérostructures radiales est impossible directement. En plus, elle peut créer des défauts sur les surfaces libres des nanofils. Ces défauts peuvent, par exemple, produire des nanofils moins dopés que leur

substrat de départ. En outre, l'élaboration des nanofils par cette approche nécessite plusieurs étapes technologiques, engendrant des coûts élevés par rapport à l'approche « bottom-up ».

I.1.2. Approche « bottom-up »

L'approche « bottom-up » est une autre vision pour la production des structures nanométriques. Elle peut être réalisée via l'un des trois modes de croissance (VLS, VSS et SLS) et par différentes techniques.

I.1.2.1. Différents modes de croissance : VLS, VSS, SLS

Mode Vapeur-Liquide-Solide : VLS

Le mécanisme de la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) a été mis en évidence pour la première fois par Wagner et Ellis en 1964 [Wag-1964]. Durant la croissance VLS, des nanoparticules métalliques (Au, Al, Ag, Cu ou leurs alliages [Sch-2010]) agissent en tant que catalyseurs pour initier la croissance. Le point fondamental du mécanisme VLS est que les nanoparticules métalliques forment un alliage liquide à une température de croissance généralement supérieure à celle de l'eutectique du système métal/semiconducteur choisi. Depuis les travaux de Wagner et al. [Wag-1964], l'or, qui est un matériau caractérisé par une forte stabilité chimique, est le catalyseur le plus utilisé pour la croissance des nanofils semiconducteurs, notamment pour les nanofils de Si et de Ge. Pour les alliages Au-Si et Au-Ge et à une température d'eutectique d'environ 360°C, la composition atomique en Si est de 20% et en Ge est de 24% respectivement, comme présenté par la figure 1.5. Les températures d'eutectique dans les systèmes Au-Si et Au-Ge sont très inférieures aux températures de fusion des matériaux massifs, soit 1063°C, 1414°C et 938°C, pour Au, Si et Ge respectivement. Donc la croissance VLS de nanofils de Si et de Ge via les gouttes d'or pourra se réaliser à faible température. La croissance à faible température est avantageuse pour assurer une incorporation modérée d'impuretés métalliques dans le semiconducteur [Tia-2007].

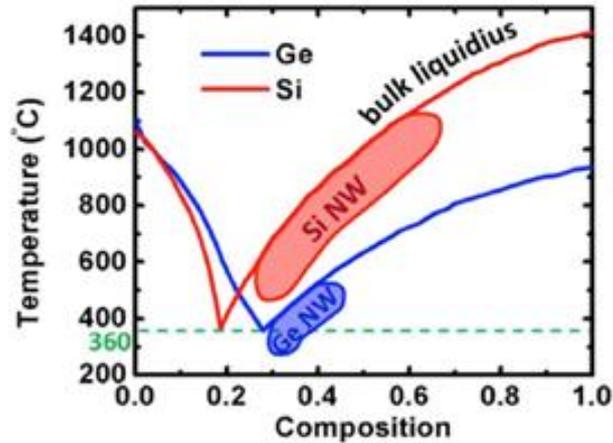


Figure 1.5: Diagramme de phase Si-Au et Ge-Au [Day-2017].

La figure 1.6 représente les différentes étapes de la croissance VLS des nanofils. Au cours de ce mode de croissance, les nanoparticules métalliques peuvent être formées par démouillage d'un film mince métallique ou par le dépôt d'or colloïdal sur le substrat (figure 1.6(a)). Pour des conditions de température et de pression données, les adatoms s'incorporent à travers l'interface vapeur/liquide et diffusent dans la goutte (figure 1.6(b)). Quand la sursaturation de la goutte est atteinte, la nucléation se produit à l'interface liquide/solide (figure 1.6(c)). Ensuite, le matériau semiconducteur se précipite sous forme d'un nanofil à l'interface liquide /solide (figure 1.6(d)), c'est l'interface de croissance. Au final, le diamètre de nanofil est défini par celui de la goutte et sa longueur est déterminée par la vitesse et le temps de croissance. La vitesse de croissance dépend de plusieurs paramètres comme la pression partielle des précurseurs, la température et la taille des gouttes métalliques. Par exemple, la vitesse de croissance des nanofils de Si à partir du silane SiH_4 croît avec la température et augmente linéairement avec la pression partielle de SiH_4 [Bou-2011]. La dépendance de la cinétique de croissance avec la taille des gouttes est l'une des conséquences de l'effet de Gibbs-Thomson comme elle a été illustrée lors des travaux de thèse de R. Boukhicha [Bou-2011].

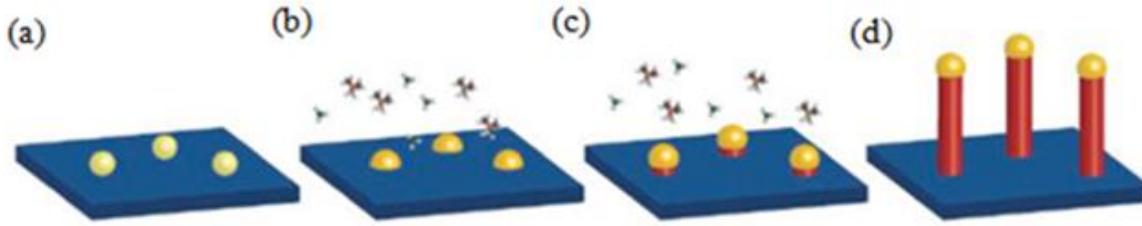


Figure 1.6: Représentation schématique du mécanisme VLS : (a) formation des gouttes catalytiques sur le substrat ; (b) envoi du gaz précurseur ; (c) sursaturation de la goutte et cristallisation ; (d) croissance des nanofils [Bou-2011].

Pour que la croissance VLS se poursuive, il faut que la goutte métallique reste au sommet du nanofil [Wu-2001] comme schématisé sur la figure 1.6(d). La stabilité de la goutte est maintenue par un équilibre mécanique entre les tensions d'interface solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide avec la surface du front de croissance du nanofil. Le déséquilibre entre les énergies d'interface goutte/nanofil engendre généralement la naissance des nouvelles facettes ou « kink ».

La croissance VLS peut être utilisée pour la synthèse d'une large gamme de nanofils autres que le Si ou le Ge, comme les nanofils de composés III-V (GaAs [Dua-2000] InAs [Tom-2008], InP [Bak-2004], etc.) et de composés II-VI (ZnS [Wan-2002], etc.). Grâce à ce niveau de flexibilité, le mécanisme VLS est le mécanisme prédominant pour l'élaboration de nanofils par l'approche « bottom-up ». De plus, il permet la possibilité d'obtenir des nanofils parfaitement cristallins dont la direction cristallographique dépend de plusieurs paramètres. Par exemple, la direction dominante de la croissance des nanofils de Si est $\langle 111 \rangle$ pour des larges diamètres, $\langle 112 \rangle$ pour des diamètres intermédiaires (10-20 nm) et $\langle 110 \rangle$ pour des diamètres en dessous de 10 nm [Wu-2004]. Il est à noter que la direction dominante de la croissance des nanofils est une conséquence de la réduction de l'énergie libre du système [Sch-2005] constituée par l'énergie de nanofil et les énergies d'interface liquide/solide (catalyseur/nanofil) et solide/vapeur (nanofil/gaz précurseur). Le dopage de nanofils durant la croissance est assuré aussi via le mécanisme VLS [Sch-2008, Zhe-2004].

Mode Vapeur- Solide –Solide : VSS

Le mécanisme de croissance Vapeur-Solide-Solide (VSS) est similaire à celui de VLS, sauf que la goutte métallique n'est plus liquide pendant la croissance mais dans l'état solide. Cette particularité a été mise en évidence par Kamins et al. [**Kam-2001**] suite à la croissance des nanofils de Si catalysée par le titane (Ti). La croissance a lieu à une température de 600°C qui est très inférieure à la température de l'eutectique Ti-Si (1330°C) [**Iac-2008**]. Le mécanisme VSS autorise la croissance des nanofils de InAs catalysés par l'Au [**Dic-2005**]. En effet, ces auteurs ont constaté que la croissance de ces nanofils n'est possible que si la goutte Au-In est dans un état solide. La croissance VSS des nanofils de Ge a été aussi réalisée [**Kod-2007**].

Mode Solide-Liquide-Solide : SLS

La croissance des nanofils via le mode Solide-Liquide-Solide (SLS) a été mise en évidence par Yan et al. [**Yan-2000**] pour la croissance de nanofils de Si. Ce mécanisme se différencie par rapport aux autres mécanismes (VLS et VSS) par l'absence d'apport externe du matériau à faire croître. En général la croissance SLS se déroule via la diffusion des atomes de matériau semiconducteur depuis le substrat vers l'alliage métal-semiconducteur (goutte de catalyseur déposée sur le substrat) à haute température. Une fois la sursaturation de la goutte atteinte, le matériau semiconducteur se cristallise sous forme de nanofils comme en mode VLS. Le mécanisme SLS autorise la croissance des nanofils de très faibles diamètres [**Wan-2006**]. Il offre également l'avantage d'élaborer des nanofils dopés n ou p sans l'utilisation des gaz dopants durant la croissance ni un dopage post-élaboration, mais le nanofil ne sera pas uniformément dopé. Ce procédé de croissance reste peu utilisé pour le Si et Ge.

I.1.2.2. Différentes techniques de croissance

Les différentes techniques, permettant la synthèse des nanofils par l'approche « bottom-up » pour les modes VLS et VSS, sont regroupées dans la revue de Schmidt et al. [**Sch-2010**]. Parmi ces techniques, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'épitaxie par

jets moléculaires (MBE) qui seront décrites ci-dessous.

I.1.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur : CVD

La croissance par dépôt chimique en phase vapeur (en Anglais « Chemical Vapour Deposition » ou CVD) consiste à acheminer le matériau nécessaire à la croissance des nanofils sous forme d'un gaz appelé gaz précurseur. Pour la croissance des nanofils de Si, le gaz le plus utilisé est le silane SiH_4 . Pour la croissance de nanofils de Ge, les gaz les plus utilisés sont le germane GeH_4 et le digermane Ge_2H_6 . La croissance des nanofils par CVD se fait généralement à des températures d'environ 400-500°C [Bou-2011] ce qui permet l'obtention de nanofils de faibles diamètres avec une vitesse de croissance de l'ordre de quelques nm/s [His-2000].

Généralement la croissance par CVD autorise l'obtention de nanofils de bonne qualité cristalline dont leur principale direction cristallographique est $\langle 111 \rangle$ comme présenté par la figure 1.7(a). De plus, elle permet le dopage de nanofils durant la croissance à partir d'une source gazeuse. Par exemple, Wang et al. [Wan-2005] ont réussi à doper durant la croissance de nanofils de Si par la phosphine, source dopante, tout en conservant la morphologie des nanofils. Toutefois, de nombreux auteurs ont remarqué que le dopage via la CVD perturbe le mécanisme de la croissance [Tut(a)-2006, Sch-2009]. Le dopage durant la croissance sera décrit dans le paragraphe I.4. De plus, par croissance CVD, des profils de dopage variables peuvent être obtenus par une simple commutation des gaz dopants à différents moments durant la croissance du nanofil, pour l'obtention d'une jonction p-n par exemple [Kem-2008].

La principale limitation de la croissance par CVD réside dans le changement de la direction de croissance, notamment pour les diamètres inférieurs à 50 nm pour les nanofils de Si [Sch-2005]. Le problème de « kink » (changement abrupt de la direction) peut être résolu par la croissance de nanofils dans une matrice comme l'alumine nanoporeuse [Zha-2001, Lew-2002]. La matrice force la croissance de nanofils dans des nanopores.

I.1.2.2.2. Epitaxie par jets moléculaires : MBE

Une autre méthode de la croissance des nanofils est l'épitaxie par jets moléculaires (en Anglais « Molecular Beam Epitaxy » ou MBE) au cours de laquelle la matière est apportée par un flux atomique sans l'intervention d'aucune réaction chimique de décomposition. Généralement, la croissance par MBE se réalise à une température entre 500°C et 700°C [Zak-2006]. Le déroulement de la croissance à des températures supérieures à 500°C s'explique par le fait que la croissance des nanofils est fortement dépendante de la diffusion des adatoms sur la surface de substrat et sur les facettes des nanofils.

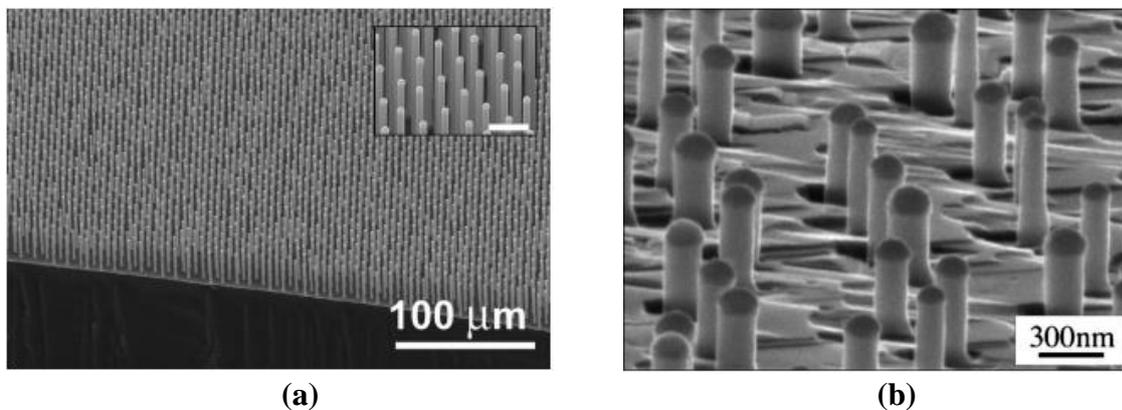


Figure 1.7: Images MEB des nanofils de Si synthétisés par (a) CVD via des gouttes de Cu. L'échelle de l'image insérée est de 10 µm [Kay-2007] ; (b) MBE via des gouttes d'Au [Zak-2006].

Cette technique permet également la croissance localisée de nanofils cristallins et orientés $\langle 111 \rangle$ [Fuh-2005] et autorise un contrôle précis de flux de matière. La précision de ce contrôle est importante d'une part pour la réalisation des hétérostructures axiales [Zak-2006], et d'autre part pour le dopage de nanofils. Par exemple, si le système de MBE assure la co évaporation de Si et des dopants, comme le bore, des nanofils de Si peuvent être obtenus avec des profils de dopage bien maîtrisés [Tua-2008]. Toutefois, la croissance par MBE produit des nanofils de Si de diamètre supérieur à 40 nm [Sch-2004] avec des vitesses de croissance qui sont très lentes, de l'ordre de 1-10 nm/min [Zak-2007].

Différentes approches permettent l'élaboration des nanofils. Vis-à-vis des aspects de la

croissance et du dopage, chaque approche possède ses propres avantages et inconvénients regroupés dans le tableau 1.1.

I.2. Les hétérostructures dans les nanofils

Les nanofils, élaborés par l'approche « bottom-up », possèdent une propriété remarquable qui réside le fait que leur surface libre permet la relaxation élastique (sans création de défauts) de la contrainte générée au cours de leur élaboration sur un substrat désaccordé en maille ou lors de la formation d'hétérostructures. Cette particularité permet la réalisation de deux types d'hétérostructures, à savoir les hétérostructures axiales et les hétérostructures radiales de type cœur-coquille. L'empilement des différents matériaux suivant l'axe de croissance engendre des hétérostructures axiales alors que l'empilement perpendiculaire à l'axe de croissance produit des hétérostructures radiales de type cœur-coquille.

Les mécanismes VLS et VSS peuvent être adaptés à la croissance de ces deux types d'hétérostructures. Durant la croissance d'une hétérostructure, deux phénomènes sont en concurrence, à savoir le processus de décomposition-dépôt au niveau de l'interface vapeur/solide de la facette latérale du nanofil et la « précipitation » au niveau de l'interface liquide/solide du front de croissance du nanofil. Les vitesses de ces deux mécanismes déterminent le type d'hétérostructure produit. Si le dépôt latéral domine (figure 1.8(a)), une hétérostructure radiale peut être créée. Si le mécanisme de « précipitation » domine, une hétérostructure axiale peut être formée (figure 1.8(b)). Le principal avantage de la méthode VLS est la faisabilité d'une hétérostructure de matériaux en fort désaccord de maille pour laquelle une épitaxie bidimensionnelle présenterait de nombreuses dislocations au niveau de l'interface. Par exemple, bien que le paramètre de maille de Ge soit d'environ 4% plus élevé que celui de Si, un segment de nanofil de Ge peut être formé épitaxialement sur un segment de nanofil de Si pour des nanofils de diamètre supérieur à 100 nm [Ert-2005]. Ces hétérostructures axiales Si/Ge ont un intérêt pour l'ingénierie de bande.

Approche	Synthèse	Dopage
<p>Top-down (EBL et MACE)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Points forts - Bon contrôle de la direction cristallographique, du diamètre et de la densité des nanofils - Excellente localisation des nanofils ● Points faibles - Limitation en diamètre (>70-80 nm) et en hétérostructures - Possibilité d’avoir des nanofils coniques - Production des nanofils sur une petite surface - Exigence des substrats faiblement dopés pour assurer la cristallinité des nanofils (pour MACE) - Coûts élevés 	<ul style="list-style-type: none"> ● Points forts - Nanofils dopés comme leur substrat de départ. ● Points faibles - Atténuation de la concentration de porteurs à cause de la rugosité de surface. -Etat de surface. - Production des nanofils poreux en fonction de la concentration de dopage du substrat (pour MACE).
<p>Bottom-up (VLS, VSS, ...)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Points forts - Croissance de nanofils très denses, de bonne cristallinité et de diamètres fins - Production des hétérostructures axiales et radiales ● Points faibles - Limitation en diamètre et en direction cristallographique - Contaminations possibles en raison de la diffusion des gouttes métalliques 	<ul style="list-style-type: none"> ● Points forts - Incorporation des dopants durant la croissance. - Des profils de dopage modulés. ● Points faibles - Perturbation de mécanisme de croissance. - Distribution de dopants inhomogène, non localisée et limitée. - Contamination par les gouttes d’or.

Tableau 1.1 : Comparaison entre les deux approches « top-down » et « bottom-up »

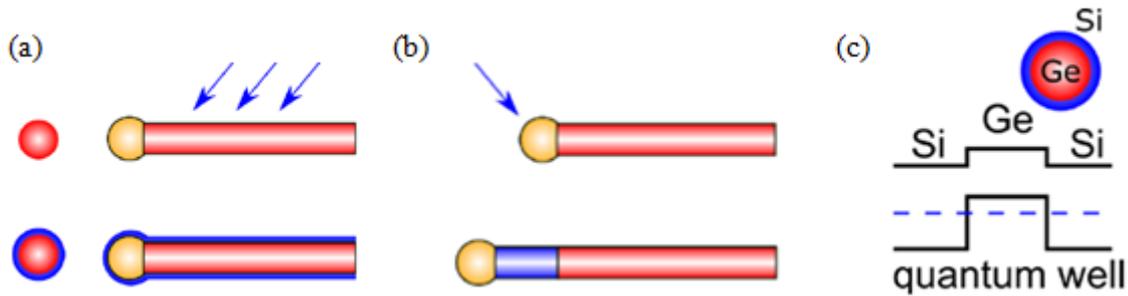


Figure 1.8: Formation des hétérostructures par la méthode VLS. Schéma de la formation d'une hétérostructure (a) radiale et (b) axiale. (c) Diagramme de bande d'hétérostructure cœur/coquille Ge/Si et la formation de puits quantique de type II dans le cœur de Ge [Che-2016].

L'hétérostructure radiale, cœur-coquille, peut également améliorer les performances électriques et optiques à travers la modification du diagramme de bandes. Par exemple, comme montré dans la figure 1.8 (c), lorsqu'une coquille de Si est synthétisée épitaixialement autour d'un cœur de Ge, une large discontinuité de bande de valence entre le Ge et le Si apparait. Cette discontinuité produit un confinement quantique qui permet l'accumulation des trous libres dans le cœur de Ge lorsque le niveau de Fermi se situe en dessous de la bande de valence de Ge. Par conséquent, le nanofil cœur/coquille Ge/Si va se comporter comme un semiconducteur de type p fortement dopé même en absence de l'incorporation de dopants durant la croissance [Lu-2005]. Cette structure peut être adaptée pour plusieurs applications [Lu-2005, Hu-2007] en raison d'une augmentation du libre parcours moyen des porteurs dans le cœur de Ge et d'une forte mobilité intrinsèque.

I.3. Potentiel applicatif des nanofils

I.3.1. Microélectronique

Grâce à leurs propriétés électroniques spécifiques, comme leurs structures de bandes, les nanofils ont été utilisés en particulier pour la fabrication de transistor de type métal-oxyde-semiconducteur à effet de champ (de l'anglais « Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor », MOSFET). La poursuite de la loi de Moore (More Moore) exige la

miniaturisation des MOSFETs. Toutefois, cette réduction produit des effets indésirables qui sont attribués principalement aux effets de canaux courts (de l'anglais « Short Channel Effect », SCE) et plus particulièrement à l'effet d'abaissement de barrière par le potentiel de drain (de l'anglais « Drain Induced Barrier Lowering », DIBL). La modification de la géométrie de transistors peut être une solution pour surmonter une partie de ces problèmes, comme le permettent les transistors à effet de champ à base de nanofils (de l'anglais « NanoWire Field Effect Transistor », NW FET). Différentes architectures de NW FET ont été réalisées :

Le transistor à base d'un nanofil horizontal (figure 1.9 (a)). Cette structure a été développée pour la première fois par l'équipe de C.M. Lieber [Cui-2003]. Les nanofils intégrés ont été dopés durant leur croissance et dispersés sur un substrat de Si recouvert par une couche d'oxyde. Cette couche joue le rôle d'oxyde de grille. Enfin, des contacts métalliques de source et de drain ont été réalisés à chaque extrémité des nanofils. Des transistors à base de nanofil avec des jonctions fortement dopées ont été produits par implantation ionique et recuit d'activation [Hay-2007, Web-2006] afin de minimiser l'effet de résistance de contact sur les caractéristiques du dispositif. Dans la configuration d'un transistor à nanofil unique, les courants de commande sont limités et sont de l'ordre du μA et la pente sous le seuil est largement supérieure à 60 mV/dec. Cette dernière représente la limite thermoïonique des MOSFETs. L'augmentation du courant de commande exige l'implémentation du dispositif sur un grand nombre de nanofils en parallèle. Cette implémentation est un véritable challenge pour des raisons de dimensionnement.

Le transistor à base d'un nanofil à grille entourante (figure 1.9 (b)). Cette configuration représente le cas optimal en termes de contrôle électrostatique du canal par la grille et de la réduction de la puissance consommée. Du point de vue expérimental, plusieurs groupes de recherche ont adopté l'approche « top-down » pour la fabrication de ce genre de dispositif

[Sin-2006]. Les transistors à base de nanofil à grille entourante montrent une pente sous le seuil quasi idéale (66 mV/dec), un rapport de I_{on}/I_{off} élevé ($>10^6$) et un faible DIBL.

Le transistor à base de nanofils verticaux (figures 1.9 (c) et (d)). Cette architecture offre un bon contrôle de l'épaisseur de la grille. Une telle architecture a été utilisée par Ng et al. [Ng-2004] qui ont réalisé un transistor à base d'un nanofil unique vertical à grille entourante. La production de transistors à base de réseaux de nanofils verticaux nécessite une grande reproductibilité dans l'élaboration de ces réseaux. Donc l'approche « top-down » est envisagée pour la synthèse de réseaux de nanofils verticaux.

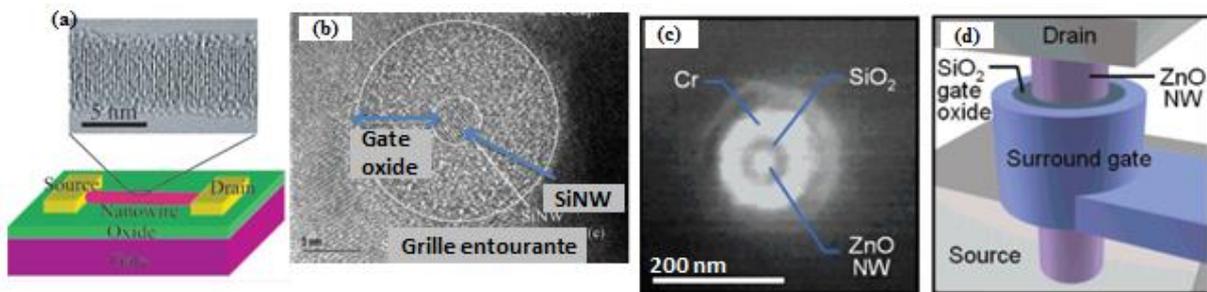


Figure 1.9: Les différents types de transistors : (a) représentation schématisée d'un transistor à base d'un nanofil unique horizontal [Cui-2003]; (b) image MET d'un transistor avec une grille entourante à base d'un nanofil individuel, la barre d'échelle est de $1\mu\text{m}$ [Sin-2006]; (c) et (d) image MEB et représentation schématisée d'un transistor avec une grille entourante à base d'un nanofil vertical [Ng-2004].

I.3.2. Photovoltaïque

La production de l'électricité photovoltaïque est basée sur la conversion du rayonnement solaire en courant électrique. La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est assurée par la séparation et la collecte des porteurs issus des paires électron-trou photogénérées. Pour cela, un champ électrique doit être généré. Cela se produit dans la zone de charge d'espace d'une jonction qu'elle soit p-n ou tunnel. A travers le principe de fonctionnement, il est évident que la jonction p-n constitue le cœur de la cellule solaire.

Pour assurer un bon fonctionnement de la cellule solaire, l'efficacité de l'absorption du rayonnement lumineux incident ainsi que celle de la séparation et la collection des porteurs

photogénérés doivent être assurés. Dans ce contexte, l'utilisation de nanofils est une alternative intéressante. Les nanofils engendrent une amélioration du rendement photovoltaïque vu qu'ils permettent un taux élevé de collecte des porteurs et une modulation aisée de leur gap. De plus, la synthèse de jonctions axiales ou radiales est possible [Tia-2007, Kel-2010] qui se présentent comme des nano-cellules solaires. La formation de la jonction p-n peut être réalisée après la croissance par implantation ionique [Hof-2009] par exemple ou durant la croissance.

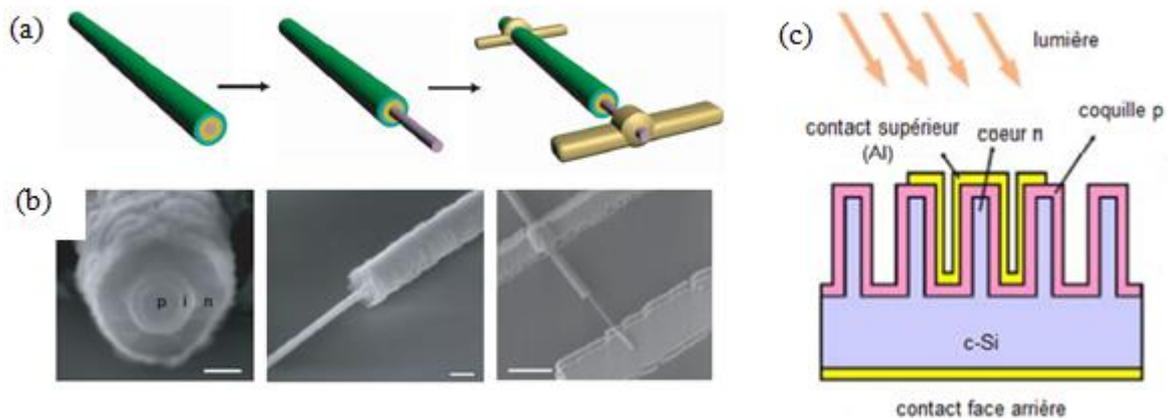


Figure 1.10: (a) Schéma expliquant le principe d'élaboration d'une cellule solaire par connexion d'un nanofil hétérostructuré. (b) image MEB du nanofil hétérostructuré p-i-n et de la cellule solaire basée sur le contactage d'un nanofil unique type cœur-coquille [Tia-2007]; (c) représentation schématique d'une jonction p-n radiale basée sur plusieurs nanofils verticaux [Gun-2009].

Tian et al. [Tia-2007] ont fabriqué une jonction radiale p-i-n au sein de nanofils de Si. Leur procédure consiste à synthétiser des nanofils de type p, représentant les coeurs, puis à réaliser le dépôt d'une coquille de Si dopé par le phosphore. Après la création de la jonction p-n radiales dans les nanofils, les zones dopées p et n ont été connectées indépendamment afin de collecter les porteurs photogénérés. L'addition d'une zone intrinsèque, i, permet d'éviter de court-circuiter les zones n et p. Cette structure est représentée sur la figure 1.10 (a). Dans cette architecture, les effets de recombinaison des porteurs minoritaires sont limités grâce à la

faible distance qu'ils parcourent radialement [Kay-2005]. Une efficacité photovoltaïque de seulement 3,4% [Tia-2007] a été démontrée comme on pouvait s'y attendre pour un dispositif isolé avec une surface de collection faible. La collecte des photons doit bien sûr être optimisée, en réalisant une assemblée de nanofils verticaux [Tsa-2007] par exemple (figure 1.10 (b)).

I.3.3. Thermoélectricité

La thermoélectricité est un phénomène physique qui convertit l'énergie thermique en énergie électrique et inversement. L'efficacité thermoélectrique d'un matériau est qualifiée par un facteur adimensionnel, appelé facteur de mérite, $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$, avec S , σ , T et λ sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la température et la conductivité thermique du matériau. La synthèse de matériaux de coefficient Seebeck élevé, de forte conductivité électrique et de faible conductivité thermique conduirait donc à de bons rendements thermoélectriques. Toutefois, dans les matériaux massifs ces trois paramètres sont fortement interdépendants.

Plusieurs possibilités permettent l'augmentation du facteur de mérite ZT , comme la diminution de la conductivité thermique. L'utilisation de nanofils offre cet avantage. Par exemple, un nanofil unique de Si autorise une réduction de la conductivité thermique d'un facteur 100 par rapport au Si massif [Hoc-2008]. Cette diminution importante aboutit à un facteur de mérite de l'ordre de 0,6 à température ambiante [Hoc-2008]. La conductivité thermique diminue avec le diamètre et la rugosité du nanofil. Cette variation est due à la diffusion de phonons sur le bord de la structure. Ce mécanisme d'interaction devient prépondérant par rapport au processus d'interaction phonon-phonon qui limite le transport thermique dans le Si massif.

L'autre possibilité, qui conduit à l'optimisation de ZT , réside dans l'amélioration du coefficient Seebeck qui est fonction de la dérivée en énergie de la conductivité électrique $d[\ln$

$(\sigma(E))/dE$. Son expression est déduite de la forme différentielle simplifiée de la relation de Mott pour les semiconducteurs dégénérés [Her-2005] :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} K_B T \left\{ \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, q la charge d'un porteur, E_F l'énergie de Fermi et σ la conductivité électrique.

Dans le cas où la conduction se fait par les donneurs, la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration des porteurs n et à la mobilité μ par l'équation $\sigma = n e \mu$ avec e la charge de l'électron.

Or la concentration de porteurs peut s'exprimer par :

$$n = \int_0^{\infty} n(E) dE = \int_0^{\infty} \text{DOS}(E) f_0(E) dE \quad (1.2)$$

Avec $f_0(E)$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac qui décrit la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E et $\text{DOS}(E)$ la densité d'états électroniques dans ce niveau d'énergie E . A partir de l'équation (1.2), on peut dire que l'augmentation de $d[\ln(\sigma(E))]/dE$ est possible par l'optimisation de la densité d'états électroniques $\text{DOS}(E)$. Les effets de confinement quantique ainsi que le dopage de ces structures peuvent aboutir à cette amélioration. La densité d'états électroniques se calcule à partir des relations de dispersion $E(k)$, où k est le vecteur d'onde. Les variations de la DOS en fonction de l'énergie dans le massif (3D), le puits quantique (2D), le fil quantique (1D) et la boîte quantique (0D) sont représentées par la figure 1.11. Dans les matériaux massifs, la DOS varie en fonction de \sqrt{E} [Bhu-2007]. Cette variation indique que proche du niveau de Fermi, la DOS est faible. Par contre, dans les structures de basse dimensionnalité, comme les nanofils, le profil de la DOS présente des pics étroits pour certains niveaux d'énergie discrets. Les variations brusques à des niveaux proches du niveau de Fermi autorisent une augmentation importante du coefficient de Seebeck [Her-2005, Che-2002]. Par conséquent, l'utilisation des nanofils offre une possible amélioration du

coefficient de Seebeck et ainsi du facteur de mérite. Néanmoins pour ces structures unidimensionnelles, le niveau de dopage optimum est le plus critique à obtenir [Bhu-2007].

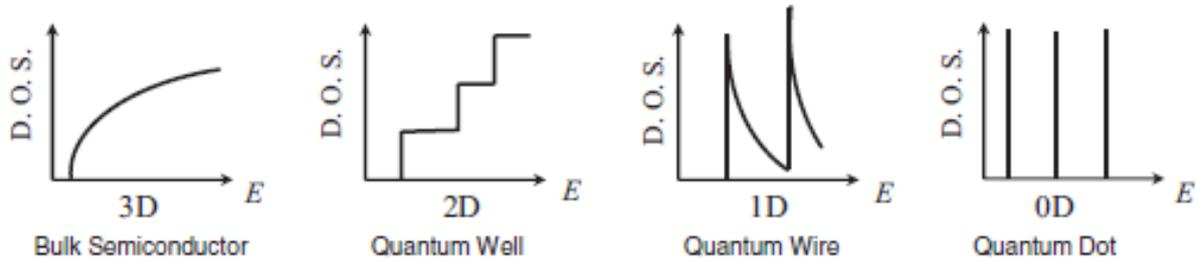


Figure 1.11: Représentation de la dépendance en énergie de la densité d'états électroniques (DOS) de structures en fonction de leur dimensionnalité [Dre-2007].

Dans le but d'étudier l'impact de la nanostructuration et de la distribution de dopants sur les propriétés thermoélectriques, Martinez et al. [Mar-2013] ont synthétisé des nanofils de Ge de type p, dopés durant la croissance VLS à partir de la source gazeuse B_2H_6 . Leur procédure produit, systématiquement, des nanofils de Ge ayant un cœur faiblement dopé entouré par une coquille fortement dopée. En raison de cette inhomogénéité de distribution de dopants, la conductivité électrique et ainsi les propriétés thermoélectriques sont commandées par la coquille. D'ailleurs, ils ont mentionné qu'après la gravure de la coquille, la conductivité thermique est de l'ordre de 1,1 W/m/K. Cette valeur représente l'une des plus faibles valeurs mesurées de la conductivité thermique de nanofils et est comparable à la conductivité thermique de SiO_2 massif. La distribution inhomogène de dopants a été aussi observée par Zhuge et al. [Zhu-2014] lors du dopage des nanofils de Si à partir de B_2H_6 durant la croissance. Leur mesures réalisées sur un nanofil unique dopé, ont révélé que la distribution non homogène de dopants améliore la mobilité de cœur, et provoque une augmentation du coefficient de Seebeck de 1,6 fois par rapport à un dopage uniforme. Xu et al. [Xu-2014] ont, quant à eux, montré que le dopage ex-situ des nanofils par le Spin-On-Doping (SOD) permet une augmentation de la puissance de sortie des générateurs thermoélectriques. Cette augmentation est due à l'augmentation du facteur de puissance, la diminution de la

conductivité thermique et la réduction de la résistance de contact. Par conséquent, l'incorporation ex-situ de dopants peut améliorer considérablement les performances thermoélectriques.

I.3.4. Optoélectronique

Les nanofils offrent des avantages spécifiques pour être intégrés dans des applications optoélectroniques. Parmi ces avantages, on peut citer leur très bonne qualité cristalline qui limite l'influence de centres de recombinaison non radiatifs sur le rendement optique (émission) [Shi-2007] ainsi que leur géométrie particulière qui leur permettent de conduire à des anisotropies d'émission [Qi-2003] et à une forte absorption lumineuse [Bas-2013]. De plus, leur faible diamètre autorise la production d'hétérostructures avec des matériaux fortement désaccordés en maille et ainsi la création des puits quantiques dans le nanofil.

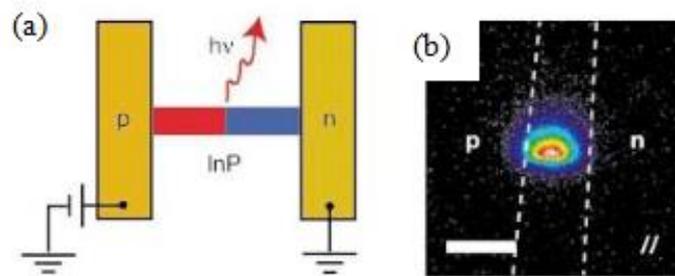


Figure 1.12: (a) Représentation schématique d'une LED basée sur une jonction p-n réalisée dans un nanofil unique de InP ; (b) l'émission polarisée depuis la LED selon l'axe du nanofil. Les lignes blanches discontinues représentent les bords de l'électrode. La barre d'échelle est de $3 \mu\text{m}$. [Gud-2002].

La génération de nouvelles bandes d'émission est accessible grâce à l'incorporation de dopants dans le nanofil [Rod-2013]. La modulation de gap du nanofil, par dopage, permet la sélection de la longueur d'onde des photons désirée afin de produire des diodes électroluminescentes LED bleues, vertes ou rouges. Dans une LED, l'électroluminescence est produite par l'injection des porteurs en polarisant la jonction p-n dans le sens direct [Dua-

2001]. Un rendement optique de l'ordre de 0,1% peut être atteint grâce à la formation d'une jonction p-n dans un nanofil unique [**Gud-2002**]. La réalisation d'une jonction p-n dans des hétérostructures avec des puits quantiques a permis la production d'une source de photons uniques [**Gud-2002**].

I.3.5. Spintronique

La spintronique, appelée aussi électronique de spin, est le domaine qui utilise non seulement l'électron mais aussi le spin de l'électron pour transporter l'information. Le transistor de Datta et Das [**Dat-1990**] représente l'expérience qui résume l'apport potentiel de l'électronique de spin en microélectronique. Pour assurer un bon fonctionnement d'un transistor à spins, l'injection d'un courant polarisé en spin à partir d'un élément ferromagnétique non métallique vers un semiconducteur est une étape nécessaire. Cette fonction est assurée par un semiconducteur magnétique dilué (de l'anglais « Dilute Magnetic Semiconductor », DMS). Or, un DMS est utilisable dans un dispositif fonctionnel si son comportement ferromagnétique persiste au-delà de la température ambiante, c'est à dire que sa température de Curie, T_C , doit se situer au-delà de 300 K. La forte anisotropie de forme des nanofils est favorable à l'augmentation de T_C . C'est pourquoi le dopage des nanofils semiconducteurs par des ions magnétiques (Co, Mn, ...) constitue une voie très prometteuse.

Les nanofils sont donc des candidats prometteurs pour de nombreuses applications. Néanmoins toutes les applications sont conditionnées par un contrôle précis des impuretés dopantes modifiant ainsi leurs propriétés électriques, optiques ou magnétiques. Par conséquent, le dopage des nanofils est fondamental à maîtriser. Généralement, les dopants sont incorporés soit in-situ durant la croissance du nanofil semiconducteur, soit ex-situ après la croissance. Cependant, l'incorporation et l'activation de dopants dans les nanofils constituent un des challenges majeurs actuels.

I.4. Dopage in-situ des nanofils

Le dopage in-situ en mode VLS consiste à introduire des dopants à l'aide d'un gaz précurseur durant la croissance par CVD des nanofils. Dans le cas des semiconducteurs de la colonne IV, pour un dopage de type p avec le bore, la source gazeuse la plus utilisée est le diborane B_2H_6 [Cui-2000, Men-2005]. Pour un dopage de type n avec le phosphore ou l'arsenic, les gaz dopants sont respectivement la phosphine PH_3 [Cui-2000, Sch-2009, Cel-2010] ou l'arsine AsH_3 [Sch-2008]. La concentration souhaitée des dopants actifs dans les nanofils, qui va définir leur résistivité, est déterminée par le rapport gaz précurseur de dopant/gaz précurseur de matériau à faire croître. Schmidt et al. [Sch-2008, Sch-2009] ont montré que pour un dopage par la phosphine, la résistivité de nanofils dopés est inversement proportionnelle au rapport phosphine/silane. L'efficacité de dopage est déterminée par le coefficient d'incorporation qui est défini comme le rapport entre la concentration de gaz dopant dans la phase vapeur et la concentration de dopant dans la phase solide. Il dépend du dopant, de matériau semiconducteur, du catalyseur et de la température de croissance.

I.4.1. Mécanisme du dopage in-situ

L'incorporation in-situ des atomes dopants dans les nanofils peut être réalisée via deux modes soit axialement soit radialement comme présentée sur la figure 1.13.

Pendant la croissance VLS axiale, les dopants s'incorporent dans le nanofil à travers les interfaces vapeur/liquide et liquide/solide. L'incorporation se réalise donc via le mode vapeur-liquide-solide (VLS). Le taux d'atomes incorporés et la concentration finale de dopants sont limités par la solubilité de l'atome dopant dans le catalyseur liquide et le coefficient d'incorporation à l'interface liquide/solide. Une faible solubilité et un faible coefficient d'incorporation mènent à des niveaux de dopage faibles.

Pendant la croissance radiale, les impuretés s'incorporent directement à partir de la phase vapeur, non via les gouttes métalliques, au niveau de l'interface vapeur/solide.

L'incorporation est alors réalisée via le mode Vapeur-Solide (VS). Dans ce cas, l'efficacité de dopage est limitée juste par le coefficient d'incorporation.

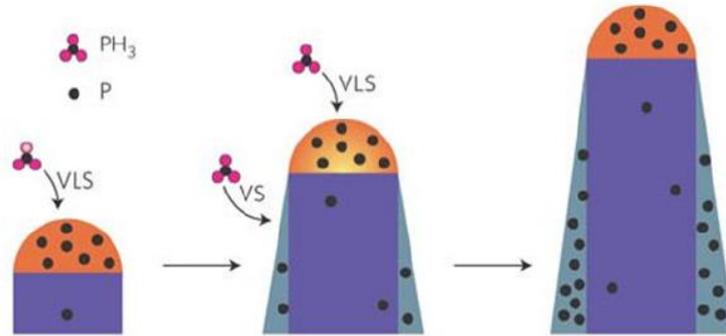


Figure 1.13: Illustration de l'incorporation radiale des impuretés dans le nanofil [Per-2009, Rad-2009].

I.4.2. Influence du dopage in-situ sur le mode de croissance VLS des nanofils

L'incorporation in-situ de dopants dans les nanofils peut présenter des effets néfastes sur le mécanisme de croissance. Ces effets, regroupés dans la revue de Dayeh et al. [Day-2017], dépendent de l'espèce dopante et du rapport gaz dopant/gaz de matériau à faire croître.

a. Influence de l'incorporation de dopants sur la vitesse de croissance des nanofils

Le dopage in-situ peut provoquer une chute de la vitesse de croissance axiale des nanofils jusqu'à l'inhibition totale de la croissance. Cette chute peut être attribuée à l'incorporation de dopants aux interfaces vapeur-liquide et liquide-solide. L'incorporation de dopants modifie d'une part la stabilité de la goutte sur la surface de front de croissance du nanofil en réduisant les énergies d'interface vapeur-liquide et liquide-solide [Nim-2008], et d'autre part la composition chimique des gouttes métalliques. En effet, la dissociation des molécules du gaz dopant par l'or est favorisée par rapport à celle du gaz précurseur du matériau semiconducteur à faire croître. Par exemple, l'énergie de dissociation de la liaison P-H (provenant de la molécule PH_3) est légèrement inférieure à celle de la liaison Si-H (provenant de la molécule SiH_4) avec respectivement 351 et 383 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Han-2006]. Les concentrations des atomes du semiconducteur dans les gouttes métalliques et dans les nanofils seront alors atténuées et la

vitesse de croissance sera par conséquent réduite.

De nombreux travaux ont été déjà réalisés sur cette thématique. Dayeh et al. [Day-2017], par exemple, ont étudié l'effet de l'incorporation de P (avec PH_3) et B (avec B_2H_6) sur la vitesse de croissance des nanofils de Ge. Leur étude a montré que la présence de gaz dopant provoque une diminution de la longueur des nanofils (figure 1.14). L'incorporation in-situ de dopants engendre, pour une pression totale donnée, une diminution de la pression partielle du gaz précurseur du matériau semiconducteur et donc une diminution de la vitesse de croissance axiale. Ces auteurs ont mentionné que la présence de B_2H_6 mène à une diminution légère de la vitesse de croissance alors que la présence de PH_3 provoque une réduction importante de celle-ci.

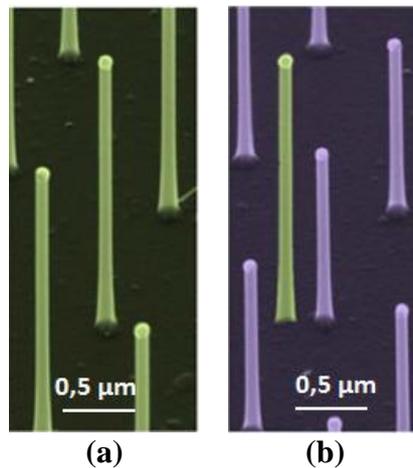


Figure 1.14: Effet de dopage in-situ sur la vitesse de croissance axiale des nanofils de Ge ; (a) nanofils non dopés ; (b) diminution de longueurs de nanofils avec la présence de B_2H_6 durant la croissance (le nanofil en vert présente un nanofil non dopé) [Day-2017].

La différence de comportement des dopants vis-à-vis de la réduction de la vitesse de croissance peut être expliquée par le fait que la présence de B_2H_6 ne perturbe pas la nucléation à l'interface vapeur-solide, tandis que la PH_3 engendre sa réduction. La réduction de la vitesse de croissance a aussi été observée par Schmidt et al. [Sch-2009] lors du dopage in-situ des nanofils de Si par PH_3 à des rapports de PH_3/SiH_4 supérieurs à 2×10^{-3} . L'augmentation de rapport PH_3/SiH_4 (à 2×10^{-2}) aboutit à une diminution d'environ 30% de la vitesse de

croissance axiale des nanofils [Cel-2010]. Cette équipe a aussi constaté qu'une faible concentration de PH_3 ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 4 \times 10^{-6}$) entraîne une diminution de 16% de la vitesse de croissance. Nimmatoori et al. [Nim-2008] ont, quant à eux, observé que l'incorporation d'antimoine (Sb) à partir de la source gazeuse de triméthyl antimoine (TMSb), réduit la vitesse de croissance de 50%. L'augmentation de la concentration de dopants peut causer une diminution flagrante de la vitesse de croissance jusqu'à l'inhibition totale de la nucléation [Sch-2008, Nim-2008, Sch-2009]. Par exemple, avec un rapport élevé d'As/Si = 3×10^{-3} , les nanofils de Si de diamètre supérieur à 50 nm ne croissent pas [Sch-2008].

b. Influence de l'incorporation de dopants sur la morphologie des nanofils

L'introduction de gaz dopants durant la croissance des nanofils peut altérer fortement leur morphologie. Givargizov et al. [Giv-1973] ont étudié le rôle de l'addition du gaz dopant AsCl_3 sur la croissance des whiskers de Si et de Ge. Leurs whiskers de Si et de Ge ont été synthétisés respectivement avec les gaz de SiCl_4 et GeCl_4 . Ces auteurs ont mentionné que les whiskers de Si présentent une instabilité périodique du diamètre durant la croissance et que les whiskers de Ge présentent des gouttes métalliques larges. L'addition d'une faible concentration d' AsCl_3 (1%) à SiCl_4 ou GeCl_4 peut éliminer les instabilités dans les whiskers de Si et modifier la forme des gouttes métalliques en réduisant l'énergie d'interface liquide-solide.

Rappelons que la phosphine (PH_3) et le diborane (B_2H_6) sont les gaz dopants les plus utilisés lors de la synthèse des nanofils de Si et de Ge. Généralement le dopage avec PH_3 a un effet négligeable sur la morphologie des nanofils de Si et de Ge [Zen-2004, Wan-2005, Tut(b)-2006]. Par exemple, Wang et al. [Wan-2005] ont constaté que, après le dopage, les nanofils de Si restent monocristallins même à des fortes concentrations ($[\text{P}/\text{Si}] = 2 \times 10^{-3}$). Tutuc et al. [Tut(b)-2006] ont mentionné aussi que la présence de PH_3 dans le réacteur de CVD ne modifie ni la vitesse de croissance ni la morphologie des nanofils de Ge contrairement à la

présence de B_2H_6 . Toutefois leurs nanofils de Ge de type n possèdent des profils de dopage non uniformes qui se traduisent par un cœur intrinsèque entouré par une coquille dopée. Ils ont expliqué cette inhomogénéité par l'incorporation radiale des atomes de P dans les nanofils de Ge.

Afin de former des jonctions de type p-n, Li et al. [Li-2009] ont dopé in-situ axialement des nanofils de Si par B_2H_6 et PH_3 . Leurs caractérisations structurales ont révélé que le dopage par PH_3 conserve la morphologie de nanofils alors que le dopage par B_2H_6 aboutit à l'apparition des facettes en dents de scie sur les parois latérales des nanofils (figure 1.15) et à une augmentation de diamètre. L'apparition des facettes est une conséquence de la croissance latérale de Si sur les parois latérales des nanofils durant la croissance vapeur-solide suite au dopage in-situ avec B_2H_6 [Meh-2005]. Par ailleurs, il est aussi connu que l'addition de B_2H_6 engendre une augmentation de la vitesse de croissance des couches minces de Si [Meh-2005] puisque l'énergie de dissociation de B_2H_6 est plus faible que celle de SiH_4 , alors que l'ajout de PH_3 bloque les sites d'adsorption des molécules de PH_3 sur la surface de Si [Yu-1984].

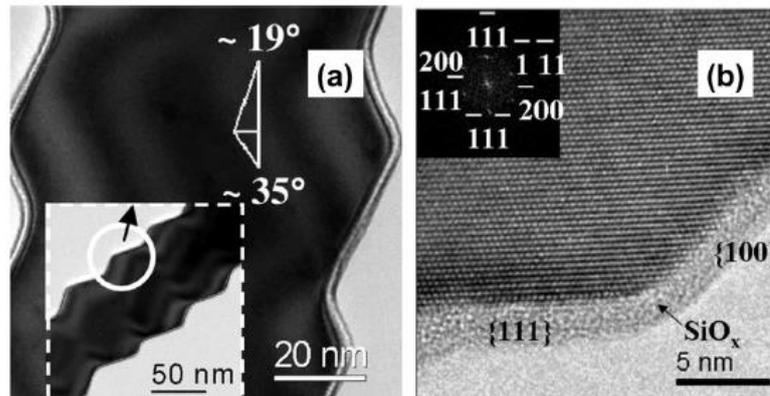


Figure 1.15: (a) Image HRTEM des facettes en dents de scie des nanofils de Si dopés par B_2H_6 selon la direction $\langle 111 \rangle$. L'image insérée représente ces facettes à un faible grandissement ; (b) image HRTEM d'une facette. L'image insérée indique la transformation de Fourier de l'image [Li-2009].

L'augmentation de la croissance latérale du semiconducteur, provoquée par le B_2H_6 , engendre, à forte concentration de dopage, aussi la formation d'une dizaine de nanomètres

d'une couche amorphe, autour du cœur cristallin du nanofil [Pan-2005, Lew-2004]. En outre, les nanofils deviennent coniques. La conicité des nanofils se manifeste de plus en plus avec l'augmentation de la concentration en bore [Che-2016], comme illustré sur la figure 1.16 pour des nanofils de Ge dopés avec B_2H_6 . Les nanofils montrés sur les figures 1.16 (a-d) ont une base cylindrique avec un large diamètre (~ 96 nm dans la figure 1.16(b) et ~ 75 nm dans la figure 1.16(d)) et un corps de forme conique avec la nanoparticule d'or au sommet. La comparaison des figures de 1.16(b) à 1.16(d) montrent que la diminution du rapport B:Ge aboutit à une réduction du diamètre de base alors que la hauteur moyenne des nanofils est presque la même. Les nanofils présentés sur les figures 1.16 (e) et (f) ont des morphologies différentes par rapport aux nanofils présentés sur les figures de 1.16 (a) à (d). Cette différence est due aux paramètres de processus non optimisés en raison de la diminution du rapport B/Ge. Néanmoins, les nanofils présentés sur les figures 1.16 (e) et (f) ne présentent pas de conicité et ils sont plus longs que ceux présentés sur les figures 1.16 (a) à (d). Ces résultats attestent que la présence de B_2H_6 renforce la décomposition non sélective de GeH_4 sur les parois latérales des nanofils. Whang et al. [Wha-2007] ont expliqué l'apparition des nanofils de forme conique par la non formation de l'alliage Au-B durant la croissance puisque la température de l'eutectique d'Au-B ($1064^\circ C$) est très élevée par rapport à celles des alliages Au-Si et Au-Ge.

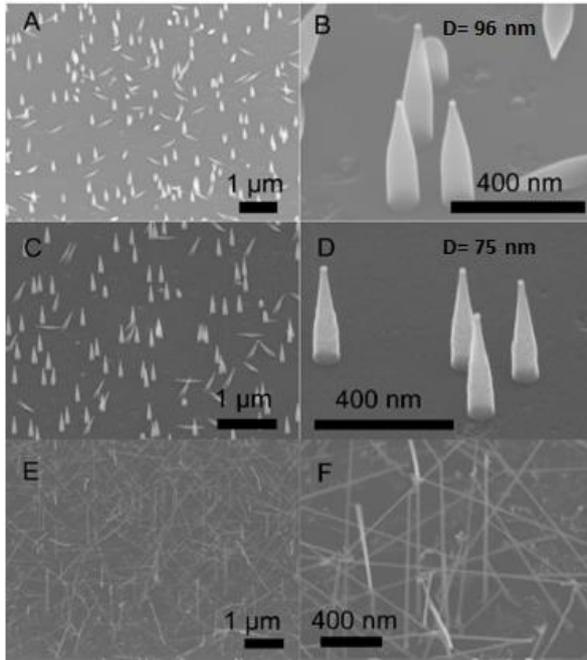


Figure 1.16: Images MEB montrant les effets de dopage in-situ des nanofils de Ge par B_2H_6 avec différents rapports B:Ge (a,b) 3:100 ; (c,d) 1:4000 ; (e,f) 1:40000 [Che-2016].

Plusieurs alternatives ont été proposées pour réduire les effets néfastes produits par le dopage in-situ des nanofils avec le diborane. Par exemple, la croissance radiale de Si sur les flancs des nanofils peut être réduite par l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène [Whi-1985]. Le changement de B_2H_6 par le Trimethylborane TMB peut être aussi une solution. La présence de TMB engendre des changements négligeables de la morphologie durant la croissance des nanofils même à des rapports dopant/semiconducteur élevés [Lew-2004, Wan-2005]. Ceci peut être dû à la forte stabilité thermique et la faible réactivité de TMB par rapport au B_2H_6 . Le changement de catalyseur métallique, de l'or vers l'aluminium par exemple [Wan-2007], peut être considéré comme une solution afin de supprimer la conicité des nanofils. Geytak et al. [Gey-2004], ont réussi à synthétiser des nanofils de Ge type p sans conicité en supprimant la croissance radiale de Ge. Cette méthode peut être utilisée pour doper des nanofils de Ge par la phosphine ou le diborane pour des applications en électronique.

Une autre approche permettant le dopage axial uniforme des nanofils sans changement de leur morphologie consiste à synthétiser des cœurs non dopés suivi par une augmentation de la

température afin d'accélérer la cristallisation de la coquille dopée à l'interface vapeur-solide. Pour le cas d'une coquille de Ge dopé par PH_3 , Dayeh et al. [Day-2017] ont mentionné que cette approche permet l'obtention des coquilles cristallines et uniformément dopées pour des rapports de $\text{PH}_3:\text{GeH}_4=1:7500$. Néanmoins, lors de l'application de la même méthode pour la croissance des nanofils de Ge dopés B ($\text{B}_2\text{H}_6:\text{GeH}_4= 1:7500$), ils ont obtenu une coquille ayant quelques défauts d'empilement bien que l'épaisseur de la coquille dopée au B était seulement de 3 nm. En général cette approche semble être efficace pour obtenir des nanofils dopés avec des profils de dopage axiaux uniformes pour des applications qui peuvent être non sensibles aux changements radiaux abrupts dans la concentration d'impuretés dopantes.

I.4.3. Limites du dopage in-situ

Dayeh et al. [Day-2017] ont signalé dans leur revue que l'incorporation de dopants durant la croissance et leur ionisation sont freinées par des limites thermodynamiques et électriques. Les limites thermodynamiques sont la solubilité des dopants et l'incorporation des dopants. Les limites électriques sont l'augmentation de l'énergie d'ionisation et les effets de confinement diélectrique et quantique.

a. Limites thermodynamiques

La solubilité des dopants représente l'une des limites pour l'incorporation de dopants dans les nanofils. Schmid et al. [Sch-2009] ont synthétisé des nanofils de Si avec différents rapports PH_3/SiH_4 et ont mentionné que la concentration de dopants sature à $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lorsque le rapport PH_3/SiH_4 était de l'ordre de $1,5 \times 10^{-2}$. Des rapports plus élevés de PH_3/SiH_4 n'aboutissent pas à une augmentation de la concentration de dopants, ce qui a été attribué à la limite de solubilité de P dans le Si.

L'incorporation de dopants dans les nanofils est un autre facteur qui limite le dopage in-situ de nanofils. Généralement, l'incorporation des dopants dépend du type de dopant [Fuk-2011]. Les atomes de B s'incorporent plus vite que les atomes de P. De plus, la ségrégation des

dopants au niveau des facettes tronquées, formées pendant le mode de croissance VLS, engendre des profils de dopage non uniformes (figure 1.17) [Con-2012].

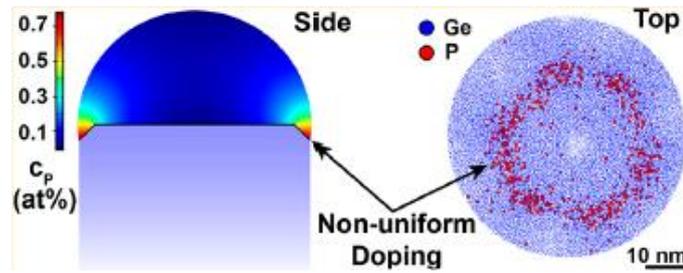


Figure 1.17: Dopage in-situ non uniforme des nanofils de Ge en raison de la ségrégation des dopants au niveau des facettes tronquées [Con-2012].

b. Limites électriques

Dans les matériaux semiconducteurs massifs, le potentiel de coulomb est écranté et les impuretés sont aisément ionisées. Toutefois, à l'échelle nanométrique, l'énergie d'ionisation des dopants augmente à des faibles diamètres en raison des effets de confinement diélectrique [Dia-2007]. L'énergie d'ionisation des dopants est aussi fortement dépendante du contraste diélectrique entre le nanofil et son environnement et elle est inversement proportionnelle à la taille de nanofil [Dia-2007]. L'effet de confinement diélectrique sur le dopage de nanofils a été confirmé expérimentalement par Bjork et al. [Bjo-2009] qui ont étudié la résistivité de nanofils de Si, synthétisés par la croissance VLS, pour différents diamètres et différentes concentrations de dopage. Cette équipe a prouvé que, pour la même concentration de dopage, la résistivité augmente lorsque le diamètre diminue. Ceci est dû à la désactivation des dopants dans les nanofils en raison du désaccord diélectrique entre le nanofil et son environnement. Lorsque le nanofil est entouré par un milieu de faible constante diélectrique, comme par l'air par exemple qui présente une constante diélectrique $\epsilon_r = 1$, l'écrantage diminue. Cette diminution provoque une augmentation de l'énergie de l'ionisation de dopants et le confinement diélectrique devient plus marqué lorsque le diamètre de nanofil diminue. L'augmentation de la résistivité en fonction de la diminution de diamètre a été éliminée par

l'enrobage des nanofils par Al_2O_3 (la constante diélectrique d' Al_2O_3 est $\epsilon_r \approx 4-5$) par exemple [Bjo-2009]. Le système nanofil- Al_2O_3 possède un faible désaccord diélectrique comparé au système nanofil-air.

Les effets de confinement quantique peuvent aussi limiter la concentration des porteurs libres dans les nanofils [Kha-2007]. Suite au dopage, le niveau de Fermi s'éloigne du niveau de Fermi intrinsèque et il se sature pour une valeur de $E_{F\text{-limit}} = E_0 \pm E_i$ où E_i est l'énergie d'ionisation de l'impureté dopante et E_0 représente soit l'énergie du bas de la bande de conduction E_c pour un dopage de type n, soit l'énergie du haut de la bande de valence E_v pour un dopage de type p [Kha-07]. La densité d'états électroniques du nanofil pour une seule vallée dans la structure de bandes peut être exprimée par :

$$\text{DOS}(E) = \frac{1}{\pi \hbar a^2} \sum_{N_x N_y} \sqrt{\frac{2 m_z^*}{E - (E_0 + E_{N_x N_y})}} \quad (1.3)$$

Avec a le diamètre de nanofil, m_z^* la masse effective des porteurs dans la direction de longueur du nanofil, $E_{N_x N_y}$ le niveau d'énergie quantifié.

Par l'intégration de l'équation (1.3) de $E=E_0$ à $E= E_{F\text{-limit}}$, le maximum de concentration de dopage atteignable en fonction du diamètre du nanofil est représenté sur la figure 1.18. Cette figure montre la limitation théorique des concentrations de porteurs pour les nanofils de faible diamètre en raison des effets de confinement quantique.

Il est à mentionner que les effets de confinement quantique sont absents pour les nanofils que nous avons étudiés parce que leur diamètre est supérieur à 30 nm.

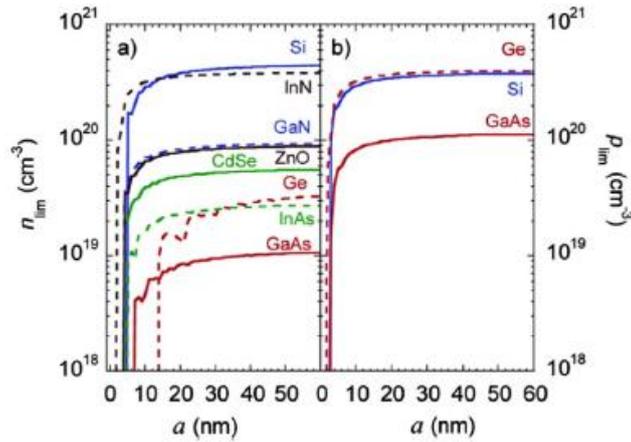


Figure 1.18: Concentrations maximales (a) des électrons et (b) des trous, calculées dans différents nanofils semiconducteurs en fonction du diamètre du nanofil [Kha-2007].

La compensation de dopage est aussi un facteur limitant le dopage des nanofils. Hilse et al. [Hil-2010] ont dopé des nanofils de GaAs avec le Si ou avec le Be à différentes températures de croissance. Des mesures Raman ont montré que le Be a été incorporé dans des sites interstitiels, tandis que les atomes de Si ont été incorporés comme des donneurs et des accepteurs. La compensation des donneurs Si_{Ga} et des accepteurs Si_{As} se produit alors durant la croissance des nanofils. La compensation des donneurs Si_{Ga} chargés positivement et des accepteurs Si_{As} chargés négativement conduit à la formation des paires de Si neutres et ainsi les atomes de Si ne contribuent pas tous à la conduction électrique [Dom-1996]. Le mécanisme de compensation de dopage est aussi observable lors du dopage in-situ des nanofils de Si et de Ge par la phosphine. En effet, durant la croissance VLS, l'or est le catalyseur le plus utilisé. Ce métal est aussi un dopant de type p pour les nanofils de Si [Wan-2005] et de Ge ce qui entraîne la compensation des porteurs de type n formés par le phosphore [Zha-2009].

A partir de cette section, on peut conclure que le dopage in-situ n'est pas toujours réalisable. Même lorsqu'il l'est, il perturbe fortement le mode vapeur-liquide-solide (VLS) ainsi que la morphologie des nanofils. De plus, les concentrations de dopants sont généralement insuffisantes pour la plupart des applications et la distribution spatiale de dopants est non uniforme. Face à tous ces problèmes, le développement de méthodes de dopage ex-situ est

indispensable.

I.5. Dopage ex-situ des nanofils

Le dopage ex-situ est un processus qui offre l'avantage d'introduire des dopants après la croissance des nanofils. Il doit permettre d'atteindre des concentrations de dopants élevées, d'autoriser un contrôle précis de la distribution de dopants dans le nanofil, d'être reproductible et adapté à l'industrie des semiconducteurs. Le dopage ex-situ peut être réalisé par plusieurs techniques comme l'implantation ionique, la diffusion thermique, le dopage par laser (de l'anglais « Gas Immersion Laser Doping », GILD). Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est la mise en œuvre des méthodes de dopage ex-situ appliquées à des nanofils de Si et de Ge. Deux techniques ont été explorées : l'implantation ionique et le Spin-On-Doping (SOD), qui seront décrites brièvement dans la suite et en détail dans les chapitres suivants.

I.5.1. Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique largement utilisée pour le dopage des semiconducteurs [Rim-1995]. Cette technique vise à modifier les propriétés électriques, optiques ou même magnétiques des matériaux en y introduisant des impuretés. En effet, elle permet d'implanter une large variété de dopants avec un contrôle précis de la profondeur de pénétration et des profils de concentration. De plus, comme c'est une technique hors équilibre, des concentrations de dopants plus élevées que la limite de solubilité de l'élément dopant peuvent être atteintes. Généralement, le dopage par implantation ionique se déroule en deux étapes : (1) le bombardement ionique de la surface du matériau semiconducteur à des doses et des énergies d'implantations bien précises, et (2) un recuit thermique permettant l'activation de dopants, c'est-à-dire, la diffusion de dopants vers des sites substitutionnels. L'inconvénient majeur de l'implantation ionique est qu'elle conduit à un désordre de la structure cristalline du matériau pouvant aller jusqu'à l'amorphisation. Concernant ce point, l'utilisation des nanofils peut offrir des avantages par rapport au massif [Dha-2003, Col-2008]. En effet, la taille

nanométrique des nanofils est du même ordre de grandeur ou inférieure à celle des cascades de collision provoquées par ions implantés. Cette propriété permet l'annihilation de défauts ponctuels produits durant l'irradiation, par un recuit dynamique (i.e. recuit durant l'implantation). Ainsi, l'endommagement réduit peut autoriser l'implantation à des fluences plus fortes dans les nanofils que celles dans le massif.

Dans la littérature, quelques publications ont traité le sujet de l'implantation ionique des nanofils. Cette technique a été développée par l'équipe de Ronning et al. [Ron-2010] suite à l'étude de l'implantation ionique des nanofils de ZnO et ZnS afin de modifier leurs propriétés optiques à travers l'utilisation d'impuretés optiquement actives comme les métaux de transition (Mn, Co, Fe, Ni) ou les terres rares (Yb, Eu, Tm). Plus récemment, l'implantation de Mn dans les nanofils de GaAs a été effectuée [Bor-2011, Pas-2012]. Ces groupes de recherche ont montré que l'implantation à température ambiante suivie par un recuit thermique n'est pas adéquate pour avoir une bonne qualité cristalline des nanofils de GaAs. Inversement, le recuit thermique durant l'implantation est bénéfique pour la magnétorésistance. Tous ces résultats ont prouvé que la technique de l'implantation peut être appliquée aux nanofils semiconducteurs avec succès pour des applications optiques et magnétiques. A propos du dopage électrique et des propriétés de transport dans les semiconducteurs de type IV, des nanofils de type p et n ont été réalisés par implantation ionique respectivement de bore et de phosphore suivie d'un recuit thermique. Les implantations ont été réalisées selon deux configurations, à savoir, la direction axiale des nanofils [Kan-2009, Hof-2009, Pec-2012] et la direction radiale [Col-2008, Nah-2008, Fuk-2012].

Afin d'analyser les effets de l'implantation ionique sur la morphologie des nanofils, Fukata et al. [Fuk-2012] ont implanté des ions de B et de P avec différentes fluences dans des nanofils de Si, dispersés sur un substrat isolant. Leur étude a montré qu'une augmentation de

la fluence de B de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ à 10^{16} cm^{-2} cause une augmentation de la dégradation de la structure des nanofils conduisant à l'amorphisation du cœur. Par ailleurs, en utilisant une fluence de P supérieure à 10^{14} cm^{-2} , une structure polycristalline apparaît. Cette différence de comportement est due aux forts endommagements causés par l'implantation de P car la masse atomique du P est plus élevée que celle du B. Par conséquent, le type et la concentration de défauts dépendent fortement de l'ion implanté, de l'énergie, du flux et du matériau cible. A faible fluence, les ions provoquent juste quelques défauts ponctuels, alors qu'une augmentation de la fluence affecte sévèrement la structure cristalline du matériau irradié jusqu'à une amorphisation totale.

L'implantation ionique des nanofils peut créer non seulement des défauts [Fuk-2012] mais aussi des déformations. Le fort rapport surface/volume d'un nanofil le rend sensible à cet effet. Une déflexion importante a été observée après des implantations réalisées selon la direction axiale des nanofils [Rom-2009, Bor-2011, Pec-2011]. Le sens de déflexion dépend des paramètres d'implantation (voir chapitre II, figure 2.6).

En conclusion, l'implantation ionique des nanofils peut être avantageuse par rapport à celle des matériaux massifs pour plusieurs applications au regard du seuil d'amorphisation élevé. Néanmoins, elle est limitée principalement par la déflexion de ces structures nanométriques. De plus, la structure finale des nanofils dépend fortement de la nature, de la fluence et de l'énergie des ions implantés.

I.5.2. Le Spin-On-Doping (SOD)

Le Spin-On-Doping (SOD) est l'une des techniques de dopage ex-situ. Il permet la diffusion des impuretés via une résine dans laquelle les dopants sont incorporés. Il dépend essentiellement de la concentration de dopants dans la résine, de la température de recuit, du temps de diffusion et de la solubilité des dopants dans le matériau à doper. Les méthodes de dopage par SOD peuvent être classées en deux catégories : la diffusion par contact et la

diffusion par proximité. Pour les deux catégories, la résine dopante est déposée par centrifugation sur la surface du matériau. Pour la diffusion par contact, la résine est appliquée directement sur le matériau à doper et pour la diffusion par proximité, elle est appliquée sur un autre matériau placé à proximité du matériau à doper. Après l'enduction de la résine, l'évaporation du solvant dans les deux modes s'effectue par un recuit sur une plaque chauffante à une température généralement supérieure à 120°C [Gan-2003]. Suite à ceci, la diffusion des dopants dans le matériau a lieu en réalisant un recuit à haute température, typiquement au-delà de 900°C. Après la diffusion, l'uniformisation de la distribution des dopants pourrait se faire en appliquant un deuxième recuit à haute température précédé par une gravure chimique des résidus de la résine produits lors de l'étape de diffusion.

Dans la littérature, il y a un très peu d'articles qui abordent la thématique du dopage des nanofils par Spin-On-Doping. Cette technique a été brièvement rapportée par l'équipe de Byon lors de leur étude de dopage des nanofils de Si, synthétisés par le mécanisme VLS, par le phosphore [Byo-2005]. L'équipe de Halperin [Hal-2004] a traité le dopage d'un réseau de nanofils de Si, formés par l'approche « top-down », par le phosphore et le bore. Dans les deux études, la résine SOD a été appliquée directement sur les nanofils suivie par une seule étape de recuit pour la diffusion de dopants. Dans ces conditions, des profils de dopages uniformes pourraient être obtenus en fixant la température de recuit à une valeur telle que la solubilité du dopant corresponde à la concentration désirée. Généralement, le dopage par SOD exige des températures élevées au-delà de 900°C, afin d'obtenir de fortes concentrations de dopants. Mais pour de faibles concentrations, le recuit peut être réalisé à de plus faibles températures (<900°C). Dans ce cas, l'activation et la diffusion des dopants se réalisent à une durée de recuit plus longue pour faire diffuser et activer les dopants dans les nanofils.

La diffusion de proximité appliquée aux nanofils a été mise en évidence à travers les travaux d'Ingole et al. [Ing-2008]. Cette équipe a réussi à faire diffuser par proximité des atomes de

bore dans les nanofils de Si, synthétisés par le mécanisme VLS présentant des diamètres entre 120-180 nm. Leur procédure est présentée dans la figure 1.19. Pour ce faire, la source dopante a été préparée en étalant la résine dopante par centrifugation sur un substrat secondaire (i.e. substrat différent du substrat supportant les nanofils) suivi d'un chauffage à 200°C pendant 30 min pour évaporer le solvant de la résine. Ensuite, les nanofils attachés à leur substrat de croissance sont placés à proximité face à la source dopante dans un four à une température entre 800 et 950°C pendant quelques minutes afin d'évaporer les atomes de bore de la source dopante et ainsi leur ré-déposition sur la surface des nanofils (figure 1.19(a)). Puis, un recuit à température élevée, 800-950°C, pendant 5-10 min a été réalisé (figure 1.19(b)). Enfin, un deuxième recuit est réalisé à une température de 975°C pour homogénéiser la distribution de dopants (figure 1.19(c)).

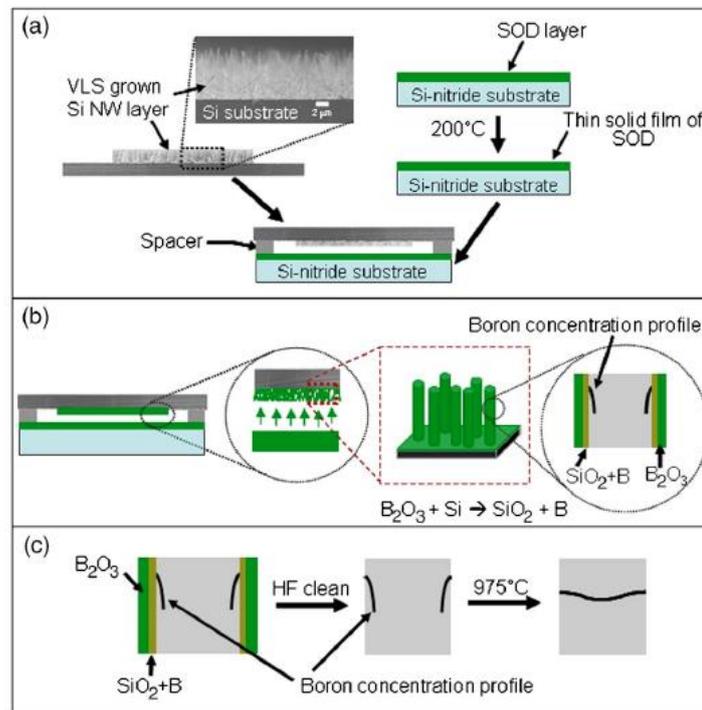


Figure 1.19: Schéma de la procédure de dopage par diffusion SOD par proximité sur des nanofils de Si: (a) disposition des nanofils face à la source dopante; (b) diffusion des dopants lors d'un recuit à hautes températures (800°C et 950°C) pendant 5-15 min; (c) homogénéisation des dopants à 975°C [Ing-2008].

Comme déjà mentionné dans la première partie de ce chapitre, la technique de gravure chimique assistée par un métal (MACE) empêche la production des nanofils fortement dopés. Pour remédier à ce problème, Sadhu et al. [Sad-2014] ont dopé ex-situ leur nanofils initialement obtenus par MACE par la technique SOD en déposant la résine dopante sur le réseau des nanofils. Dans leur étude, la diffusion des dopants et l'uniformisation de leur distribution ont lieu respectivement à 950°C et 975°C. Ainsi, ils ont obtenu une concentration des dopants dans les nanofils de l'ordre de 10^{17} - 10^{19} cm⁻³. De la même manière, Xu et al. [Xu-2014] ont utilisé la technique SOD pour doper des nanofils obtenus par la technique MACE. La résine SOD bore a été enduite sur la surface des nanofils. La diffusion des dopants de bore a été réalisée dans un four tubulaire à 900°C pendant 3 heures. Pour la SOD phosphore, la même méthode a été appliquée sauf que le recuit a été effectué dans un four de recuit rapide à 1000°C pendant 1 min. Finalement la couche de silice, qui provient de la transformation de la résine lors du recuit, a été gravée par BHF (acide fluorhydrique tamponné) pour des caractérisations thermoélectriques. Avec ces paramètres, Xu et al. [Xu-2014] ont obtenu des concentrations en bore et en phosphore respectivement de l'ordre de 10^{19} et 10^{20} cm⁻³.

Le dopage par Spin-On-Doping peut être adapté pour des applications thermoélectriques [Xu-2014]. Il apparaît que contrairement à l'implantation ionique, le SOD à haute températures conserve la morphologie des nanofils [Ing-2008]. Ce point sera étudié dans le troisième chapitre. De plus, le SOD assure un bon contrôle de la concentration de dopants dans la gamme de 10^{17} à 10^{20} cm⁻³ et il permet le dopage électrique des nanofils [Ing-2008].

I.6. Outils de caractérisation du dopage dans les nanofils

La caractérisation du dopage dans les nanofils est un challenge dû à la géométrie unidimensionnelle de ces nanomatériaux. Par conséquent le développement des techniques de caractérisation est nécessaire. Divers types de caractérisation peuvent être utilisés comme les

caractérisations électriques, optiques, chimiques [Wal-2013, Mor-2013, Wan-2016]. Dans notre projet, nous n'avons utilisé que des caractérisations chimiques et électriques, la raison pour laquelle nous décrivons seulement quelques outils pour ces deux types de caractérisation.

I.6.1. Caractérisations chimiques

I.6.1.1. Sonde atomique tomographique : APT

La sonde atomique tomographique (de l'anglais « Atom Probe Tomography », APT) permet d'analyser la distribution des atomes et de faire une cartographie de la nature chimique d'éléments présents dans un matériau fabriqué sous forme d'une pointe ayant un rayon de courbure inférieure à 100 nm. Cette technique repose sur l'éjection des atomes de surface sous forme d'ions par l'application d'un champ électrique fort lorsque cette pointe est irradiée par un laser pulsé. L'indentification de la nature chimique des atomes détectés est possible via la spectroscopie de masse à temps de vol. L'APT est parfaitement adaptée à l'étude de l'incorporation des dopants dans les nanofils en raison de sa résolution qui peut atteindre quelques angströms (5 Å) [Kel-2007]. Par exemple, des cartographies ATP ont montré une distribution non homogène des atomes de phosphore dans un nanofil unique de Ge dopé in-situ [Per-2009]. Agrawal et al. [Agr -2011] ont prouvé par cette technique que les dopants de manganèse se trouvent préférentiellement sur la surface des nanofils de GaN. La limite principale de cette technique est la réalisation de la pointe nanométrique. De plus, cette technique ne différencie pas entre les dopants électriquement actifs ou non.

I.6.1.2. La spectroscopie X à dispersion d'énergie : EDX ou EDS

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy » EDX ou EDS) est une analyse chimique qui s'effectue dans un microscope électronique suite à la focalisation du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Ce faisceau engendre l'ionisation des atomes et ainsi l'émission des photons X. La mesure de l'énergie des photons X permet l'identification de la nature chimique de l'élément dans lequel

la transition électronique a eu lieu.

Cette technique a été utilisée pour la caractérisation des nanofils dopés. Par exemple, Renard et al. [Ren-2014] ont utilisé cette technique pour démontrer qu'après des essais du dopage in-situ, les ions de Mn n'ont pas été incorporés dans des nanofils de Ge. Par contre, le spectre EDX obtenu par Grossi et al. [Gro-2008] a révélé un pic de Mn traduisant ainsi la présence des ions de Mn dans des nanofils de Ge grâce à l'utilisation de l'implantation ionique comme technique de dopage. Par ailleurs, par des analyses d'EDX, Radovanovic et al. [Rad-2005] ont constaté que la distribution des atomes de Mn dans des nanofils de CdS est inhomogène. L'inhomogénéité de la distribution est due au dopage in-situ. En appliquant la même technique de dopage, des ions d'Er ont été détectés dans des nanofils de ZnO par des analyses EDX [Geb-2008]. La limitation des analyses EDX réside dans la complexité de la séparation des contributions de quelques éléments comme par exemple l'azote et l'oxygène.

I.6.2. Caractérisations électriques

La caractérisation électrique des nanofils peut être réalisée par différentes méthodes telles que l'holographie électronique ou l'AFM [Mor-2013, Roj-2013, Wal-2013]. Dans la suite, on se limitera à la description de quelques outils de caractérisation que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse.

I.6.2.1. Configuration NW FET

La méthode la plus utilisée pour caractériser le dopage des nanofils est basée sur la caractérisation de transistor à effet de champ réalisé sur un nanofil unique (NW FET). Cette méthode consiste à disperser les nanofils sur un substrat isolant et à déposer des contacts métalliques soit sur le long du nanofil (pour des mesures à quatre fils, figure 1.20(a,b)), soit au niveau des extrémités du nanofil (pour des mesures à deux fils, figure 1.20(c,d)).

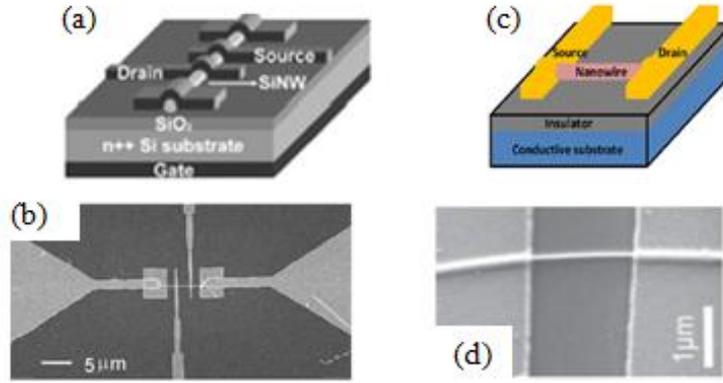


Figure 1.20: (a) Représentation schématique d'un nanofil contacté par quatre électrodes ; (b) image MEB d'une structure de mesure à 4 fils sur un nanofil unique [Lew-2004] ; (c) représentation schématique d'un nanofil contacté par ses extrémités [Wal-2011] ; (d) image MEB d'une structure de mesure à 2 fils sur un nanofil unique [Zhe-2004].

Le contactage de nanofil unique se fait généralement en utilisant la lithographie électronique. Le métal déposé sur les pads de connexion doit être soigneusement sélectionné pour assurer un contact ohmique et une injection facile des porteurs dans les nanofils. Grâce à cette technique, seulement la signature électrique du nanofil est collectée. Dans le cas où le nanofil est contacté par ses deux extrémités comme illustré dans la figure 1.21(c), la conductivité électrique du nanofil peut être mesurée en balayant la tension source-drain et en collectant le courant entre la source et le drain. La conductivité électrique σ est proportionnelle à la concentration des porteurs majoritaires (n si le canal est de type n et p si le canal est de type p) et la mobilité μ des porteurs majoritaires (électrons si le canal est de type n et trous si le canal est de type p) :

$$\sigma = n q \mu \quad (1.4)$$

Avec q est la charge élémentaire.

Par le changement de potentiel de la grille en face arrière, une valeur estimée de la mobilité μ (μ_n ou μ_p) peut être estimée par la mesure de la transconductance. Dans le régime linéaire du transistor, la transconductance est liée à la mobilité par [Sze-1981] :

$$g_m = \left. \frac{dI_{SD}}{dV_G} \right|_{V_{SD} \text{ constante}} = \frac{C \mu}{L^2} V_{SD} \quad (1.5)$$

Où I_{SD} est le courant source-drain de transistor, V_{SD} et V_G sont respectivement les tensions de source-drain et de la grille, L est la longueur du canal de conduction (le nanofil) et C la capacité. La capacité est généralement modélisée comme un cylindre métallique entouré par un diélectrique comme exprimée par l'expression suivante pour un transistor à grille entourante [Mor-1953]:

$$C = \frac{2\pi L \epsilon_0 \epsilon_r}{\cosh^{-1}\left(\frac{R+h}{R}\right)} \quad (1.6)$$

Avec ϵ_r constante diélectrique relative, ϵ_0 permittivité du vide, R rayon du nanofil et h distance entre la grille et le nanofil.

Le challenge technologique pour la caractérisation électrique d'un transistor NW FET est la réalisation de bons contacts électriques. Un contact ohmique avec une faible résistance de contact a été formé sur différents types de nanofils semiconducteurs comme le Si type p [Cui-2003], le Si type n [Zhe-2004], le Ge type n [Gre-2004] et le Ge type p [Tut(b)-2006]. En absence d'une bonne qualité de contacts au nanofil, la résistance est typiquement gouvernée par les contacts plutôt que par le nanofil. Zhang et al. [Zha-2007] ont étudié en détail les caractéristiques source-drain de NW FET avec des contacts non ohmiques. Même en absence de contacts ohmiques, les mesures de balayage de la tension de grille peuvent être utilisées pour identifier le type de porteurs majoritaires dans le dispositif (n ou p) et pour estimer la concentration des porteurs à travers la tension seuil [Bor-2008]. Une stratégie pour surmonter les problèmes liés aux contacts, est de fortement doper les extrémités de nanofil alors que le milieu de nanofil est faiblement dopé [Hay-2007]. Ce type de structure peut avoir une résistance de contact relative très faible par rapport à la résistance du canal et permet aussi d'obtenir des profils de dopage très similaires au planar MOSFET. Une version de ce concept a été développée par Weber et al. [Web-2007]. Typiquement les mesures NW FET peuvent

souvent donner des informations précises en termes de résistance de contact et de transconductance. La conversion de ces données à des propriétés quantitatives comme la concentration de porteurs et la mobilité est possible. Par contre, ces mesures peuvent être influencées par le procédé technologique de fabrication du dispositif.

I.6.2.2. Courant induit par un faisceau d'électrons : EBIC

La technique de courant induit par un faisceau d'électrons est mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage (MEB). Elle est basée sur la génération des paires d'électrons-trous suite à l'interaction des électrons du faisceau avec les atomes de matériau semiconducteur et ainsi un courant EBIC (pour « Electron Beam Induced Current » en anglais) peut être mesuré. L'image obtenue révèle les zones où règne un champ électrique capable de séparer les paires électron-trou avant leur recombinaison. Pour les caractérisations EBIC, les nanofils sont généralement dispersés sur un substrat isolant et contactés après lithographie électronique. Avec cette configuration, Solkani et al. [Sol- 2012] ont pu localiser par EBIC la jonction p^+-i au sein d'un nanofil unique de Si dopé in-situ avec le bore et ils ont mesuré des longueurs de diffusion qui varient entre 640 nm et 780 nm. Une autre façon de caractérisation par EBIC consiste à placer une pointe, montée sur un nanomanipulateur dans un MEB, sur un nanofil attaché à son substrat [Eis-2011]. En utilisant cette configuration, Hoffman et al. [Hof-2009] ont montré que les dopants sont électriquement actifs en réalisant des courbes $I(V)$ associées à des cartographies EBIC.

I.6.2.3. Microscopie à balayage de résistance d'étalement : SSRM

La technique de microscopie à balayage de résistance d'étalement (de l'anglais « Scanning Spreading Resistance Microscopy », SSRM) est une technique basée sur le mode contact de la microscopie à force atomique (Atomic force microscope AFM) avec une pointe conductrice afin d'extraire la résistance locale d'un matériau. Les pointes utilisées sont de type métal/semiconducteur fortement dopé, de diamètre de quelques dizaines de nanomètres et

elles sont attachées à l'extrémité du cantilever. Le principe de SSRM consiste à appliquer une force assez élevée (quelques μN) sur le cantilever de l'AFM, ce qui permet d'indenter la surface et ainsi un contact intime s'établit entre l'échantillon et la pointe. La résolution spatiale de cette technique est de l'ordre de 10-20 nm [Wol-1998] pour une pointe nouvelle et parfaitement pointue. La technique SSRM permet la caractérisation de nanofils uniques couchés [Cel-10] et de nanofils verticaux encapsulés généralement dans un matériau diélectrique isolant [Ou 2009]. Ou et al. [Ou-2009] ont utilisé cette technique pour étudier les profils de dopage dans des nanofils de Si uniques, dopés soit par implantation ionique de phosphore soit in-situ avec le bore, en section transversale. Les profils de concentration de dopage ont montré que les atomes de B sont électriquement plus actifs que les atomes de phosphore. Celle et al. [Cel-2010], ont, quant à eux, étudié les propriétés électriques des nanofils de Si dopé in-situ par le phosphore avant et après l'activation thermique de dopants. Cette étude a révélé que l'activation thermique de dopants engendre une baisse de 80% de la résistance des nanofils. Néanmoins, la pression appliquée lors de la mesure peut détériorer le matériau et l'extrémité de la pointe et ainsi une perte en résolution.

Conclusion

Au cours de ce chapitre bibliographique, l'intérêt de l'introduction de dopants dans les nanofils pour différentes applications a été présenté. L'efficacité de l'utilisation des nanofils dopés exige une distribution de dopants contrôlée ainsi que des concentrations de porteurs élevées. Toutefois, l'incorporation de dopants via l'approche « bottom-up » perturbe fortement le mécanisme de la croissance et elle entraîne une distribution de dopants non uniforme. Par contre, les méthodes de dopage ex-situ peuvent offrir des concentrations de dopants élevées et des distributions des porteurs localisés. Cependant, le dopage des nanofils et la caractérisation des nanofils dopés se présentent encore actuellement comme des défis technologiques à relever.

Références bibliographiques

- [Agr-2011] R. Agrawal, R.A. Bernal, D. Isheim, et H.D. Espinosa, “Characterizing Atomic Composition and Dopant Distribution in Wide Band Gap Semiconductor Nanowires Using Laser-Assisted Atom Probe Tomography”, *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 17688-17694, 2011.
- [Bak-2004] E. P. A. M. Bakkers, J. A. van Dam, S. De Franceschi, L. P. Kouwenhoven, M. Kaiser, M. Verheijen, H. Wondergem, et P. van der Sluis, “Epitaxial growth of InP nanowires on germanium,” *Nature Materials* 3, 769–773, 2004.
- [Bas-2013] M.Y. Bashouti, K. Sardashti, S .W. Schmitt, M.Pietsch, J.Ristein, H.Haick, et S.H. Christiansen, “Oxide-free hybrid silicon nanowires: From fundamentals to applied nanotechnology”, *Progress in Surface Science* 88, 39-60, 2013.
- [Bhu-2007] B. Bhushan, “Nanometer-scale thermoelectric materials”, *Springer Handbook of Nanotechnology, Part A-12*, 345-373, 2007.
- [Bjo-2009] M.T. Bjork, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel, et W. Riess, “Donor deactivation in silicon nanostructures”, *Nature Nanotechnology* 4, 103-106, 2009.
- [Bor-2011] C. Borschel, M.E. Messing, M.T. Borgstrom, W.Paschoal, J. Wallentin, S. Kumar, K. Mergenthaler, K. Deppert, C. M. Canali, H. Pettersson, L.Samuelson, et C. Ronning, “A New Route toward Semiconductor Nanospintronics: Highly Mn-Doped GaAs Nanowires Realized by Ion-Implantation under Dynamic Annealing Conditions”, *Nano Letters* 11, 3935-3940, 2011.
- [Bor-2011] C. Borschel, S. Spindler, D. Lerose, A. Bochmann, S.H Christiansen, S. Nietzsche, M. Oertel, et C. Ronning, “Permanent bending and alignment of ZnO Nanowires”, *Nanotechnology* 22, 185307 (9), 2011.
- [Bou-2011] R. Boukhicha, “Croissance et caractérisation des nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide”, thèse, Université Paris sud-11, 2011.
- [Bro-2008] M.T. Borgström, E. Norberg, P. Wickert, H.A. Nilsson, J. Trägårdh, K.A. Dick, G. Statkute, P. Ramvall, K. Deppert, et L. Samuelson “Precursor evaluation for in situ InP nanowire doping”, *Nanotechnology* 19, 1-6, 2008.
- [Byo-2005] K. Byon, D. Tham, et J. E. Fischer, “Synthesis and Post-growth Doping of Silicon Nanowires”, *Applied Physics Letters* 87, 193104 (3), 2005.
- [Cel-2010] C. Celle, C. Mouchet, E. Rouviere, J-P. Simonato, D. Mariolle, N. Chevalier, et A. Brioude, “Controlled in Situ n-Doping of Silicon Nanowires during VLS Growth and Their Characterization by Scanning Spreading Resistance

- Microscopy”, *J. Phys. Chem. C* 114, 760–765, 2010.
- [Che-2002] G. Chen, et A. Shakouri, “Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion”, *Journal of Heat Transfer* 124, 242-252, 2002.
- [Che-2016] Lin Chen, “Vertical Integration of Germanium Nanowires on Silicon Substrates for Nanoelectronics”, thèse, University of Michigan, 2016.
- [Col-2008] A. Colli, A. Fasoli, C. Ronning, S. Pisana, S. Piscanec, et A.C. Ferrari, “Ion Beam Doping of Silicon Nanowires”, *Nano Letters* 8, 2188-2193, 2008.
- [Con-2012] J.G. Connell, K.Yoon, D.E. Perea, E. J. Schwalbach, P.W. Voorhees, et L.J. Lauhon, “Identification of an Intrinsic Source of Doping Inhomogeneity in Vapor–Liquid–Solid-Grown Nanowires”, *Nano Letters* 13, 199–206, 2012.
- [Cui-2000] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, et C. M. Lieber, “Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires”, *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 5213-5216, 2000.
- [Cui-2003] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, et C.M. Lieber, “High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors”, *Nano letters* 3, 149-152, 2003.
- [Day-2017] S.A. Dayeh, R.Chen, Y.G.Ro, J. Sim, “Progress in doping semiconductor nanowires during growth”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 62, 135–155, 2017.
- [Dha-2003] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, L. C. Chen, C. W. Hsu, H. M. Lin, et C.C. Chen, “Enhanced dynamic annealing in Ga ion-implanted GaN nanowires”, *Applied Physics Letters* 82, 451-453, 2003.
- [Dia-2007] M. Diarra, Y-M. Niquet, C. Delerue, et G. Allan, “Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires: Importance of dielectric confinement”, *Physical review B* 75, 045301(4), 2007.
- [Dic-2005] K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, et W. Seifert, “Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires”, [Revue], *Nano Letters* 5, 761-764, 2005.
- [Dre-2007] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, et P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials”, *Advanced Materials* 19, 1043–1053, 2007.

- [Dua-2000] X. Duan et C. M. Lieber, “General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires,” *Advanced Materials* 12, 298–302, 2000.
- [Dua-2001] X. Duan, Y. Huang, Y. Cu, J. Wang, et C.M. Lieber, “Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices”, *Letters to nature* 409, 66-69, 2001.
- [Ert-2005] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan, et T.D. Sand, “Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures”, *Journal of applied physics* 97, 114325(10), 2005.
- [Fuh-2005] B. Fuhrmann, H.S. Leipner, et H-R. Hoche, “Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy”, *Nano Letters* 5, 2524-2527, 2005.
- [Fuk-2011] N. Fukata, S. Ishida, S. Yokono, R. Takiguchi, J. Chen, T. Sekiguchi et K. Murakami, “Segregation Behaviors and Radial Distribution of Dopant Atoms in Silicon Nanowires”, *Nano Letters* 11, 651–656, 2011.
- [Fuk-2012] N. Fukata, R. Takiguchi, S. Ishida, Shigeki Yokono, Shunichi Hishita et Kouichi Murakami, “Recrystallization and Reactivation of Dopant Atoms in Ion-Implanted Silicon Nanowires”, *ACS Nano* 6, 3278-3283, 2012.
- [Gan-2003] U. Gangopadhyay, S. Park, K. Kim, J. Park, D. Kim et J. Yi, “Large area mono-crystalline silicon solar cell using SOD”, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 11-18, 2003.
- [Geb-2008] S. Geburt, D. Stichtenoth, S. Muller, W. Dewald, C. Ronning, J. Wang, Y. Jiao, Y.Y.Rao, S.K. Hark, et Q. Li, “Rare Earth Doped Zinc Oxide Nanowires”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 244-251, 2008.
- [Giv-1973] E. Givargizov, “Periodic Instability in Whisker Growth”, *Journal of Crystal Growth* 20, 217-226, 1973.
- [Gre-2004] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, et C.M. Lieber, “Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors”. *Applied Physics Letters* 84, 4176-4178, 2004.
- [Gro-2008] V. Grossi, P. Parisse, M. Passacantando, S. Santucci, G. Impellizzeri, A. Irrera, et L. Ottaviano, “Surface chemistry study of Mn-doped germanium nanowires”, *Applied Surface Science* 254, 8093–8097, 2008.
- [Gud-2002] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J.Wang, D.C. Smith, et C.M. Lieber, “Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics”,

- letters to nature 415, 617-620, 2002.
- [Gun-2009] O. Gunawan, et S. Guha, “Characteristics of vapor–liquid–solid grown silicon nanowire solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1388–1393, 2009.
- [Hal-2004] E. J. Halperin, R. A. Beckman, N. A. Melosh, Y. Luo, J. E. Green, et J. R. Heath, “Fabrication of Conducting Si Nanowires Arrays”, *Journal of Applied Physics* 96, 5921-5923, 2004.
- [Han-2006] Handbook of Chemistry and Physics, 87th Ed.; Taylor & Francis CRC Press LLC: Boca Raton, 2006.
- [Han-2011] Xiang-Lei Han: “Réalisation et caractérisation de dispositifs MOSFET nanométrique à base de réseaux denses de nanofils verticaux en silicium”, Thèse, Université de Lille 1, 2011.
- [Hay-2007] O. Hayden, M.T. Bjork, H. Schmid, H. Riel, U. Drechsler, S.F. Karg, E. Lortscher, et W. Riess, “Fully Depleted Nanowire Field-Effect Transistor in Inversion Mode”, *Small* 3, 230-234, 2007.
- [Her-2005] J.P. Heremans, et M.S. Dresselhaus, “Low-dimensional thermoelectricity”, *Acta physica polonica A* 108, 609-634, 2005.
- [Hil-2010] M. Hilde, M. Ramsteiner, S. Breuer, L. Geelhaar, et H. Riechert, “Incorporation of the dopants Si and Be into GaAs nanowires”, *Applied Physics Letters* 96, 193104 (3), 2010.
- [His-2000] D. Hisamoto, W-C Lee, J. Kedzierski, H. Takeuchi, K. Asano, C. Kuo, E. Anderson, T-S. King, et J. Bokor, “FinFET—A Self-Aligned Double-Gate MOSFET Scalable to 20 nm”, *IEEE Trans. Elec. Dev.* 47, 2320-2325, 2000.
- [Hoc-2008] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar et P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”, *Nature Letters* 451, 163-167, 2008.
- [Hoc-2009] A.I. Hochbaum, D. Gargas, Y.J. Hwang, et P. Yang, “Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires”, *Nano letters* 9, 3550-3554, 2009.
- [Hof-2009] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, Th. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, et S. H. Christiansen, “Axial p-n Junctions Realized in Silicon Nanowires by Ion Implantation”, *Nano Letters* 9, 1341-1344, 2009.
- [Hu-2007] Y. Hui, H.O. H. Churchill, D.J. Reilly, J. Xiang, C.M. Lieber, et C.M. Marcus, “A Ge/Si heterostructure nanowire-based double quantum dot with integrated charge sensor”, *Letters Nanotechnology* 2, 622-625, 2007.
- [Hua-2011] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boer, et U. Gösele, “Metal-Assisted

- Chemical Etching of Silicon”, *Advanced Materials* 23, 285-308, 2011.
- [Iac-2008] F. Iacopi, O. Richard, Y. Eichhammer, H. Bender, P. M. Vereecken, S. De Gendt, et M. Heyns, “Size-Dependent Characteristics of Indium-Seeded Si Nanowire Growth”, *M. Electrochem. Solid-State Lett* 11, K98-K100, 2008.
- [Ing-2008] S. Ingole, P. Aella, P. Manandhar, S. B. Chikkannanavar, E. A. Akhadov, D. J. Smith, et S. T. Picraux, “Ex situ doping of silicon nanowires with boron”, *Journal of Physics* 103, 104302 (8), 2008.
- [Kam-2001] T.I. Kamins, R.S. Williams, D.P. Basille, T. Hesjedal et J.S. Harris “Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms,” *Journal of Applied Physics* 89, 2001.
- [Kan-2009] P. Das Kanungo, R. Kogler, K.N. Duc, N. Zakharov, P. Werner, et U. Gosele, “Ex situ n and p doping of vertical epitaxial short silicon nanowires by ion implantation”, *Nanotechnology* 20, 165706 (7), 2009.
- [Kay-2005] B.M. Kayes, et H.A. Atwater, “Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells”, *Journal of applied Physics* 97, 114302 (11), 2005.
- [Kay-2007] B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, M.D. Kelzenberg, N.S. Lewis, et H.A. Atwater, “Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm²) with Au and Cu catalysts”, *Applied Physics Letters* 91, 103110 (3), 2007.
- [Kel-2007] T.F. Kelly et M.K. Miller, “Atom probe tomography”. *Review of Scientific Instruments* 78, 031101 (20), 2007.
- [Kel-2010] M.D. Kelzenberg, S.W. Boettcher, J.A. Petykiewicz, D.B. Turner-Evans, M.C. Putnam, E.L. Warren, J.M. Spurgeon, R.M. Briggs, N. S. Lewis, et H.A. Atwater, “Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications”, *Nature materials* 9, 1-13, 2010.
- [Kem-2008] T.J. Kempa, B. Tian, D.R. Kim, J. Hu, X. Zheng, et Charles M. Lieber, “Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices”, *Nano Letters* 8, 3456-3460, 2008.
- [Kha-2007] D. R. Khanal, Joanne W. L. Yim, W. Walukiewicz, et J. Wu, “Effects of Quantum Confinement on the Doping Limit of Semiconductor Nanowires”, *Nano Letters* 7, 1186-1190, 2007.
- [Kod-2007] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross, “Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature”, [Revue], *Science* 316, 729 - 732, 2007.

- [Lew-2004] K-K. Lew, L. Pan, T.E. Bogart, S. M. Dilts, E.C. Dickey, et J.M. Redwing, “Structural and electrical properties of trimethylboron-doped silicon Nanowires”, *Applied Physics Letters* 85, 3101-3103, 2004.
- [Li-2000] X. Li, et P.W. Bohn: “Metal-assisted chemical etching in HFOH_2O_2 produces porous silicon”, *Applied Physics Letters* 77, 2572-2574, 2000.
- [Li-2009] F. Li, P.D. Nellist, et D.J. H. Cockayne, “Doping-dependent nanofaceting on silicon nanowire surfaces”, *Applied Physics Letters* 94, 263111 (3), 2009.
- [Lu-2005] W. Lu, J. Xiang, B.P. Timko, Y.Wu, et C.M. Lieber, “One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures”, *PNAS* 102, 10046-10051, 2005.
- [Mar-2013] J.A. Martinez, J-H.Cho, X.Liu, T.S. Luk, J.Huang, S. T. Picraux, J.P. Sullivan, et B. S. Swartzentruber, “Contribution of radial dopant concentration to the thermoelectric properties of coreshell nanowires”, *Applied Physics Letters* 102, 103101, 2013.
- [Meh-2005] B. Mehta, et M. Tao, “A Kinetic Model for Boron and Phosphorus Doping in Silicon Epitaxy by CVD”, *Journal of the Electrochemical Society* 152, 4, 2005.
- [Men-2005] C-Yu Meng, B-L.Shih, et S-C.Lee, “The influence of B_2H_6 on the growth of silicon nanowire”, *Journal of Nanoparticle Research* 7, 615–620, 2005.
- [Mor-1953] P.M. Morse and H. Feshbach: *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, New York), 1953.
- [Mor-2013] J. Morin “Etude de fils semiconducteurs dopés individuels par des techniques locales d’analyse de surface”, thèse, Université de Grenoble, 2013.
- [Nah-2008] J. Nah, K. Varahramyan, E-S. Liu, S. K. Banerjee, et E. Tutuc, “Doping of $\text{Ge-Si}_x \text{Ge}_{1-x}$ core-shell nanowires using low energy ion implantation”, *Applied Physics Letters* 93, 203108 (3), 2008.
- [Ng-2004] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, et M. Meyyappan, “Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor”, *Nano Letters* 4, 1247-1252, 2004.
- [Nim-2008] P. Nimmatoori, Q. Zhang, E.C. Dickey, et J.M. Redwing, “Suppression of the vapor–liquid–solid growth of silicon nanowires by antimony addition”, *Nanotechnology* 20, 025607 (6), 2009.

- [Ou-2009] X. Ou, P.D. Kanungo, R. Kogler, P. Werner, U. Gosele, W. Skorupa, et X. Wang, “Carrier Profiling of Individual Si Nanowires by Scanning Spreading Resistance Microscopy”, *NanoLetters* 10, 171-175, 2009.
- [Pan-2005] L. Pan, K-K. Lew, J.M. Redwing, et E.C. Dickey, “Effect of diborane on the microstructure of boron-doped silicon nanowires”, *Journal of Crystal Growth* 277, 428–436, 2005.
- [Pas-2012] W. Paschoal, Jr.S. Kumar, C. Borschel, P. Wu, C.M. Canali, C. Ronning, L. Samuelson, et H. Pettersson, “Hopping Conduction in Mn Ion-Implanted GaAs Nanowires”, *Nano Letters* 12, 4838–4842, 2012.
- [Pec- 2012] E. F. Pecora, A. Irrera et F. Priolo, “Ion beam-induced bending of silicon nanowires”, *Physica E* 44, 1074–1077, 2012.
- [Per-2009] D.E. Perea, E.R. Hemesath, E.J. Schwalbach, J.L. Lensch-Falk, P.W. Voorhees, et L.J. Lauhon, “Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour–liquid–solid nanowire”, *Nature Nanotechnology* 4, 315-319, 2009.
- [Qi-2003] J. Qi, A.M. Belcher, et J.M. White, “Spectroscopy of individual silicon nanowires”, *Applied Physics Letters* 82, 2616, 2003.
- [Qu-2009] Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zhang, Y. Huang, et X. Duan, “Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires”, *Nano Letters* 9, 4539-4543, 2009.
- [Rad-2005] P.V. Radovanovic, C.J. Barrelet, S. Gradecak, F. Qian, et C.M. Lieber, “General Synthesis of Manganese-Doped II-VI and III-V Semiconductor Nanowires”, *Nano letters* 5, 1407-1411, 2005.
- [Rad-2009] P.V. Radovanovic, “Keeping track of dopants”, *Nature Nanotechnology*, 4, 2009.
- [Ren-2014] C. Renard, L. Vincent, C. Gardès, R. Boukhicha, E. Oliviero, G. Patriarche, F. Fossard, S. Hajjar, J. L. Bubendorff, C. Pirri, et D. Bouchier, “Investigation on Mn doping of Ge nanowires for spintronics”, *Physica Status Solidi C* 11, 315–319, 2014.
- [Rim-1995] E. Rimini, “Ion Implantation: Basics to device fabrication”, [Livre], ISBN: 978-1-4615-2259-1, 1995.
- [Rod-2013] J. Rodrigues, S.M.C. Miranda, M. Peres, E. Nogales, L.C. Alves, E. Alves, G. Tourbot, B. Daudin, B. Méndez, K. Lorenz, et T. Monteiro, “A comparative study of photo-, cathodo- and ionoluminescence of GaN

- nanowires implanted with rare earth ions”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 201–206, 2013.
- [Roj-2013] M.M. Rojo, O.C. Calero, A. F. Lopeandia, J. R-Viejo, et M. Gonzalez, “Review on measurement techniques of transport properties of nanowires”, *Nanoscale* 5, 11526–11544, 2013.
- [Sad-2014] J.S. Sadhu, H. Tian, T. Spila, J. Kim, B. Azeredo, P. Ferreira, et S. Sinha, “Controllable doping and wrap-around contacts to electrolessly etched silicon nanowire arrays”, *Nanotechnology* 25, 375701 (8), 2014.
- [Sch-2004] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gosele et T. Y. Tan, “Silicon nanowhiskers grown on <111> Si substrates by molecular-beam epitaxy”, *Applied Physics Letters* 84, 4968-4970, 2004.
- [Sch-2005] V. Schmidt, S. Senz, et U. Gosele, “Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires”, *Nano letters* 5, 931-935, 2005.
- [Sch-2008] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, H. Riel, W. Riess, P. Rice, et T. Topuria, “Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si (111) using silane”, *Journal of Applied Physics* 103, 024304, 2008.
- [Sch-2009] H. Schmid, M.T. Bjork, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, et W. Riess, “Doping Limits of Grown in situ Doped Silicon Nanowires Using Phosphine”, *Nano Letters* 9, 173-177, 2005.
- [Sch-2010] V. Schmidt, J. V. Wittemann, et U. Gösele, “Growth Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires”, [Review], *Chem. Rev* 110, 361–388, 2010.
- [Shi-2007] T. Shimizu, S. Senz, S. Shingubara et U. Gösele, “Synthesis of epitaxial Si (100) nanowires on a Si (100) substrate using vapour-liquid-solid growth in anodic aluminium oxide nanopore arrays”, *Applied Physics A* 87, 607-610, 2007.
- [Shi-2007] L. Shi, Y. Xu, S. Hark, Y. Liu, S. Wang, L. Peng, K. Wong, et Q. Li, “Optical and Electrical Performance of SnO₂ Capped ZnO Nanowire Arrays”, *Nano Letters* 7, 3559-3593, 2007.
- [Shu-2008] M. Shuai, L. Liao, H.B Lu, L. Zhang, J .C. Li, et D. J.Fu, “Room-temperature ferromagnetism in Cu⁺ implanted ZnO nanowires”, *Journal of physics D : Applied Physics* 41, 135010, (5), 2008.
- [Sin-2006] N. Singh, A. Agarwal, L. K. Bera, T. Y. Liow, R. Yang, S. C. Rustagi, C. H. Tung, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, et D.-L. Kwong, “High Performance Fully Depleted Silicon Nanowire (Diameter \leq 5 nm) Gate-All

- Around CMOS Devices”, IEEE electron device letters 27, 383-386 , 2006.
- [Sol-2012] A. Solanki, P. Gentile, V. Calvo, G. Rosaz, B. Salem, V. Aimez, D. Drouin, N. Pauc, “Geometrical control of photocurrent in active Si nanowire devices”, Nano Energy 1,714-722, 2012.
- [Sze-1981] S. Sze: Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York,), 1881.
- [Tia-2007] B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, et C.M. Lieber, “Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources ”, Nature Letters 449, 885-889, 2007.
- [Tom-2008] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, et T. Fukui, “Control of InAs Nanowire Growth Directions on Si,” Nano Letters 8, 3475–3480, 2008.
- [Tsa-2007] L. Tsakalacos, J. Balch, J. Fronheiser, et B. A. Korevaar, “Silicon nanowire solar cells”, Applied Physics Letters 91, 233117 (3), 2007.
- [Tua-2008] H-Y. Tuan, et B.A. Korgel, “Importance of Solvent-Mediated Phenylsilane Decomposition Kinetics for High-Yield Solution-Phase Silicon Nanowire Synthesis”, Chem. Mater 20, 1239–1241, 2008.
- [Tut(a)-2006] E. Tutuc, S. Guha, et J. O. Chu, “Morphology of germanium nanowires grown in presence of B₂H₆”, Applied Physics Letters 88, 043113 (3), 2006.
- [Tut(b)-2006] E. Tutuc, J. O. Chu, J. A. Ott, et S. Guha, “Doping of germanium nanowires grown in presence of PH₃”, Applied Physics Letters 89, 263101 (4), 2006.
- [Wag-1964] Wagner R. S., et Ellis, W. C, “Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth”, [Revue], Applied Physics Letters 4, 8, 1964.
- [Wal-2011] J. Wallentin, et M.T. Borgström, “Doping of semiconductor nanowires”, PhD thesis, Division of solid State Physics, Lund University, Sweden, 2011.
- [Wal-2013] J. Wallentin, “Doping of semiconductor nanowires”, thèse, Lund University, 2013.
- [Wan-2002] Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang, et X. Peng, “Catalytic growth and photoluminescence properties of semiconductor single-crystal ZnS nanowires,” Chem. Phys. Lett 357, 314–318, 2002.
- [Wan-2005] Y. Wang, K-K. Lew, T-T. Ho, L. Pan, S.W. Novak, E.C. Dickey, J.M. Redwing, et T.S. Mayer, “Use of Phosphine as an n-Type Dopant Source for Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Nanowires”, NanoLetters 5, 2139-2143, 2005.

- [Wan-2006] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, et W E. Buhro, “Solution-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires”, [Revue], *Inorganic Chemistry* 45, 7511-7521, 2006.
- [Wan-2016] L. Wang, “Carrier profiling of ZnO nanowires structures by scanning capacitance microscopy and scanning spreading resistance microscopy”, thèse, Université de Lyon, 2016.
- [Web-2006] W.M. Weber, L. Geelhaar, AP. Graham, E. Unger, GS. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Cheze, H. Riechert, P. Lugli, et F. Kreupl, “Silicon-nanowire transistors with intruded nickel-silicide contacts”, *Nano Letters* 6, 2660-2666, 2006.
- [Web-2007] W.M. Weber, L. Geelhaar, E. Unger, C. Cheze, F. Kreupl, H. Riechert, and P. Lugli: “Silicon to nickel-silicide axial nanowire heterostructures for high performance electronics”. *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 244, 4170, 2007.
- [Wha-2007] S.J. Whang, S. Lee, D-Z. Chi, W-F. Yang, B-Jin Cho, Y-F.Liew, et D-LKwong, “B-doping of vapour-liquid-solid grown Au-catalysed and Al catalyzed Si nanowires: effects of B₂H₆ gas during Si nanowire growth and B-doping by a post-synthesis in situ plasma process”, *Nanotechnology* 18, 275302 (4), 2007.
- [Whi-1985] R. White, R. Espino-Rios, D. Rogers, M. Ring, et H. Oneal, “Mechanism of the silane decomposition. I. silane loss kinetics and rate inhibition by hydrogen. II. Modeling of the silane decomposition (all stages of reaction)”, *International Journal of Chemical Kinetics* 17,1029–1065, 1985.
- [Wol-1998] P.D. Wolf, T. Clarysse, et W. Vandervorst, “Quantification of nanospreading resistance profiling data”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*16, 320-326, 1998.
- [Wu-2001] Y. Wu, et P. Yang, “Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth”, *J. Am. Chem. Soc.*123, 3165-3166, 2001.
- [Wu-2004] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, et C. M. Lieber, “Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires,” *Nano Letters* 4, 433–436, 2004.
- [Xu-2014] B. Xu, et K. Fobelets, “Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators”, *Journal of Applied Physics* 115, 214306 (6), 2014.
- [Yan-2000] H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang, D.P. Yu, Y.P. Wang, J. Xu, Z.H. Xi, et S.Q.

- Feng, "Growth of amorphous silicon nanowires via a solid–liquid–solid mechanism », *Chemical Physics Letters* 323, 224–228, 2000.
- [Yu-1984] Ming L. Yu et B. S. Meyerson, "The adsorption of PH₃ on Si(100) and its effect on the coadsorption of SiH₄", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2, 446, 1984.
- [Zak-2006] N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gosele, "Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (1 1 1) by molecular beam epitaxy", *Journal of Crystal Growth* 290, 6–10, 2006.
- [Zak-2007] N. Zakharov, P. Werner, L. Sokolov, et U. Gosele, "Growth of Si whiskers by MBE: Mechanism and peculiarities", *Physica E* 37, 148–152, 2007.
- [Zen-2012] Y. J. Zeng, L. M. C. Pereira, M. Menghini, K. Temst, A. Vantomme, J.-P. Locquet, et C. Van Haesendonck, "Tuning Quantum Corrections and Magnetoresistance in ZnO Nanowires by Ion Implantation", *Nano Letters* 12, 666-672, 2012.
- [Zha-2007] Z.Y. Zhang, K. Yao, Y. Liu, C.H. Jin, X.L. Liang, Q. Chen, et L.M. Peng: "Quantitative analysis of current-voltage characteristics of semiconducting nanowires: Decoupling of contact effects". *Adv. Funct. Mater.* 17, 2478, 2007.
- [Zha-2008] M.L. Zhang, K.Q. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R.Q. Zhang, S.T. Lee, et N.B. Wong, "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching", *J. Phys. Chem. C* 112, 4444-4450, 2008.
- [Zha-2009] S. Zhang, E. Hemesath, D.E. Perea, E. Wijaya, J.L. Lensch-Falk, et L.J. Lauhon, "Relative Influence of Surface States and Bulk Impurities on the Electrical Properties of Ge Nanowires", *NanoLetters* 9, 3286-3274, 2009.
- [Zhe-2004] G. Zheng, W. Lu, S. Jim, et C.M. Lieber, "Synthesis and Fabrication of High-Performance n-Type Silicon Nanowire Transistors", *Advanced Materials* 16, 2004.
- [Zho-2011] X. Zhong, Y. Qu, Y. Lin, L. Liao, et X. Duan, "Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires", *ACS Applied Materials and interfaces* 3, 261-270, 2011.
- [Zhu-2014] F. Zhuge, T. Yanagida, N. Fukata, K. Uchida, M. Kanai, K. Nagashima, G. Meng, Y. He, S. Rahong, X. Li, et T. Kawai, "Modulation of Thermoelectric Power Factor via Radial Dopant Inhomogeneity in B-Doped Si Nanowires", *Journal of the american chemical society* 136, 14100–14106, 2014.

Chapitre II : Dopage Mn dans les nanofils de Ge pour applications spintroniques

Introduction	65
II.1. (Ge,Mn) un système DMS	65
II.2. Synthèse des nanofils (Ge,Mn) par VLS en UHV-CVD : tentatives de dopage in-situ	68
II.2.1. Croissance VLS des nanofils de Ge non dopés	68
II.2.2. Tentatives de dopage Mn in-situ par croissance VLS	71
II.2.3. Bilan	74
II.3. Dopage ex-situ par implantation ionique	74
II.3.1. Principe de l'implantation.....	75
II.3.2. Problématique de l'implantation ionique dans les nanostructures.....	76
II.3.3. Objectifs globaux et challenges de l'implantation de Mn dans les nanofils de Ge	82
II.3.4. Etude préliminaire : Implantation de Mn dans des nanofils enrésinés.....	83
II.3.5. Etude de l'effet de la pulvérisation sur des nanofils implantés	85
II.3.5.1. Conditions d'implantation (Descriptif de l'équipement JANNUS).....	85
II.3.5.2. Observations MET in-situ durant l'implantation.....	87
II.3.5.2.1. Observations en temps réel : effet de synergie des faisceaux d'ions et d'électrons.....	87
II.3.5.2.2. Observation en séquentiel.....	89
II.3.5.2.3. Discussion.....	89
II.3.5.3. Implantation hors situ à forte fluence	92
Conclusion	96
Références bibliographiques	97

Introduction

Pour les applications en spintronique, les nanofils semiconducteurs apparaissent comme de bons candidats répondant aux besoins de miniaturisation. Mais ils doivent avant tout répondre au challenge majeur de l'injection de spin dans les semiconducteurs. Ce problème bien connu d'injection de courant polarisé en spin dans les semiconducteurs a mené au développement de nouveaux matériaux ferromagnétiques non métalliques parmi lesquels les semiconducteurs ferromagnétiques dilués (de l'anglais « Dilute Magnetic Semiconductor », DMS) semblent constituer la voie la plus satisfaisante.

Les DMS sont obtenus en dopant les semiconducteurs avec des métaux de transitions magnétiques tels que Mn, Co.... Ces matériaux dopés deviennent ferromagnétiques tout en conservant leurs propriétés semi-conductrices. Les niveaux de dopage affectent leur température de Curie T_c (température caractéristique de la transition ferro-para magnétique). Pour leur utilisation en microélectronique, il est nécessaire que la T_c des DMS soit supérieure à la température ambiante. Cependant, malgré de nombreux travaux réalisés dans ce but, la plupart des matériaux DMS courants présentent une température de Curie faible. Les T_c les plus hautes sont répertoriées dans les semiconducteurs à large gap de type AlN, GaP, SiC et la difficulté d'intégrer ces matériaux DMS sur silicium rend leur intérêt limité. Une autre difficulté avec le dopage est de s'assurer de la stabilité chimique du matériau. En effet, les éléments introduits ayant des limites de solubilité relativement faibles dans le semiconducteur considéré, il peut y avoir précipitation de phases métalliques, éliminant le caractère semiconducteur du matériau ; c'est le cas en particulier du système (Ga,Mn)As formant des précipités métalliques de MnAs à forte concentration en Mn [Pas-2012].

II.1. (Ge,Mn) un système DMS

Les semiconducteurs de type IV (silicium Si, germanium Ge) offrent l'avantage d'être compatibles avec la technologie silicium conventionnelle. Ils ont pourtant été les derniers à

être étudiés en tant que DMS car ils peuvent former facilement des composés métalliques (siliciures et germaniures). Ils présentent en outre un gap relativement petit n'autorisant pas en théorie un ferromagnétisme à température ambiante. Les résultats obtenus sur les nanostructures DMS sont cependant prometteurs.

Parmi tous les éléments de transition, le manganèse (Mn) est le plus utilisé dans les DMS car il est celui qui présente le spin le plus haut (5/2). Le dopage par Mn des semiconducteurs IV est une source de trous et permet de former des DMS avec des semiconducteurs de type p [Die-2000, Str-2003] et le Ge présente l'avantage d'avoir une conductivité des trous largement supérieure à celle du silicium. De plus, les calculs théoriques de Stroppa et al. [Str-2003] prédisent que le système (Ge,Mn) forme un semi-métal et permet donc une polarisation totale des porteurs, ce qui en fait le meilleur candidat pour l'injection de spin polarisé dans le Si ou le Ge.

De nombreuses études expérimentales confirment le fort potentiel des DMS à base de (Ge,Mn). La première mise en évidence du caractère ferromagnétique de (Ge,Mn) a été publiée par Park en 2002 [Par-2002]. La température T_c de couches épitaxiées Mn_xGe_{1-x} augmente de 25K à 116K avec la concentration en Mn allant de 0,6 à 3,5%. Dans un cristal massif de $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$, Cho et al. [Cho-2002] ont mesuré une T_c de 285 K pour une concentration en Mn de 6%. Puis l'équipe d'Orazio [Ora-2004] a obtenu des couches minces avec une concentration entre 2,4 et 4,4 % présentant une T_c de 250 K. Cependant la vraie nature du DMS est controversée. Souvent la précipitation de phases intermétalliques telles que Ge_3Mn_5 , Ge_5Mn_3 , et Ge_8Mn_{11} est à l'origine de valeurs de T_c importantes [Zen-2003, Tak-2002]. Cette précipitation est due à la faible solubilité du Mn dans le Ge [Por-2012]. Et l'énergie de formation de défauts Mn étant élevée, le système forme préférentiellement des précipités plutôt qu'une solution solide dans la matrice cubique-diamant. Donc, de manière générale, la production de DMS avec de fortes concentrations de Mn dans Ge ne peut être

obtenue que par des techniques de croissance hors-équilibre telles que l'épitanie par jets moléculaires (MBE). En particulier, par MBE à basse température, une T_c de 400K a pu être mesurée dans des couches minces de $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ par l'équipe de SP2M à Grenoble [**Jam-2006**]. En fait, la structure obtenue n'est pas une couche bidimensionnelle homogène, mais présente plutôt une nanostructuration sous forme de nanocolonnes riches en Mn (proche de Ge_2Mn) d'environ 3 nm de largeur entourées par une matrice de Ge. Aucun précipité métallique n'a été observé dans cette structure. De plus de la formation des nanocolonnes, le Mn s'incorporerait dans la maille du Ge formant potentiellement une structure de type DMS. Il est probable que la forte magnéto-résistance observée sur cette structure provienne de l'anisotropie de la nanostructuration 1D. Ces observations ont motivé les études du dopage de nanostructures pour l'obtention de DMS. Le dopage de nanostructures pourrait permettre d'éviter la formation de précipités métalliques généralement obtenus dans les couches minces dès que la température de croissance excède 200°C [**Dev-2007**].

Les premières études de dopage de nanofils de Ge ont été menées avec succès par le groupe de Kazakova [**Kaz-2005**]. Les nanofils $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=1-5\%$) présentaient des caractéristiques ferromagnétiques à température ambiante. Ces nanofils étaient synthétisés dans des membranes poreuses d'alumine par la technique d'inclusion de fluide supercritique. Les nanofils ainsi obtenus sont polycristallins et contenus dans les pores de la membrane avec des diamètres de 35 nm. Malgré la température élevée de la méthode de synthèse, aucune phase secondaire n'a été mise en évidence. Il a été suggéré que la faible dimensionnalité des nanofils pouvait réduire la probabilité de formation de clusters, sans pour autant éviter une distribution inhomogène des atomes de Mn. Ces premiers travaux ont démontré l'intérêt des nanostructures pour la formation de DMS et ont inspiré l'activité menée par l'équipe SiGeC (HETERNA) de l'IEF sur le projet ANR Mag2WIRE visant à synthétiser des nanofils (Ge,Mn) avec une forte concentration en Mn permettant d'atteindre des températures de Curie élevées.

II.2. Synthèse des nanofils (Ge,Mn) par VLS en UHV-CVD : tentatives de dopage in-situ

Les nanofils de Ge apparaissent donc comme une forme particulièrement prometteuse pour la production de DMS. Ils permettent de plus l'accommodation élastique d'une importante concentration de dopants. L'objectif du projet Mag2Wire était de mettre au point la synthèse vapeur-liquide-solide (VLS) de nanofils Ge dopés Mn par la technique de dépôt chimique en phase vapeur sous ultra-vide (en Anglais « Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition » ou UHV-CVD). Le dopage in-situ a été testé en utilisant comme précurseur organométallique le tricarbonyl methylcyclopentadienyl manganese (TCMn) et en testant différents catalyseurs tels que Au, Au-Mn ou Ge-Mn. Cependant, bien que le mécanisme VLS soit un procédé hors équilibre, aucune méthode in-situ n'a permis d'incorporer les atomes de Mn dans les nanofils de Ge. Par ailleurs, nous pouvons déplorer un effet fortement négatif du Mn sur la cinétique de croissance des nanofils. Nous résumons ici les différentes approches testées (pour plus de détails, se référer à l'article de Renard et al. [Ren-2014]).

II.2.1. Croissance VLS des nanofils de Ge non dopés

Comme mentionné dans le premier chapitre, le mécanisme VLS à partir des catalyseurs d'or est le mécanisme le plus utilisé pour la croissance des nanofils semiconducteurs par l'approche « bottom-up ». Dans ce contexte, la croissance VLS de nanofils de Ge via des catalyseurs d'Au sur un substrat de Si (111) (figure 2.1) est bien maîtrisée dans l'équipe HETERNA [Bou-2011]. Nos procédures de production des gouttes d'or et de croissance des nanofils de Ge sont résumées ci-dessous.

a. Préparation des gouttes d'or

Après avoir éliminé les contaminants organiques présents sur la surface du substrat de Si, puis l'oxyde natif par une attaque acide d'HF dilué dans l'eau, une couche d'or d'épaisseur de 3 nm est évaporée sur le substrat à 600°C sous 10^{-9} mbar dans un évaporateur ultra-vide à

canon d'électrons à électrons Denton à 600°C pendant 10 min sous un ultravide de 10⁻⁹ mbar. Avec ces paramètres de dépôt, les gouttes de catalyseur d'or ont un diamètre d'environ de 30 nm (figure 2.2(a)). La formation des gouttes à une température au-delà de la température d'eutectique du système Au-Si (360°C) est dû au s'explique par l'augmentation de contrainte thermique qui engendre le démouillage du film d'or. L'augmentation de la température de recuit mène à une coalescence plus importante des gouttes d'or ce qui résulte en une augmentation de leur diamètre et une diminution de leur densité [Han-2006]. Ce phénomène s'explique par le phénomène s'appelle l de « mûrissement d'Ostwald ».

Après la formation des gouttes, le substrat est introduit dans la chambre du bâti de croissance UHV-CVD.

b. Bâti de croissance UHV-CVD

Le bâti de dépôt chimique en phase vapeur sous ultra-high vide UHV-CVD (pression de basse 10⁻¹⁰ Torr), conçu par l'équipe HETERNA, permet la croissance des matériaux semiconducteurs IV et III-V en utilisant les gaz précurseurs adéquats et autorise également leur dopage in-situ à partir des gaz dopants (tableau 2.1). Le bâti UHV-CVD est constitué de cinq parties (figure 2.1) :

- un sas d'introduction des échantillons ;
- une chambre de distribution qui permet le transfert entre les différentes parties;
- deux chambres de croissance, l'une est utilisée exclusivement pour les éléments IV et l'autre est dédiée aux éléments III-V et IV.
- une chambre de caractérisation équipée d'un XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), d'un AES (Auger Electron Spectroscopy) et d'un MEB (Microscope Electronique à Balayage).

Les chambres de croissance sont équipées d'un spectromètre de masse pour l'analyse de l'atmosphère résiduelle et d'un canon à électrons pour la caractérisation RHEED (Reflection

High Energy Electron Diffraction).

L'architecture du bâti UHV-CVD est centralisée sur une chambre commune de distribution, c'est pourquoi il est appelé aussi « cluster-tool ».

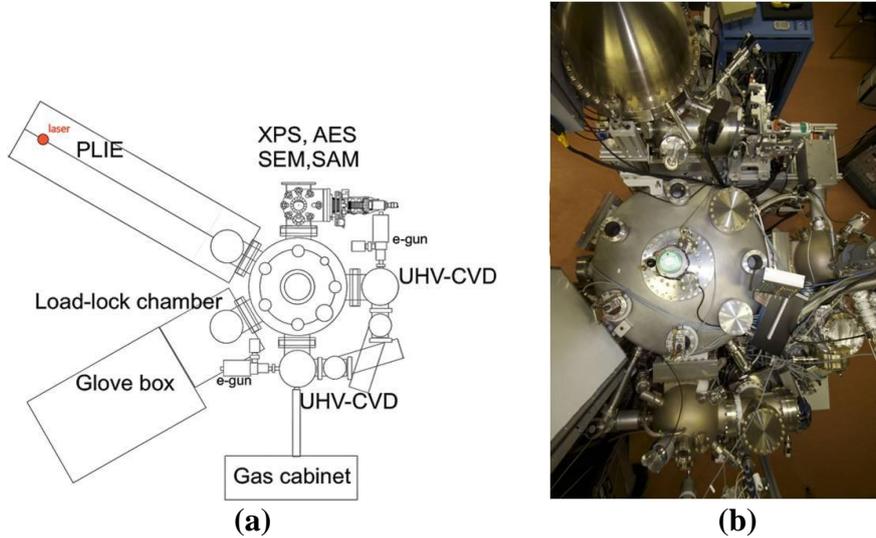


Figure 2.1: (a) Schéma du « cluster tool », (b) photo en vue de dessus de bâti UHV-CVD.

Précurseurs	SiH ₄	GeH ₄	Ge ₂ H ₆	B ₂ H ₆	PH ₃	TCMn	TMIn	TMGa	TBA _s
Croissance	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Dopage	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	-	-	-	-

Tableau 2.1: Résumé des différents gaz précurseurs disponible dans le bâti UHV-CVD.

c. Croissance

Une fois que le substrat est introduit dans le sas du cluster, il est transféré dans la chambre. Un dégazage progressif est effectué jusqu'à 350°C (au-dessous de la température d'eutectique d'Au-Si) tout en maintenant la pression dans la chambre au-dessous de 9×10^{-9} Torr. Juste avant la croissance, un recuit à 600°C est réalisé pendant 1h afin d'enlever la couche d'oxyde natif présente formée au niveau de l'interface goutte (Au) /substrat (Si). En effet, la silice constitue une barrière de diffusion qui limiterait l'enrichissement en Si de la goutte d'Au et empêcherait aussi la formation d'un eutectique liquide. Après la désorption réduction de l'oxyde, la température est descendue à 320°C. A cette température, la croissance est effectuée avec un débit de 20 sccm (standard cubic centimeters per minute) de gaz précurseur

de digermane Ge_2H_6 dilué dans H_2 sous une pression de 3×10^{-2} Torr. Dans ces conditions, les nanofils de Ge poussent à une vitesse de croissance d'environ de 100 nm/min. Une fois qu'on a atteint la longueur des nanofils désirée, la baisse de la température et l'arrêt de l'envoi des gaz précurseurs s'effectuent simultanément. Il est à noter qu'au-delà de 320°C , les nanofils de Ge subissent un élargissement progressif de leur base qui est dû à la croissance latérale de Ge sur les parois du nanofil.

La figure 2.2(b) montre des nanofils de Ge non dopés obtenus à partir des gouttes d'or (figure 2.2(a)). Ces nanofils sont monocristallins, orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$, de diamètre moyen de 30 nm et de longueur de 650 nm.

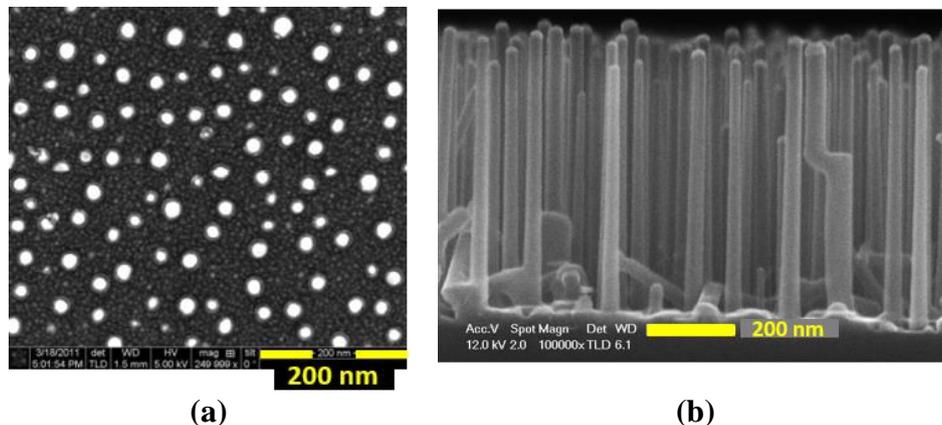


Figure 2.2: Images MEB : (a) en vue de dessus des gouttes d'Or de diamètre moyen de 30 nm ; (b) en coupe transversale des nanofils de Ge non dopés synthétisés sur Si (111).

II.2.2. Tentatives de dopage Mn in-situ par croissance VLS

Utilisation de précurseur TCMn

En maintenant les conditions standard décrites ci-dessus, dans un premier temps des atomes de manganèse (Mn) ont été incorporés durant la croissance par l'utilisation du tricarbonyl méthylcyclopentadienyl manganese (TCMn) comme gaz précurseur. Après l'envoi du TCMn, la croissance des nanofils est fortement modifiée (figure 2.3). L'augmentation de la pression partielle de TCMn de 7×10^{-4} Torr à 9×10^{-3} Torr entraîne une diminution importante de la densité des nanofils jusqu'à une quasi-inhibition de la croissance. L'exposition à ce gaz

provoque la formation d'une couche d'oxyde autour des gouttes d'or (figure 2.3(c)). Cette oxydation est probablement responsable de la passivation des gouttes conduisant à la non incorporation des atomes de Ge et à l'inhibition de la croissance. De plus, des analyses EDS montrent qu'il n'y a pas d'incorporation de Mn dans les nanofils de Ge ainsi synthétisés.

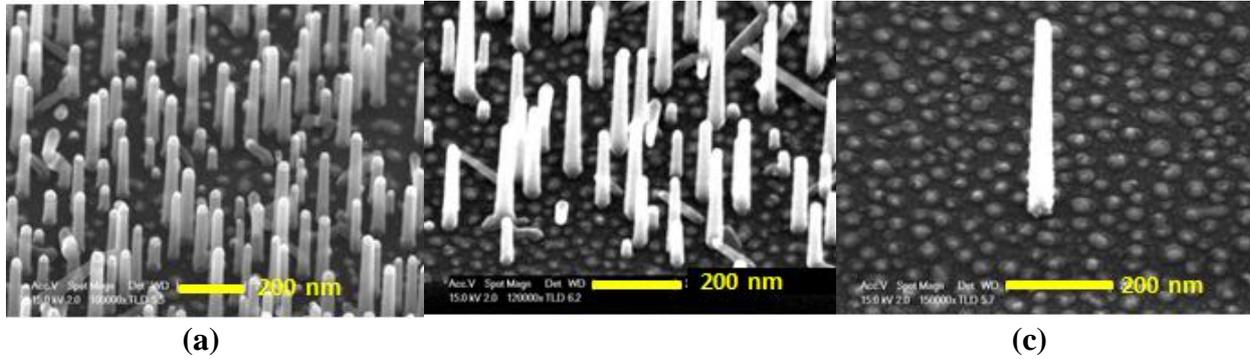


Figure 2.3: Influence de la pression partielle de TCMn sur la cinétique de croissance VLS des nanofils de Ge : (a) $P(\text{TCMn}) = 7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$; (b) $P(\text{TCMn}) = 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$; (c) $P(\text{TCMn}) = 9 \times 10^{-3} \text{ Torr}$.

Par conséquent, le TCMn n'est pas approprié pour le dopage en Mn de nos nanofils de Ge via le mode VLS. Pour cette raison, une seconde approche a été testée en utilisant des catalyseurs enrichis en Mn (Au-Mn et Ge-Mn).

Utilisation de catalyseur Au-Mn

La première possibilité de croissance de nanofils (Ge,Mn) consistait à utiliser des gouttes d'au enrichies en Mn. Ces gouttes sont obtenues par démouillage de films minces d'au de différentes concentrations en Mn. L'augmentation de la concentration en Mn s'accompagne d'une diminution importante de la vitesse de croissance des nanofils de Ge. La figure 2.4 donne une comparaison entre les nanofils obtenus avec des gouttes enrichies en Mn (image à gauche) et ceux obtenus avec des gouttes d'or pur (image à droite) durant la même croissance. A une concentration de Mn de 3,75 at.%, la croissance VLS est supprimée (stoppée). Il est important de noter que la température de fusion augmente rapidement avec la concentration de Mn. Ainsi les catalyseurs peuvent rester solides à la température de croissance de 350°C ;

il y a une transition du mode VLS au mode VSS (Vapeur-Solide-Solide). Cette transition est responsable de la forte réduction de la cinétique de la croissance. Par ailleurs, il n'y a toujours pas d'incorporation de Mn dans les nanofils de Ge pour des concentrations inférieures à 3,5 at. %.

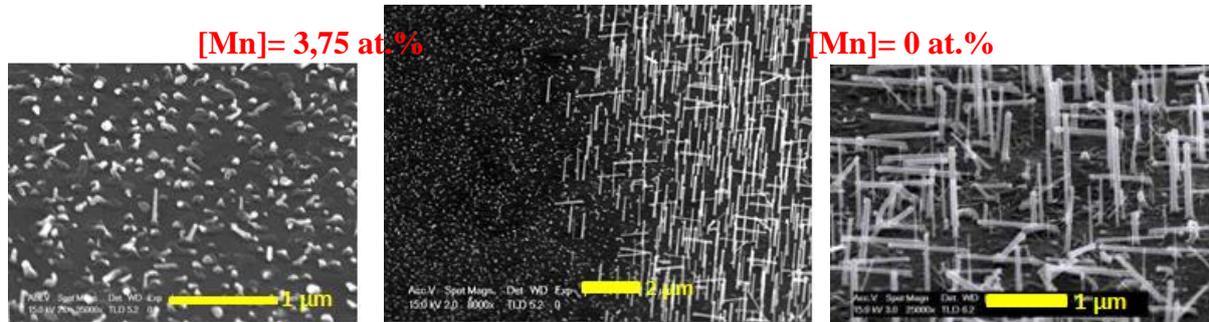


Figure 2.4: Effet de la concentration de Mn dans les gouttes d'Au sur la cinétique de la croissance VLS des nanofils de Ge : à gauche $[Mn]= 3,75 \text{ at.}\%$; à droite $[Mn]= 0 \text{ at.}\%$. L'image du centre montre une vue d'ensemble des nanofils synthétisés avec les deux concentrations de Mn.

Pour les catalyseurs enrichis en Mn, l'augmentation de la température permet d'activer le mode VLS. Toutefois, l'élévation de cette température aboutit à l'augmentation de la décomposition du digermène, ce qui mène à une perte de sélectivité et à une augmentation de la vitesse de croissance latérale. La croissance 2D est alors favorisée. Au nouveau, des mesures EDS montrent que le manganèse n'est pas incorporé dans les nanofils de Ge. Il reste localisé dans les gouttes d'or ne précipite pas à l'interface nanofil/catalyseur pour être incorporé au solide.

Avec ces résultats, on peut conclure que le système ternaire Au/Ge/Mn comme catalyseur ne permet pas le dopage in-situ des nanofils de Ge par le Mn.

Utilisation de catalyseur Ge-Mn

La deuxième possibilité de croissance des nanofils (Ge,Mn) consiste à utiliser les alliages binaires de Ge-Mn comme catalyseur [Hem-2011]. Avec ce type de catalyseur, le TCMn peut être utilisé pour la croissance VLS des nanofils de Ge. Cependant, une couche de manganèse

d'épaisseur de 25 nm également formée entre les nanofils (figure 2.5). La réponse ferromagnétique obtenue sur ce système peut alors provenir des précipités métalliques dans cette couche puisque les atomes de Mn ne sont toujours pas incorporés dans les nanofils.

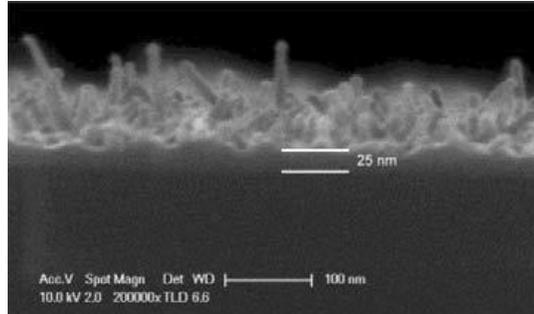


Figure 2.5: Image MEB des nanofils de Ge synthétisés en utilisant le catalyseur Ge-Mn, illustrant la formation d'une fine couche Mn de 25 nm. La barre d'échelle est de 100 nm.

II.2.3. Bilan

Ces travaux antérieurs réalisés dans le cadre du projet ANR Mag2WIRE ont montré une inhibition de la croissance VLS des nanofils de Ge en utilisant le TCMn pour le dopage in-situ. L'utilisation de catalyseurs alternatifs Au-Mn ou Ge-Mn n'est pas efficace pour l'incorporation de Mn dans le nanofil. En fait, le Mn reste dans la goutte mais ne s'incorpore pas dans le nanofil. En conséquence, le développement de méthodes de dopage ex-situ post-croissance est apparu nécessaire.

II.3. Dopage ex-situ par implantation ionique

Pour satisfaire les critères industriels, la première approche de dopage ex-situ des nanofils consiste à utiliser et d'adapter des techniques existantes pour le massif et/ou les couches minces tels que le Spin-On-Doping (SOD) et l'implantation ionique. De nombreux avantages font de l'implantation ionique la méthode la plus utilisée dans l'industrie microélectronique. Cette méthode permet en particulier d'incorporer la quasi-totalité des atomes du tableau de Mendeleiev. Le Mn par exemple, peut être facilement utilisé comme source de faisceau d'ions. Par ailleurs, c'est par principe une méthode hors-équilibre thermodynamique ; des niveaux de

dopage élevés peuvent être atteints au-delà de la limite de solubilité. L'implantation d'ions Mn dans des nanofils de Ge a alors été considérée dans l'équipe comme une alternative au problème du dopage in-situ.

II.3.1. Principe de l'implantation

L'implantation ionique consiste à introduire des ions projectiles dans un matériau cible. Les ions sont accélérés sous des tensions allant de quelques kV à quelques centaines de kV. Ils pénètrent dans la matière et s'immobilisent en perdant leur énergie cinétique par interactions coulombiennes successives avec les électrons des atomes cibles (ralentissement électronique) et avec les noyaux atomiques (ralentissement nucléaire).

Le parcours R de l'ion représente la distance parcourue dans le matériau au bout de laquelle l'énergie de l'ion est nulle et la particule s'immobilise. La répartition finale des ions implantés est le résultat d'un processus aléatoire (collisions de nombreux ions incidents avec de nombreux atomes de la cible). La distribution en profondeur est approximée à une courbe gaussienne, caractérisée par la position R_p de son maximum et sa largeur à mi-hauteur ΔR_p . Le parcours projeté R_p appelé parcours projeté représente donc le parcours moyen des ions projeté sur la normale à la surface du solide dans la direction. ΔR_p est la largeur de répartition autour de R_p . Ces deux paramètres suffisent à caractériser en première approximation la pénétration d'un ion quelconque dans un solide quelconque. Pour un couple ion-atome cible, les valeurs de R_p dépendent de l'énergie de l'ion. La quantité d'éléments implantée sera définie par la fluence d'implantation donnée en ion.cm^{-2} qui est l'intégrale sur le temps du flux ionique (en $\text{ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

La connaissance de la profondeur à implanter et de la quantité de dopants à incorporer détermine le choix des paramètres d'implantation (énergie, fluence) en utilisant le logiciel de simulation SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Le logiciel SRIM, développé par Ziegler [Zie-2010], permet de simuler la trajectoire des ions incidents lors de leur pénétration

dans un matériau et le déplacement des atomes cibles. Ce logiciel utilise un code de calcul basé sur des simulations de Monte Carlo ainsi que l'approximation de la collision binaire (de l'anglais « Binary Collision Approxiamtion », BCA) : la succession de collisions binaires ion-atome définit la trajectoire de l'ion. Il permet d'extraire les profils d'ions implantés et les profils de défauts ponctuels créés (lacunes et interstitiels). Le logiciel SRIM ne permet pas de simuler les réactions chimiques entre les atomes, l'effet de la température d'implantation et notamment l'endommagement final du matériau par les ions.

Les collisions nucléaires engendrent la mise en mouvement des atomes cibles par transfert d'énergie cinétique, qui vont eux-mêmes mettre en mouvement des atomes voisins par collision et ainsi de suite créer une cascade de collisions qui désorganise localement la structure cristalline. Lorsque la cascade est très dense, le cœur de la cascade forme une région très chaude potentiellement liquide ; cette région est appelée « pointe thermique ». Ces cascades de collision sont naturellement des dégâts d'irradiation importants qui entraînent une modification de la structure du matériau irradié pouvant conduire à l'amorphisation.

Pour des applications de dopage, l'implantation ionique est généralement suivie d'un recuit thermique permettant la recristallisation de la structure et l'activation des dopants, c'est-à-dire, la diffusion des dopants vers des sites substitutionnels [Cav-2012, Lan-2014].

II.3.2. Problématique de l'implantation ionique dans les nanostructures

L'implantation ionique est de loin la méthode la plus utilisée pour le dopage local des semiconducteurs car elle permet un contrôle précis des profils de dopage. L'inconvénient majeur reste l'accumulation d'endommagement ballistique induisant un désordre cristallin pouvant aller jusqu'à l'amorphisation totale de la structure, ce qui oblige à un recuit thermique post-implantation. Sur ce point, les nanostructures semblent être avantageuses. Colli et al. [Col-2008] ont trouvé que l'implantation de P ou B induit un taux de désordre beaucoup plus faible dans les nanofils de Si que dans le massif. Les mêmes observations ont

été rapportées par Dhara et al. [Dha-2003] avec l'implantation de Ga dans des nanofils de GaN. En fait, lorsque la dimension des objets devient comparable à la cascade de collision (ballistique ou ionisation), la proximité des surfaces du nanofil va modifier la diffusion et l'annihilation des défauts ponctuels, réduisant ainsi le taux d'endommagement. Cela peut être décrit comme une restructuration dynamique (annihilation des défauts lors de l'irradiation) qui limite l'endommagement et permet d'implanter des éléments à des fluences bien supérieures à celles supportées par le matériau massif. Par ailleurs, une restructuration totale peut être obtenue après un recuit thermique. Ainsi, l'implantation ionique à faible énergie (quelques keV) pourrait représenter une alternative au problème de dopage des nanofils afin de modifier leurs propriétés électriques, optiques et magnétiques.

Cette alternative n'a été que partiellement explorée jusqu'à ce jour. Quelques observations et études succinctes ont été ponctuellement rapportées dans la littérature par différents groupes. Seule l'équipe de C. Ronning (de l'université de Jena) [Ron-2010] a mené une étude plus soutenue et a publié des résultats expérimentaux successifs sur la modification des propriétés optiques de nanofils de ZnO [Geb-2008, Mul-2009], et de ZnS par implantation de métaux de transition (Mn, Co, Fe, Ni) ou de terres rares (Yb, Eu, Tm) [Ron-2010]. Ces auteurs ont mis en évidence des modifications des spectres de luminescence confirmant l'incorporation et l'activation des impuretés implantées et ont montré que l'émission de nanofils nécessitait des températures de recuit plus faible que dans le massif. En parallèle des propriétés optiques offertes par ce dopage, un comportement ferromagnétique a été mis en évidence après recuit thermique des nanofils ZnO dopés Mn et Cu [Jia-2006, Wu-2006, Shu-2008] et une magnéto-résistance anisotrope a été obtenue par implantation de Co [Zen-2012]. Le dopage électrique des nanofils de GaAs par implantation d'ions Zn a été également démontré [Sti-2008].

Plus récemment, des implantations de Mn dans des nanofils de GaAs ont également été

tentées. Cependant, l'implantation à température ambiante suivie d'un recuit thermique ne permet pas d'obtenir une qualité cristalline correcte des nanofils [Joh(a)-2015]. En revanche, l'implantation à chaud entraînant un recuit dynamique a un effet bénéfique sur la magnétorésistance [Bor(a)-2011]. Une étude détaillée de l'influence des défauts sur le comportement ferromagnétique est évidemment indispensable. Néanmoins, ces premières observations ont montré que la technique d'implantation pouvait être utilisée avec succès pour le contrôle des propriétés électriques, optiques et magnétiques des nanofils sous réserve que les étapes d'activation et de recristallisation par un recuit thermique soient contrôlées. Elle peut constituer une méthode pour atteindre des concentrations de dopants non atteintes par des méthodes de diffusion.

Concernant les semiconducteurs du groupe IV, la faisabilité du dopage p ou n pour le transport électrique a également été démontrée par implantation. Deux configurations ont été étudiées : (1) les nanofils ont préalablement été dispersés sur un substrat isolant et les implantations ont été réalisées avec une incidence perpendiculaire à l'axe des nanofils assurant un dopage homogène le long des nanofils [Col-2008, Nah-2008, Fuk-2012, Fuk-2014] ; (2) des implantations multi-énergie ont été effectuées sur des nanofils « as-grown » verticaux [Hof-2009, Kan-2009]. Dans le second cas, en modulant correctement les ions et les énergies, ils ont réalisé des jonctions p-n et ont vérifié le comportement redresseur de celles-ci. Un recuit thermique est nécessaire non seulement pour la restauration de la structure cristalline mais également pour l'activation des dopants. Bien que l'activation des dopants ait été démontrée grâce à des mesures de conductivité, il y a peu d'informations dans la littérature concernant la concentration et la distribution des porteurs de charge et de nombreuses questions restent alors en suspens concernant l'influence des défauts créés sur le piégeage des dopants ainsi que sur leur diffusion. En raison de la proximité des surfaces, la ségrégation et le piégeage des dopants en surface peut également devenir un facteur limitant

l'efficacité de dopage dans les nanofils [Fer-2006, Pee-2006].

Des tentatives d'implantations de Mn ont été menées de manière anecdotique dans les nanofils de Si [Wu-2007] et Ge [Gro(b)-2008]. Dans les deux cas, l'implantation monoénergétique des nanofils « as-grown » sur leur substrat ne permet pas de déterminer si le ferromagnétisme observé provient des nanofils ou du substrat. Il est cependant intéressant de noter que l'implantation en température (350°C) permet de conserver la structure cristalline des nanofils et qu'un recuit thermique ultérieur peut entraîner une ségrégation en surface et la formation de précipités. Les auteurs [Wu-2007] préconisent d'empêcher la formation d'une couche d'oxyde natif en surface pour éviter la précipitation de clusters Mn_3O_4 . Cela signifie que les implantations et les recuits successifs doivent être effectués dans des atmosphères contrôlées ou sous un vide poussé.

D'un point de vue fondamental, il est nécessaire de considérer l'impact structural et morphologique de l'irradiation sur les nanostructures. L'implantation dans les nanofils représente un sujet ambitieux concernant les effets de taille. Les dimensions des cascades de collision (ou cascades de déplacement) étant comparables au diamètre des nanofils, les mécanismes de création et d'accumulation de défauts définissent une nouvelle physique. En particulier, la proximité des surfaces va jouer un rôle majeur dans la diffusion des défauts entraînant de fortes modifications dans l'accumulation de l'endommagement par rapport au massif [Hoi-2011]. La réduction des dimensions affecte également la dissipation de l'énergie et peut entraîner localement des hausses importantes de température. Des études systématiques sont nécessaires pour comprendre et modéliser les mécanismes de création et d'annihilation de défauts ponctuels dans les nanofils.

Outre la formation de défauts cristallins, l'implantation ionique induit des modifications de forme et de morphologie des nanostructures. Comme dans le massif, l'implantation engendre l'accumulation d'une contrainte dans la structure et le fort rapport d'aspect des nanofils les

rend particulièrement sensibles à la déformation. Les nanofils verticaux maintenus par leur substrat de synthèse fléchissent sous irradiation suivant la direction d'incidence et l'énergie des ions incidents [Rom-2009, Bor(b)-2011, Pec-2011]. Plus la fluence est élevée, plus l'angle de courbure est important (figure 2.6) [Bor(b)-2011]. Cette déformation sous irradiation constitue le premier verrou à l'adaptation de la technique d'implantation aux nanofils. Dans la configuration de l'implantation de nanofils verticaux, il est nécessaire de procéder à une rotation de l'échantillon pendant l'implantation [Joh(a)-2015] ou de maintenir mécaniquement les nanofils dans une résine.

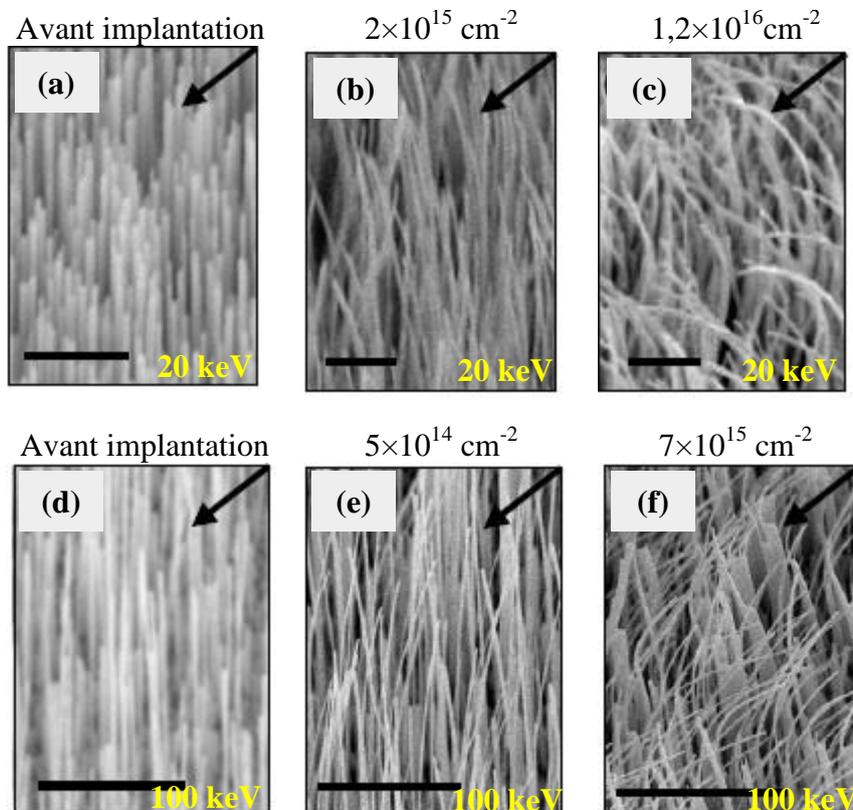


Figure 2.6: Images MEB de nanofils de ZnO implantés par des ions Ar^+ montrant l'influence de l'énergie et de la fluence sur la déformation des nanofils irradiés : (a,b,c) implantations à 20 KeV dans des nanofils de 60 nm de diamètre; (d, e, f) implantations à 100 KeV dans des nanofils de diamètre de 90 nm. Les flèches indiquent le sens de l'irradiation. La barre d'échelle est de 1 μm pour (a,b,c) et de 5 μm pour (d,e,f) [Bor(b)-2011].

Enfin, le phénomène de pulvérisation de matière est un problème majeur pour les nanofils. La littérature fait état d'un phénomène d'érosion amplifiée sur les nanofils et les

nanoparticules [Gre-2013, Ili-2014, Joh(a)-2015, Joh(b)-2015]. Dans le cas de matériaux massifs, la pulvérisation de la surface irradiée est liée à l'éjection d'atomes cibles par les ions incidents. Dans le cas de nanostructures, du fait de l'intersection de la cascade de collision avec la surface des nanofils, la pulvérisation peut également avoir lieu sur les faces latérales ainsi qu'à l'arrière du nanofil (face de sortie dans la direction des ions incidents). Johannes et al. [Joh(a)-2015] montrent que le taux de pulvérisation est maximal quand le parcours projeté des ions est équivalent au diamètre du nanofil. En ce qui concerne l'endommagement et le taux de pulvérisation des nanofils de Ge sous implantation d'ions lourds, une seule observation a été rapportée par Grossi et al. [Gro(a)-2008] concernant l'érosion de la coquille d'oxyde et une réduction du diamètre du nanofil sous implantation d'ions Mn à une énergie de 100 keV.

Le code de calcul SRIM permet d'estimer le taux de pulvérisation par ion incident. Cependant il définit la cible à irradier comme un empilement de couches 2D (dont les dimensions latérales sont infinies). Il ne permet pas de prendre en compte la géométrie particulière en trois dimensions d'une nanostructure (dimensions finies), en particulier la géométrie cylindrique des nanofils. Donc en première approximation, nous pouvons utiliser SRIM pour le calcul du parcours projeté mais l'estimation de la concentration inhomogène dans le nanofil et celle du taux global de pulvérisation seront inaccessibles. Le code IRADINA [Bor(c)-2011] a été développé par l'équipe de Ronning pour tenir compte de la géométrie des nanofils imposant deux dimensions finies. La validation de ces simulations nécessite l'apport de données expérimentales concernant l'endommagement et la pulvérisation des nanofils. Quelques études systématiques sont également nécessaires pour tenir compte, dans les simulations, de nouveaux mécanismes associés à l'échelle nanométrique tels que le recuit dynamique mis en évidence expérimentalement.

II.3.3. Objectifs globaux et challenges de l'implantation de Mn dans les nanofils de Ge

Suite aux tentatives précédentes de dopages Mn in-situ de nanofils Ge, nous avons souhaité examiner l'implantation ionique pour le dopage de Mn dans les nanofils Ge. Le projet initial incluait trois objectifs :

(1) Introduction d'impuretés Mn dans les nanofils Ge par implantation ionique : faisabilité

Il s'agissait de démontrer la faisabilité de l'implantation de Mn dans les nanofils Ge pour introduire une forte concentration de dopants qui ne peut pas être atteinte par dopage in-situ ni par SOD.

(2) Etude du comportement des éléments dopants

L'objectif était d'étudier le comportement du Mn implanté et d'observer la formation éventuelle de clusters métalliques de Mn, la ségrégation pouvant avoir un impact sur les propriétés magnétiques. L'efficacité d'activation du dopage est également un point important pour l'étude du transport de charge. En particulier, la corrélation entre les propriétés de transport et la concentration des dopants actifs est encore peu étudiée et très mal comprise dans les nanofils. L'influence de la proximité des surfaces sur la diffusion et la désactivation des dopants durant le traitement thermique est un paramètre essentiel. Mais ce point n'a pas pu être traité par manque de financement de ce projet.

(3) Etude de l'endommagement et de la pulvérisation

D'un point de vue fondamental, cette étude d'implantation d'ions lourds Mn offre l'opportunité d'une étude des modifications structurales et morphologiques induites par l'irradiation des nanofils. Nous portons un intérêt particulier à la restructuration dynamique de l'endommagement ballistique grâce à la proximité des surfaces libres des nanofils. La physique associée à ce phénomène constitue un nouveau champ d'investigation à l'échelle nanométrique.

II.3.4. Etude préliminaire : Implantation de Mn dans des nanofils enrésinés

Dans un premier temps, une expérience préliminaire a été menée pour tester la résistance à l'irradiation des nanofils Ge et observer la précipitation du Mn après implantation à forte fluence. Des nanofils de Ge de 650 nm de longueur ont été obtenus tel que décrit dans le paragraphe II.2.1. Après croissance, une gravure chimique dans une solution de $KI:I_2:H_2O_2$ a été effectuée pendant 10 s afin d'éliminer les contaminations surfaciques d'or. Pour maintenir la rigidité mécanique des nanofils et éviter le phénomène de courbure, les nanofils ont ensuite été préalablement enrobés dans une silice (hydrogen silsesquioxane qui se transforme en silice après un recuit thermique) dont la densité a été estimée à 2 g.cm^{-3} .

Dans cette configuration (nanofils enrésinés), le but est d'implanter des ions de Mn dans la couche composite (silice+nanofils), c'est à dire, perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme montré sur la figure 2.7. L'énergie des ions (250 keV) a été calculée par SRIM pour obtenir un parcours projeté R_p d'environ 250 nm dans la silice. Sachant que SRIM ne permet pas de tenir compte de la configuration composite en trois dimensions. La simulation a été effectuée en prenant simplement une couche de silice de densité 2 g.cm^{-3} . Cette approximation grossière est permise car il s'agit d'avoir une première approche très qualitative sur l'endommagement ; la précision sur le parcours dans les nanofils n'est pas essentielle.

Les implantations ont été effectuées avec l'implanteur à basse énergie IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique) au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) de l'université Paris Sud. IRMA permet l'ionisation de la quasi-totalité des éléments chimiques grâce à sa source d'ions positifs de type Bernas-Nier. Généralement, les éléments à ioniser sont introduits sous forme gazeuse ou à partir de sources solides vaporisées. Le manganèse est obtenu par l'évaporation de chlorure de manganèse ($MnCl_2$). L'ionisation est réalisée par impact électronique dans un plasma

alimenté par des électrons émis par une cathode chaude. Les ions positifs sont accélérés puis triés en fonction de leur rapport masse/charge par un champ magnétique ce qui permet de ne conserver que les ions choisis pour l'implantation et donc d'éviter les contaminations éventuelles. Les ions sont alors accélérés pour atteindre l'énergie d'implantation souhaitée et le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon. Le courant du faisceau d'ions varie de quelques μA à quelques centaines de μA .

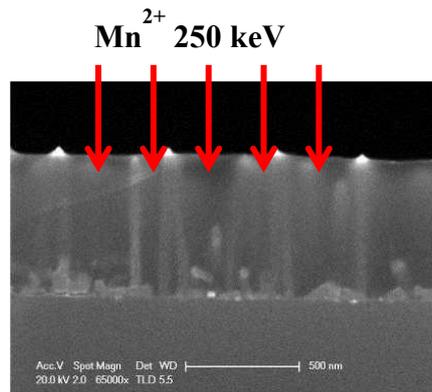


Figure 2.7: Image MEB des nanofils enrobés dans la silice. Les flèches représentent la direction d'incidence des ions Mn. $R_p = 250 \text{ nm}$. La barre d'échelle est de 500 nm.

Les implantations ont été menées à température ambiante ainsi qu'à 300°C pour réduire l'endommagement et voir l'influence de la température d'implantation sur la précipitation de Mn. Après implantation, des lames minces ont été préparées par faisceau d'ions focalisés (en anglais « Focused Ion Beam », FIB) pour des observations par microscopie électronique en transmission (MET).

Pour une fluence de $6 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, la concentration maximale calculée par SRIM est de 0,5 at.%, ce qui a été confirmé par des mesures EDS [Ren-2014]. Les figures 2.8(a) et (b) montrent la structure résultante des nanofils pour les deux températures d'implantation. A température ambiante, une amorphisation autour de la position du R_p a été observée alors qu'à 300°C la structure cristalline a été préservée grâce à une restructuration dynamique durant l'implantation. Toutefois, l'augmentation de la fluence entraîne aussi l'amorphisation

des nanofils à 300°C. Avec une fluence de $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻², la figure 2.8(c) montre des bulles le long des nanofils dans la partie implantée. Cette observation traduit une pulvérisation importante.

Il est important de noter qu'aucun cluster de Mn n'a pu être mis en évidence par les observations MET et les analyses EDS, quelle que soit la température d'implantation jusqu'à au moins une concentration de 2 at.% au Rp. Cette observation a motivé la suite de l'étude.

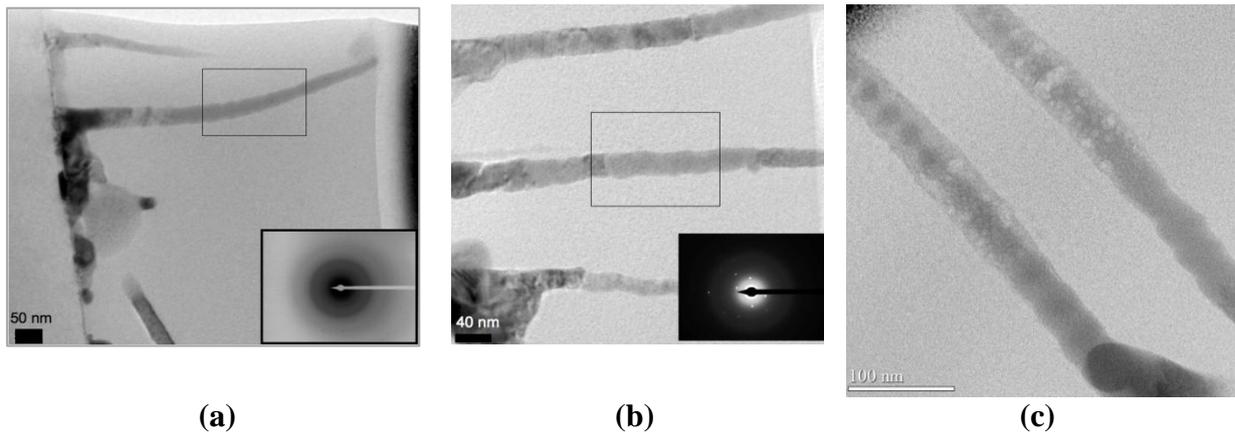


Figure 2.8: Clichés MET des nanofils de Ge implantés avec des ions de Mn à 250 keV suivant la configuration de nanofils enrésinés : (a) et (b) avec une fluence de 6×10^{15} at.cm⁻² à température ambiante et 300°C respectivement ; (c) avec une fluence de $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻² à température ambiante. Les clichés de diffraction ont été pris sur les zones localisées par un rectangle sur les images (a) et (b) (autour du Rp). La barre d'échelle est de 50 nm pour (a), de 40 nm pour (b) et de 100 nm pour (c).

II.3.5. Etude de l'effet de la pulvérisation sur des nanofils implantés

II.3.5.1. Conditions d'implantation (Descriptif de l'équipement JANNUS)

Grâce aux analyses in-situ de plus en plus développées dans les laboratoires, il est possible d'accéder à la dynamique des processus étudiés. Pour suivre en temps réel, la pulvérisation et l'endommagement des nanofils ainsi que le comportement du Mn implanté en fonction de la fluence, nous avons mené une étude MET in-situ sous implantation, sur l'équipement JANNUS (Joint Accelerators for Nanosciences and Nuclear Simulation) de l'université Paris-Sud (<http://jannus.in2p3.fr>). Ce dispositif permet de mener des implantations et des recuits

thermiques in-situ sous vide pour éviter l'oxydation des nanofils.

JANNUS est composé de l'implanteur IRMA couplé à un microscope électronique en transmission (de 200 kV) afin d'analyser in-situ les modifications structurales produites lors de l'irradiation de l'échantillon [Cha-2007]. Le faisceau d'électrons est normal à la membrane (support des nanofils) et le faisceau d'ions a une incidence de 22° (figure 2.9). L'intensité du faisceau d'ions mono-chargés varie entre quelques μA et plusieurs centaines de μA et qui dépend de la nature chimique de l'élément et sa distribution isotopiques. Dans notre étude, deux énergies du faisceau, 30 et 17 keV, ont été utilisées.

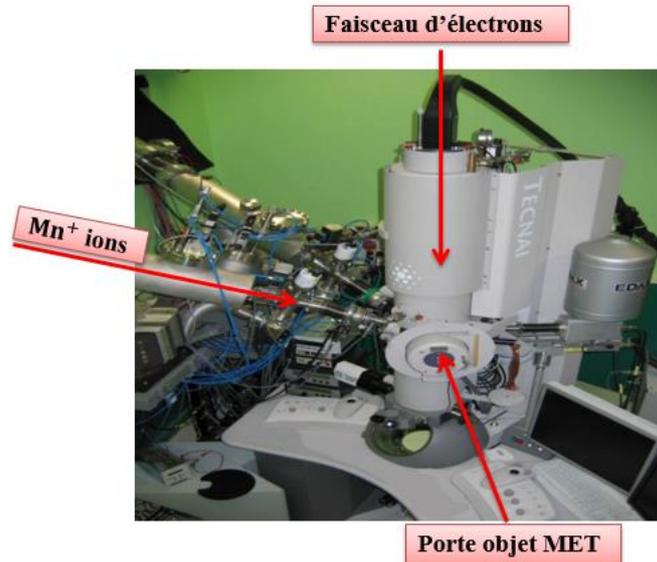


Figure 2.9: Photo de l'équipement JANNUS.

Les nanofils (de diamètre d'environ 30 à 40 nm) sont dispersés sur des membranes de nitrure de silicium Si_3N_4 ou sur des membranes de carbone C. L'implantation est donc faite perpendiculairement à l'axe des nanofils pour assurer une distribution homogène le long des nanofils (contrairement à la configuration précédente). Des simulations SRIM ont été faites pour avoir un parcours projeté correspondant au centre du nanofil. Initialement une énergie de 30 keV a été sélectionnée pour laquelle le R_p des ions Mn est proche de 20 nm dans Ge (voir courbe profil de distribution des ions Mn dans Ge, figure 2.10).

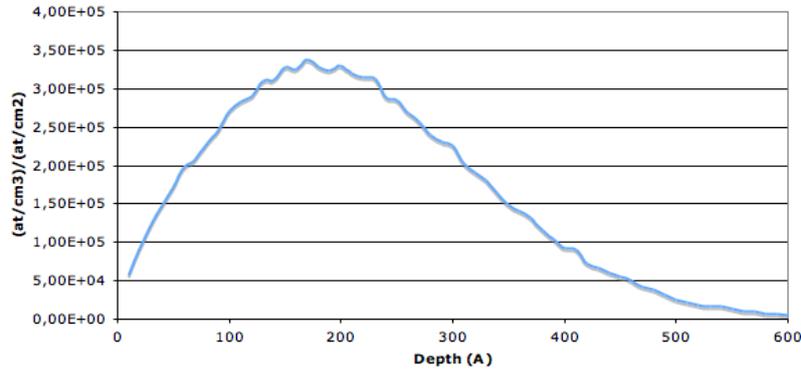


Figure 2.10: Simulation SRIM du profil de distribution des ions Mn implantés à 30 keV dans le Ge.

II.3.5.2. Observations MET in-situ durant l'implantation

II.3.5.2.1. Observations en temps réel : effet de synergie des faisceaux d'ions et d'électrons

Dans un premier temps, les observations ont été faites en dynamique pendant l'implantation pour filmer en temps réel les modifications des nanofils irradiés. Le faisceau d'électrons est normal à la membrane supportant les nanofils. Le faisceau d'ions fait un angle d'incidence de 22°. La zone de recouvrement des deux faisceaux permet une observation en temps réel. Nous nous sommes assurés que les nanofils sont au-dessus de la membrane, c'est-à-dire, qu'ils font face aux deux faisceaux de manière à ce que la membrane ne ralentisse pas les ions incidents avant leur entrée dans les nanofils. Avec des ions Mn de 30 keV, nous avons maintenu le flux à une valeur très faible de $5 \times 10^8 \text{ Mn.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour éviter une trop forte pulvérisation ou un échauffement (non maîtrisé ni connu dans ces nanostructures). L'implantation a été faite à température ambiante.

L'image 2.11 montre l'évolution d'un nanofil en fonction de la fluence d'implantation. Elle met clairement en évidence une forte pulvérisation du nanofil même à une fluence aussi faible que $3 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}$ (figure 2.11(b)). La texturation visible sur les parois du nanofil suggère que les atomes du nanofil sont éjectés dans la direction du faisceau d'ions Mn (voir flèche sur

l'image) en entrée et en sortie de nanofil. Cet effet est également attesté par l'influence d'un second nanofil adjacent à la partie basse du nanofil observé. On distingue donc deux parties dans le nanofil : la partie « haute » dite libre et la partie « basse » collée à un autre nanofil. Initialement, le nanofil observé présente un diamètre moyen de 30 nm dans sa partie haute et de 35 nm dans sa partie basse.

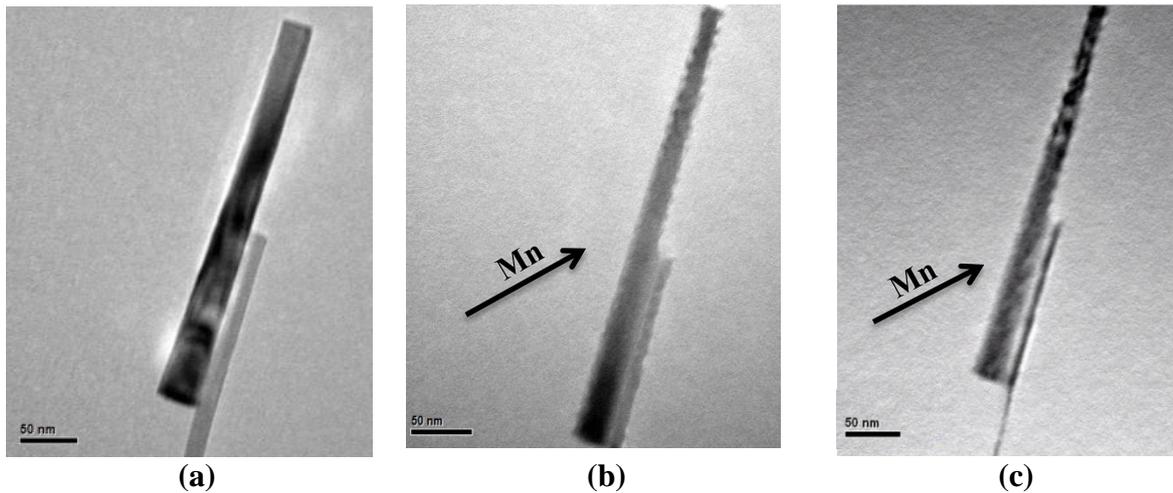


Figure 2.11 : Impact structural de la fluence d'irradiation des ions de Mn sur les nanofils de Ge : (a) état initial ; (b) après une fluence de $3 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}$ et (c) après une fluence de $1,5 \times 10^{13} \text{ Mn.cm}^{-2}$. Les flèches indiquent la direction incidente du faisceau d'ions Mn. La barre d'échelle est de 50 nm.

Le tableau 2.2 donne les valeurs des diamètres mesurés en haut et en bas du nanofil pour deux fluences différentes. Dans la zone basse, le taux de pulvérisation est plus faible que dans la partie haute ; le nanofil semble protégé par le second qui lui est accolé. En un sens, les atomes déplacés du premier nanofil pourraient être stoppés par le second nanofil. Comme discuté par Johannes et al. [Joh(a)- 2015], la forte pulvérisation sur la surface de sortie pourrait être attribuée à la dimension de la cascade de collision proche du diamètre du nanofil. La rugosité de surface après irradiation, en particulier à faible fluence (figure 2.11 (b)) pourrait être la signature de la formation de cratères à la surface. Cet effet semble progressivement disparaître avec l'augmentation de la fluence résultant en une surface moins

rugueuse (figure 2.11(c) à $1,5 \times 10^{13} \text{ Mn.cm}^{-2}$). Pour comparaison, le nombre d'impact sur la surface projetée du nanofil est grossièrement estimé à 300 pour la fluence de $3 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}$ contre 1500 à $1,5 \times 10^{13} \text{ Mn.cm}^{-2}$. Jusqu'à cette fluence de $1,5 \times 10^{13} \text{ Mn.cm}^{-2}$, il faut noter que le nanofil reste cristallin (aucune amorphisation n'est observée).

Fluence (Mn.cm^{-2})	Diamètre en haut (nm)	Diamètre en bas (nm)
0	30	35
3×10^{12}	23	30
$1,5 \times 10^{13}$	18	28

Tableau 2.2: Valeurs des diamètres mesurés pour les différentes fluences utilisées.

II.3.5.2.2. Observation en séquentiel

La figure 2.12 montre d'autres nanofils sur la même membrane ayant subi la même implantation que celui de la figure 2.11(b) à une fluence de $3 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}$, mais observés en séquentiel après implantation, c'est-à-dire que le nanofil n'a pas subi l'irradiation du faisceau d'électrons pendant l'implantation ionique. Dans ce cas, le nanofil est inchangé, il n'y a pas de pulvérisation évidente ni de formation de rugosité de surface.

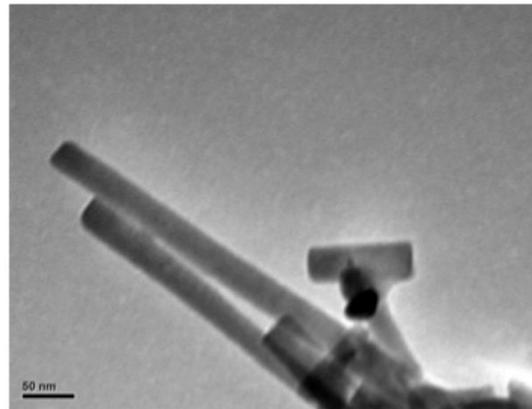


Figure 2.12 : Cliché MET en champ clair des nanofils de Ge après une implantation de Mn à une fluence de $3 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}$ en observation séquentielle. La barre d'échelle est de 50 nm.

II.3.5.2.3. Discussion

L'importante pulvérisation constatée en observation dynamique est donc de toute évidence

due à un effet synergique des deux faisceaux d'ions et d'électrons. Ces deux types de faisceau de particules induisent des processus de perte d'énergie de natures différentes : perte d'énergie électronique inélastique du faisceau d'électrons et cascade de collision pour les ions lourds de faible énergie. Cet effet de synergie sur le taux de pulvérisation est difficile à évaluer à cause de sa dépendance sur des mécanismes complexes tels que l'interaction électron-électron, le couplage électron-phonon, la diffusion des défauts ponctuels par effet thermique sous faisceau d'électrons... Un important travail systématique sera nécessaire pour comprendre en détail cet effet inattendu, mais nos observations peuvent déjà permettre de proposer quelques hypothèses qualitatives qu'il sera nécessaire d'examiner.

La rugosité de surface observée à faible fluence (figure 2.11(b)) traduit la formation de cratères en surface du nanofil. Cet effet particulier a été précédemment observé et simulé dans les nanofils d'or (Au) irradié par des ions d'xénon (Xe) à 80 keV [Gre-2013, Ili-2014]. Les auteurs décrivent l'émission de larges clusters d'atomes cibles sous l'impact d'un seul ion incident (figure 2.13). Ils suggèrent que cette éjection qualifiée d'explosive est due à un processus de pointe thermique locale amplifiée par une température de fusion réduite à l'échelle nano et à l'intersection de la zone de fusion avec la surface.

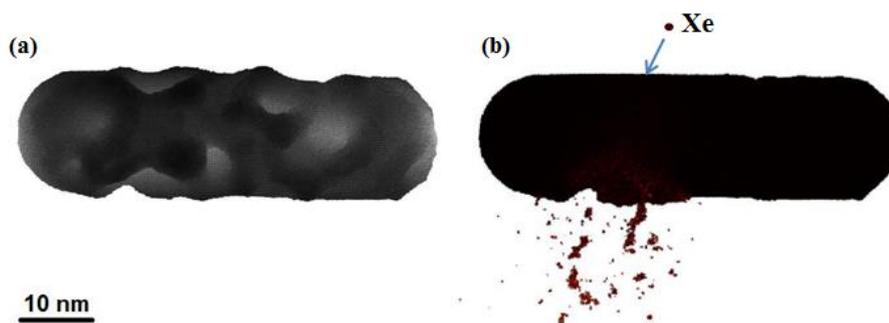


Figure 2.13: Résultats des simulations de dynamique moléculaire de l'irradiation des ions de Xe à 80 keV sur un nanofil d'or : (a) forme finale du nanofil après l'émission de 32 ions ; (b) photo instantanée à 25 picoseconde montrant le cratère formé et les nanoclusters éjectés sous l'impact d'un seul ion incident. La taille des clusters est plus petite que trois atomes [Ili-2014].

Dans notre cas, un effet de pointe thermique comparable à celui décrit par Greaves et Ilinov [Gre-2013, Ili-2014] pourrait également être responsable du taux amplifié de pulvérisation associée à une éjection explosive de matière fondue localement. Rappelons cependant que ce phénomène n'est observable que sous effet synergique des deux faisceaux d'ions et d'électrons. Il faut donc discuter de l'influence du faisceau d'électrons.

Généralement, l'effet de pointe thermique peut contribuer à la pulvérisation si la densité d'énergie déposée par atome dans le volume de la cascade de collision excède l'énergie de liaison [Sig-2013]. La pointe thermique provoque ensuite une hausse importante de la température entraînant l'évaporation thermique en surface. La contribution de l'effet de pointe à la pulvérisation dépend aussi de la durée de fusion de la pointe thermique. Cette durée dépend de la hausse de température locale et du flux de transfert d'énergie (diffusion thermique) dans le matériau. Dans le cas présent, l'irradiation électronique pourrait apporter une quantité supplémentaire d'énergie par perte d'énergie électronique (excitation ou ionisation), ce qui aurait pour conséquence d'augmenter localement la température et par conséquence d'autoriser l'effet de pointe thermique. D'autre part, il est largement admis qu'une réduction de taille s'accompagne d'une réduction significative de la conductivité thermique par rapport au matériau massif, due à la dispersion des phonons en particulier sur les surfaces. Cette réduction de conductivité thermique dans les nanofils est largement documentée [Min-2003, Dre-2007]. Elle pourrait entraîner une augmentation de la durée de la pointe thermique et par là même augmenter la probabilité d'éjection de clusters.

Les premiers résultats présentés mettent en évidence un probable artefact lors des observations in-situ dynamiques dont il faut avoir conscience pour d'autres observations MET in-situ. En particulier, l'équipe HETERNA est fortement impliquée dans le projet NANOMAX qui a pour but de visualiser in-situ la croissance de nanofils par MBE ou CVD. Les croissances peuvent également être perturbées par l'apport énergétique du faisceau

d'électrons lors des observations. Cette expérience d'irradiation in-situ nécessite de plus amples investigations pour comprendre précisément l'origine de la forte pulvérisation. Ces résultats seront utiles pour les futures expériences dans NANOMAX.

II.3.5.3. Implantation hors situ à forte fluence

Pour éviter les effets de synergie de faisceaux décrits précédemment, les implantations suivantes ont été effectuées in-situ en séquentiel dans JANNUS puis en hors situ dans un autre équipement. Attendu que les nanofils ont un diamètre initial de 30 nm et la pulvérisation peut pour des fluences plus fortes entrainer une forte diminution de diamètre, nous avons réduit l'énergie incidente des ions Mn à 17 keV pour avoir un parcours projeté de 14 nm. Les implantations in-situ séquentielles ont débuté avec un flux de $7 \times 10^{10} \text{ Mn.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ augmenté progressivement jusqu'à $2 \times 10^{11} \text{ Mn.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Jusqu'à une fluence totale cumulée de $3 \times 10^{15} \text{ Mn.cm}^{-2}$ (soit 3,5 at.% calculé par SRIM au max du Rp), les nanofils irradiés semblent rester intacts (figure 2.14) ; pas d'amorphisation, pas de pulvérisation évidente. Ainsi, en supprimant les effets synergiques d'irradiation d'ions et d'électrons, l'éjection de clusters d'atomes est supprimée. Aucune précipitation de Mn n'est mise en évidence sur les clichés de diffraction (pas de réflexion supplémentaire) ou sur les images en champ sombre.

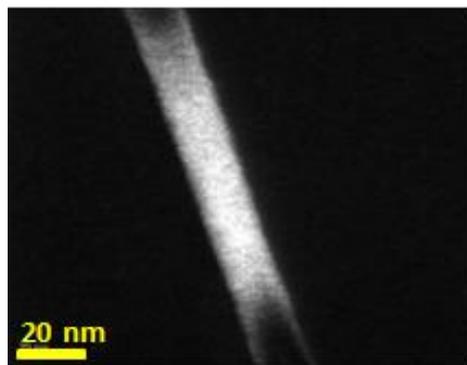


Figure 2.14 : Cliché MET en champ sombre d'un nanofil de Ge après implantation d'ions de Mn à 17 keV avec une fluence de $3 \times 10^{15} \text{ Mn.cm}^{-2}$. Le contraste observé (noir-blanc) est un contraste de diffraction montrant que le nanofil reste cristallin. Il n'y a pas d'amorphisation globale.

Avec le dispositif in-situ JANNUS, le flux d'ions Mn est limité à 2×10^{11} Mn.cm⁻². s⁻¹ et la fluence maximale que nous avons pu atteindre en un temps raisonnable était de 3×10^{15} Mn.cm⁻². Au-delà, nous avons effectué des implantations hors situ. Dans ce cas, les deux énergies 17 et 30 keV ont été testées avec un flux de 10^{12} Mn.cm⁻². s⁻¹. Deux fluences ont été effectuées 3×10^{15} et 1×10^{16} Mn.cm⁻² correspondant respectivement à des concentrations maximales calculées par SRIM de 3,4 et 11,3 at.%. Bien évidemment ces calculs ne tiennent pas compte de la géométrie cylindrique de l'objet ni de la perte de matière lors de l'irradiation. Les observations ont été menées a posteriori dans un microscope électronique à transmission en mode balayage (de l'anglais « scanning transmission electron microscopy » STEM) sur le microscope FEI THEMIS avec une correction des aberrations de sonde permettant une résolution de 1 Å à 200 kV. Ce microscope est par ailleurs équipé d'un détecteur EDX de dernière génération (chemistem super-X system) utilisé pour l'analyse chimique.

Les figures 2.15 (a et b) montrent des images de STEM-HAADF (de l'anglais « high-angle annular dark-field ») des nanofils après implantation à 17 keV. A une fluence de 3×10^{15} Mn.cm⁻², les nanofils sont intègres et ne présentent pas de pulvérisation flagrante (figure 2.15(a)). Contrairement à ce que nous attendions, le flux ne semble donc pas être un paramètre déterminant pour la pulvérisation des nanofils. En revanche, l'augmentation de la fluence jusqu'à 1×10^{16} Mn.cm⁻² met bien en évidence la perte de matière des nanofils (figure 2.15(b)).

On note cependant qu'à la plus forte fluence, les nanofils restent cristallins. Aucune amorphisation n'a été mise en évidence. Il semble donc que les surfaces libres des nanofils permettent de limiter l'amorphisation. Rappelons que des nanofils enrésinés implantés à 250 keV étaient complètement amorphes dans la zone d'implantation. Une étude en fonction du nombre de déplacements par atome cible (le nombre dpa est le nombre de fois qu'un atome est déplacé pour une fluence donnée; il permet de quantifier l'endommagement subi par le

matériau) est à mener pour investiguer les seuils d'amorphisation et le phénomène de restructuration dynamique dans les nanofils.

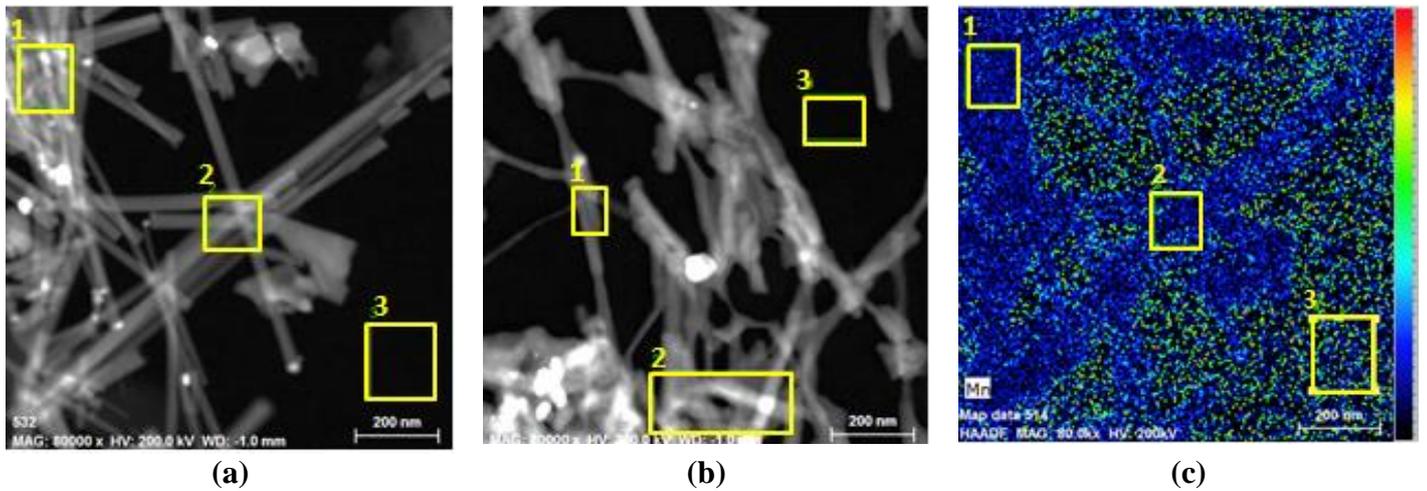


Figure 2.15: (a,b) Images STEM-HAADF des nanofils de Ge implantés. Les implantations d'ions de 17 keV ont été réalisées ex-situ sur des nanofils dispersés sur une membrane de Si_3N_4 avec un flux de $1 \times 10^{12} \text{ Mn.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ avec des fluences de (a) $3 \times 10^{15} \text{ Mn.cm}^{-2}$ et (b) $1 \times 10^{16} \text{ Mn.cm}^{-2}$. (c) Cartographie chimique en pourcentage atomique de Mn relative à l'image (a). A noter que la concentration semble plus élevée entre les nanofils car il y a moins de matière (c'est-à-dire uniquement la membrane). Cette image montre que la concentration est homogène dans les nanofils, pas de précipitation mise en évidence. La barre d'échelle est de 200 nm. L'échelle de concentration atomique de Mn en fausse couleur s'étend de 0 % (en noir) à 9,3 % (en rouge). La Barre d'échelle est de 200 nm.

Des analyses EDX ont été menées pour quantifier le Mn implanté. Pour une fluence de $3 \times 10^{15} \text{ Mn.cm}^{-2}$, la concentration de Mn dans les zones 1, 2 et 3 de la figure 2.15 (a) est respectivement de 0,94, 1,08 et 2,62 at.%. Pour une fluence de $1 \times 10^{16} \text{ Mn.cm}^{-2}$, la concentration de Mn dans les zones 1, 2 et 3 de la figure 2.15 (b)) est respectivement 1,02, 0,61 et 2,14 at.%.

L'implantation étant homogène sur toute la surface de la grille MET, les atomes de Mn s'implantent à la fois dans les nanofils et dans la membrane de Si_3N_4 d'épaisseur 50 nm. De plus, la pulvérisation décrite précédemment éjecte des atomes cibles mais également des atomes de Mn implantés, ce qui modifie la distribution en profondeur des atomes Mn

implantés. Cette configuration ne permet donc pas de mesurer précisément les concentrations des atomes de Mn implantés dans les nanofils de Ge et encore moins d'avoir un profil de distribution. En particulier les données pour la fluence maximale de 1×10^{16} Mn.cm⁻² sont données à titre indicatif mais ne sont pas exploitables pour donner une information quantitative dans les nanofils. Les mesures permettent cependant une comparaison qualitative entre les nanofils et la membrane. Pour la fluence de 3×10^{15} Mn.cm⁻² (figure 2.15 (a et c)), on peut supposer que les atomes sont stoppés dans les nanofils faisant face au faisceau. La zone de mesure 2, étant presque entièrement couverte par des nanofils, on peut supposer que la concentration mesurée est représentative de la concentration implantée dans les nanofils. La mesure donne une concentration proche de 1 at.% de Mn parmi Si, N et Ge, ce qui donne une estimation grossière dans les nanofils de Ge de 2,5 at.% (Ge_{0,975}Mn_{0,025}). Or, d'après Kazakova et al. [Kaz-2005] des propriétés de ferromagnétisme sont attendues à température ambiante à partir d'une concentration de 1,5 at.% en l'absence de précipités magnétiques. Leur étude suggérait que le diamètre des nanofils (environ 35 nm) permettait de réduire la probabilité de précipitation. Dans notre cas aucune précipitation n'a pu être mise en évidence par STEM, diffraction ou cartographie chimique (figure 2.15(c)). Ainsi, le processus hors-équilibre d'implantation pourrait permettre d'éviter la formation de précipités magnétiques dans les nanofils de diamètre inférieur à 30 nm. Cependant, il faut s'interroger sur la taille minimale des clusters magnétiques qui pourraient perturber les propriétés ferromagnétiques, autrement dit: est-ce qu'un cluster de quelques atomes non détecté par nos techniques d'observations peut être préjudiciable pour les propriétés magnétiques? Ces observations sont néanmoins encourageantes pour démontrer le potentiel de l'implantation pour le dopage Mn de nanofils Ge pour la synthèse de DMS. Cependant, il faut encore étudier l'influence d'un recuit après implantation qui peut entraîner une précipitation en surface.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution des nanofils de germanium suite à des implantations d'ions de manganèse a été observée. Le rendement de la pulvérisation est largement affecté par l'irradiation électronique lors d'observations in-situ. Pour des applications spintroniques, ces expériences révèlent des informations importantes sur le comportement de Mn dans les nanofils de Ge. A cette échelle nanométrique, il n'y a pas eu de formation d'alliages magnétiques. L'implantation dans les nanofils pourrait donc être utilisée pour doper des nanofils de Ge synthétisés par le mécanisme VLS sans la production d'alliages Ge-Mn. Ces études n'ont pas été menées jusqu'à leur terme par manque de moyen financier sur ce projet.

Références bibliographiques

- [Bor(a)-2011] C. Borschel, M.E. Messing, M.T. Borgstrom, W. Paschoal, J. Wallentin, S. Kumar, K. Mergenthaler, K. Deppert, C. M. Canali, H. Pettersson, L. Samuelson, et C. Ronning, “A New Route toward Semiconductor Nanospintronics: Highly Mn-Doped GaAs Nanowires Realized by Ion-Implantation under Dynamic Annealing Conditions”, *Nano Letters* 11, 3935–3940, 2011.
- [Bor(b)-2011] C. Borschel, S. Spindler, D. Lerosé, A. Bochmann, S.H Christiansen, S.Nietzsche, M.Oertel, et C. Ronning, “Permanent bending and alignment of ZnO Nanowires”, *Nanotechnology* 22, 185307 (9) , 2011.
- [Bor(c)-2011] C. Borschel, C. Ronning, “Ion beam irradiation of nanostructures – A 3D Monte Carlo simulation code”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269, 2133–2138, 2011.
- [Bou-2011] R. Boukhicha, “Croissance et caractérisation des nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide”, thèse, Université Paris sud-11, 2011.
- [Cav-2012] M. Cavellier, “Etude des effets de l’implantation ionique d’azote sur les propriétés du manganésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux”, thèse, INSA de Rennes, 2012.
- [Cha-2007] N. Chauvin, S. Henry, H. Flocard, F. Fortuna, O. Kaitasov, P. Pariset, S. Pellegrino, M.O. Ruault, Y. Serruys, P. Trocelier, “Optics calculations and beam line design for the JANNuS facility in Orsay”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 261, 34–39, 2007.
- [Cho-2002] S. Cho, S. Choi, S. Cheol Hong, Y. Kim, J.B. Ketterson, B-Jun Kim, Y. C. Kim, et J-Hyun Jung, “Ferromagnetism in Mn-doped Ge”, *Physical Review B* 66, 033303, 2002.
- [Col-2008] A. Colli, A. Fasoli, C. Ronning, S. Pisana, S. Piscanec, et A.C. Ferrari, “Ion Beam Doping of Silicon Nanowires”, *NanoLetters* 8, 2188-2193, 2008.
- [Dev-2007] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, J. Cibert, “Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on Ge (001)”, *Physical Review* 76, 1-10, 2007.
- [Dha-2003] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, L. C. Chen, C. W. Hsu, H. M. Lin, et C. C. Chen, “Enhanced dynamic annealing in Ga ion-implanted GaN nanowires”, *Applied Physics Letters* 82, 451-453,

2003.

- [Die-2000] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, “Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors”, *Science* 287, 1019-1022, 2000.
- [Dre-2007] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, et P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials”, *Advanced Materials* 19, 1043–1053, 2007.
- [Ert-2005] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan, et T.D. Sands, “Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures”, *Journal of Applied Physics* 97, 114325 (10), 2005.
- [Fer-2006] M.V. Fernandez-Serra, Ch. Adessi, et X. Blase, “Surface Segregation and Backscattering in Doped Silicon Nanowires”, *Physical review Letters* 96, 166805 (4), 2006.
- [Fuk-2012] N. Fukata, R. Takiguchi, S. Ishida, S. Yokono, S. Hishita, et K. Murakami, “Recrystallization and Reactivation of Dopant Atoms in Ion-Implanted Silicon Nanowires”, *ACS Nano* 6, 3278-3283, 2012.
- [Fuk-2014] N. Fukata, “Doping and characterization of impurity atoms in Si and Ge nanowires”, *Phys. Status Solidi C* 11, 320–330, 2014.
- [Geb-2008] S. Geburt, D. Stichtenoth, S. Muller, W. Dewald, C. Ronning, J. Wang, Y. Jiao, Y.Y.Rao, S.K. Hark, et Q. Li, “Rare Earth Doped Zinc Oxide Nanowires”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 244-251, 2008.
- [Gre-2013] G. Greaves, J. A. Hinks, P. Busby, N. J. Mellors, A. Ilinov, A. Kuronen, K. Nordlund, et S. E. Donnelly, “Enhanced Sputtering Yields from Single-Ion Impacts on Gold Nanorods”, *Physical Review Letters* 111, 065504 (5), 2013.
- [Gro(a)-2008] V. Grossi, P. Parisse, M. Passacantando, S. Santucci, G. Impellizzeri, A. Irrera, et L. Ottaviano, “Surface chemistry study of Mn-doped germanium nanowires”, *Applied Surface Science* 254, 8093–8097, 2008.
- [Gro(b)-2008] V. Grossi, F. Bussolotti, M. Passacantando, S. Santucci, et L. Ottaviano, “Mn doping of germanium nanowires by vapour–liquid–solid deposition”, *Superlattices and Microstructures* 44, 489–495, 2008.
- [Han-2006] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, et R. M. Tromp, “The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires”, *Nature* 440, 69-71, 2006.

- [Hem-2011] E. R. Hemesath, J. L. Lensch-Falk, et L. J. Lauhon, “Texture analysis of manganese-germanide nanowire heterostructures by high resolution electron microscopy and diffraction”, *Journal of Materials Research* 26, 2299, 2011.
- [Hof-2009] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, Th. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, et S. H. Christiansen, “Axial p-n Junctions Realized in Silicon Nanowires by Ion Implantation”, *Nano Letters* 9, 1341-1344, 2009.
- [Hoi-2011] S. Hoilijoki, E. Holmstrom, et K. Nordlund, “Enhancement of irradiation-induced defect production in Si nanowires”, *Journal of Applied Physics* 110, 043540 (5), 2011.
- [Ili-2014] A. Ilinov, A. Kuronen, K. Nordlund, G. Greaves, J.A. Hinks, P. Busby, N.J. Mellors, et S.E. Donnelly, “Sputtering yields exceeding 1000 by 80 keV Xe irradiation of Au nanorods”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 341,17-21, 2014.
- [Jam-2006] M. Jamet, M.,A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, “High-Curie temperature ferromagnetism in self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns”, *Nature Materials* 5, 653-659, 2006.
- [Jian-2006] W.B. Jian, Z. Y .Wu, R.T. Huang, F.R. Chen, J.J. Kai, C.Y.Wu, S.J. Chiang, M.D. Lan, J.J. Lin, “Direct observation of structure effect on ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanowires”, *Physics Review B* 73, 233308 (4), 2006.
- [Joh(a)-2015] A. Johannes, H. Holland-Moritz, et C. Ronning, “Ion beam irradiation of nanostructures: sputtering, dopant incorporation, and dynamic annealing”, *Semiconductor Science and Technology* 30, 033001, 13, 2015.
- [Joh(b)-2015] A. Johannes, S. Noack, W. Paschoal, S. Kumar, D. Jacobsson, H. Pettersson, L. Samuelson, K A. Dick, G. Martinez-Criado, M. Burghammer et C. Ronning; “Enhanced sputtering and incorporation of Mn in implanted GaAs and ZnO nanowires”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 48, 07950, 2015.
- [Kan-2009] P. Das Kanungo, R. Kogler, K–N. Duc, N. Zakharov, P. Werner, et U. Gosele, “Ex situ n and p doping of vertical epitaxial short silicon nanowires by ion implantation”, *Nanotechnology* 20, 165706 (7), 2009.
- [Kaz-2005] O. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, S.O. Demokritov, “Room-temperature ferromagnetism in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanowires”, *Physical Review B* 72, 094415 (6), 2005.

- [Lan-2014] A. Lanterne, “Etude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en Si”, thèse, Université de Grenoble, 2014.
- [Mul-2009] S. Muller, M. Zhou, Q. Li, et C. Ronning, “Intra-shell luminescence of transition-metal-implanted zinc oxide nanowires”, *Nanotechnology* 20, 135704 (8), 2009.
- [Nah-2008] J. Nah, K. Varahramyan, E.-S. Liu, S. K. Banerjee, et E. Tutuc, “Doping of Ge-Si_x Ge_{1-x} core-shell nanowires using low energy ion implantation”, *Applied Physics Letters* 93, 203108 (3), 2008.
- [Ora-2004] F. D’Orazio, F. Lucari, N. Pinto, L. Morresi, R. Murri, “Toward room temperature ferromagnetism of Ge:Mn systems”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276, 2006–2007, 2004.
- [Par-2002] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B. T. Jonker, “A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}”, *Science* 295, 651-654, 2002.
- [Pas-2012] W. Paschoal, S. Kumar, C. Borschel, P. Wu, C.M. Canali, C. Ronning, L. Samuelson, et H. Pettersson, “Hopping Conduction in Mn Ion-Implanted GaAs Nanowires”, *NanoLetters* 12, 4838-4842, 2012.
- [Pec-2011] E.F. Pecora, A. Irrera, S. Boninelli, L. Romano, C. Spinella, et F. Priolo, “Nanoscale amorphization, bending and recrystallization in silicon Nanowires”, *Applied Physics A* 102-1, 13-19, 2009.
- [Pee-2006] H. Peelaers, B. Partoens, et F.M. Peeters, “Formation and Segregation Energies of B and P Doped and BP Codoped Silicon Nanowires”, *Nano Letters* 6, 2781-2784, 2006.
- [Por-2012] A. Portavoce, O. Abbes, Y. Rudzevich, L. Chow, V. Le Than et C. Girardeaux, “Manganese diffusion in monocrystalline germanium”, *Scripta Materialia* 67, 269–272, 2012.
- [Ren-2014] C. Renard, L. Vincent, C. Gardès, R. Boukhicha, E. Oliviero, G. Patriarce, F. Fossard, S. Hajjar, J. L. Bubendorff, C. Pirri, et D. Bouchier, “Investigation on Mn doping of Ge nanowires for spintronics”, *Physica Status Solidi C* 11, 315–319, 2014.
- [Rom-2009] L. Romano, N.G. Rudawski, M.R. Holzworth, K.S. Jones, S. G. Choi, et S. T. Picraux, “Nanoscale manipulation of Ge nanowires by ion irradiation”,

- Journal of Applied Physics 106, 114316 (6), 2009.
- [Ron-2010] C. Ronning, C. Borschel, S. Geburt, R. Niepelt, “Ion beam doping of semiconductor nanowires”, *Materials Science and Engineering R* 70, 30-43, 2010.
- [Shu-2008] M. Shuai, L. Liao, H.B. Lu, L. Zhang, J.C. Li, et D.J. Fu, “Room-temperature ferromagnetism in Cu⁺ implanted ZnO nanowires”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 135010 (5), 2008.
- [Sig-2013] P. Sigmund *Element of sputtering theory* Chap. 1 in *Nanofabrication by ion-beam sputtering*, CRC press, Taylor 2013.
- [Sti-2008] D. Stichtenoth, K. Wegener, C. Gutsche, I. Regolin, F. J. Tegude, W. Prost, M. Seibt, et C. Ronning, “P-type doping of GaAs nanowires”, *Applied Physics Letters* 92, 163107 (3), 2008.
- [Str-2003] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, “Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors”, *Physical Review B* 68, 155203 (9), 2009.
- [Tak-2002] H. Takizawa, T. Yamashita, K. Uheda et T. Endo, “High-pressure synthesis of ferromagnetic Mn₃Ge with the Cu₃Au-type structure”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 11147–11150, 2002.
- [Wu-2006] Z.Y. Wu, F.R. Chen, J.J. Kai, W.B. Jian, et J.J. Lin, “Fabrication, characterization and studies of annealing effects on ferromagnetism in Zn_{1-x}Co_xO nanowires”, *Nanotechnology* 17, 5511–5518, 2006.
- [Wu-2007] H. W. Wu, C. J. Tsai, et L. J. Chen, “Room temperature ferromagnetism in Mn⁺ implanted Si nanowires”, *Applied Physics Letters* 90, 043121, 2007.
- [Zen-2003] C. Zeng, S.C. Erwin, L.C. Feldman, A.P. Li, R. Jin, R.Y. Song, J.R. Thompson, H.H. Weitering, “Epitaxial ferromagnetic Mn₅Ge₃ on Ge (111)”, *Applied Physics Letters* 83, 5002, 2003.
- [Zen-2012] Y. J. Zeng, L. M. C. Pereira, M. Menghini, K. Temst, A. Vantomme, J.-P. Locquet, et C. Van Haesendonck, “Tuning Quantum Corrections and Magnetoresistance in ZnO Nanowires by Ion Implantation”, *Nano Letters* 12, 666-672, 2012.
- [Zie-2010] J.F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, “SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1818–1823, 2010.

Chapitre III : Développement du procédé SOD pour le dopage des nanofils

Introduction	103
III.1. Dopage ex-situ par Spin-On-Doping (SOD)	103
III.1.1. Description du procédé de dopage par SOD	103
III.1.2. Avantages et inconvénients du procédé de dopage par SOD	104
III.1.3. Mise en œuvre du SOD dans le cas des nanofils	105
III.1.3.1. Gravure par procédé Bosch	109
III.1.3.2. Procédé Spin-On-Doping appliqué au dopage de nos nanofils Si et Ge.....	110
III.2. Mise en évidence de la transformation de phase dans les nanofils	112
III.2.1. Analyse de la structure des nanofils traités par SOD	112
III.2.2. Description de la transformation de phase dans les nanofils	115
III.2.3. Influence des paramètres de recuit sur la transformation de phase	118
III.2.3.1. Effet de recuit de la HSQ	119
III.2.3.2. Influence de la température de recuit sur la structure des nanofils	121
III.2.4. Utilisation potentielle des hétérostructures 3C/2H	124
Conclusion	127
Références bibliographiques	128

Introduction

La deuxième technique de dopage ex-situ que nous avons explorée est le Spin-On-Doping (SOD), qui consiste à incorporer des impuretés dopantes par diffusion à haute température depuis une résine étalée par centrifugation. Le dopage par SOD est une technique de dopage adaptée à l'industrie des semiconducteurs.

Bien que la technique de dopage par SOD soit considérée comme une technique non destructive, c'est-à-dire n'engendrant aucune modification morphologique ou structurale du matériau à doper, nous allons montrer dans ce chapitre que cela n'est plus le cas pour les nanofils IV.

III.1. Dopage ex-situ par Spin-On-Doping (SOD)

III.1.1. Description du procédé de dopage par SOD

Le dopage par Spin-On-Doping (SOD) est l'une des méthodes permettant le dopage des semiconducteurs. Le principe de fonctionnement de cette technique de dopage repose sur la diffusion des impuretés à haute température à partir d'une résine (polymère) de type HSQ (Hydrogen silsesquioxane) dans laquelle des impuretés dopantes sont incorporées. Le recuit de la résine dopante permet sa transformation en silice et la diffusion de dopants dans le matériau. Le niveau de dopage résultant dépend essentiellement de la concentration de dopants dans la résine, de la température de recuit, du temps de diffusion et de la solubilité des dopants dans le matériau à doper. Ce type de dopage peut être réalisé soit par contact en déposant la résine directement sur le semiconducteur, soit par proximité en plaçant la source dopante, qui est généralement un substrat enrésiné par la SOD, à proximité du matériau à doper. Ainsi les dopants peuvent s'évaporer depuis la source et se redéposer pour diffuser à haute température dans le matériau semiconducteur. Pour les deux modes du dopage par SOD, la diffusion de dopants exige donc une température de recuit élevée.

III.1.2. Avantages et inconvénients du procédé de dopage par SOD

Le dopage par Spin-On-Doping est largement utilisé dans le domaine des semiconducteurs pour plusieurs applications comme l'électronique [Jam-2011], le photovoltaïque [Pos-2007, Liu-2010], l'optoélectronique [Liu-2012, Sor-2012] et la thermoélectricité [Xu-2014]. Ce genre de dopage est facile à mettre en œuvre et il est de très faible coût. Il permet le contrôle précis de la concentration de dopage en variant la température et le temps de diffusion. Il permet également d'obtenir des profondeurs de dopage inférieures au micromètre [Zag-1994]. Par exemple, des simulations théoriques ont montré qu'après un recuit à 900°C pendant 10 min dans un four tubulaire, la profondeur de pénétration des atomes de bore et de phosphore dans le Si est de l'ordre de 50 nm et de 80 nm respectivement [Has-2012]. De plus, le dopage par SOD est une technique de dopage mécaniquement non invasive sur les films minces, contrairement à l'implantation ionique, ce qui réduit la production de défauts structuraux. Ces défauts peuvent être des pièges et conduire ainsi à une réduction des performances électriques. Dans ce contexte, mentionnons par exemple les travaux de Jamil et al. [Jam-2011] qui ont remarqué que le dopage par SOD du canal de Ge dans un MOSFET conduit à une amélioration de la mobilité ($\mu_{\text{SOD}}/\mu_{\text{implantation}} = 1,15$) et une diminution du facteur d'idéalité ($n_{\text{SOD}}/n_{\text{implantation}} = 0,68$) par rapport au dopage par implantation ionique.

Néanmoins, le SOD est une technique à l'équilibre thermodynamique qui va donc être limitée par la solubilité des dopants. De plus, le gradient de diffusion est difficile à contrôler, ce qui pose un problème pour la formation des jonctions abruptes p-n par exemple. Un autre inconvénient du dopage par SOD est le retrait difficile des résidus de résine en raison de la formation de couches riches en impuretés subsistant à la surface du substrat, par exemple des siliciures de bore dans le cas de SOD bore ou des siliciures de phosphore dans le cas du dopage SOD phosphore [Pig-1979]. Ces couches peuvent être des sources dopantes additionnelles et elles ne sont pas attaquables par l'acide fluorhydrique (HF), contrairement à

la résine dopante. Ces couches résiduelles sont détectées sur la surface du substrat de Si qui reste hydrophile malgré le traitement par HF. Généralement, l'attaque de ces couches se fait par la présence d'oxygène pendant le recuit. Le recuit sous oxygène entraîne, d'une part, la conversion de ces couches en oxyde de bore (dans le cas du dopage SOD bore) ou oxyde de phosphore (dans le cas du dopage SOD phosphore) qui est attaquant par l'HF, et d'autre part, une sous-gravure des couches résiduelles due à une légère oxydation du substrat de Si. L'incorporation des dopants par SOD peut également provoquer l'incorporation de contaminations organiques dans le silicium si les solvants organiques de la résine adhérant à la surface de Si, ne sont pas totalement évaporés [Gan-2003]. Ce cas a généralement lieu lors de l'évaporation des solvants pour des températures inférieures à 120°C. Les résidus organiques se décomposent en carbone qui diffuse dans le matériau durant le recuit à forte température. Par conséquent, le courant de fuite augmente car le carbone crée des défauts dans le Si. Afin de réduire la concentration des contaminants organiques, Liu et al. [Liu-2010] ont effectué un recuit thermique sous oxygène à une température de 550°C avant la diffusion de dopants dans le matériau semiconducteur. Le dopage par SOD peut également entraîner l'apparition de bulles et le craquage de films d'épaisseur supérieure à 600 nm [Gan-2003]. Ce phénomène a été étudié dans ce travail.

Bien que le dopage par SOD possède des inconvénients, comme toute technique de dopage, le dopage des nanofils par cette technique peut être avantageux grâce à leur rapport surface / volume élevé qui permet a priori une diffusion plus efficace dans les nanofils que dans le massif.

III.1.3. Mise en œuvre du SOD dans le cas des nanofils

La thématique de dopage ex-situ des nanofils par SOD est à peine abordée dans la littérature. Citons par exemple, l'équipe de Bocheux et al. [Boc-2014] qui a pu obtenir des nanofils de ZnO dopés de type p en utilisant cette méthode de dopage. En effet, le ZnO est naturellement

de type n et ainsi la production des matériaux de ZnO de type p est un challenge à cause des effets de compensation du dopage et de la faible solubilité des dopants de type p [Par-2002]. Bocheux et al. [Boc-2014] ont utilisé une résine SOD dopée par le phosphore connue sous le nom « Accuspin P8545 » de la compagnie Honeywell. Leur procédé de dopage consiste à déposer la résine dopante SOD directement sur les nanofils par centrifugation (figure 3.1 (a)) suivi par un chauffage sur une plaque chauffante à 150°C pendant 20 min pour évaporer les solvants de la résine. Ensuite, la diffusion des atomes de phosphore dans les nanofils a été réalisée par un recuit à 750°C pendant 4 h sous azote (figure 3.1 (b)). Enfin, la résine SOD a été retirée par une gravure ionique réactive en utilisant le CHF_3 (figure 3.1 (c)). Pour vérifier le type de dopage, cette équipe a réalisé des mesures de photoluminescence révélant l'émission de paires donneurs-accepteurs (DAP) autour de 2,9 eV accompagnée par l'émission d'un exciton lié à un accepteur (A^0X) à 3,344 eV, donnant ainsi confirmation d'un dopage de type p des nanofils ZnO. Ils ont démontré ainsi que le SOD peut être une technique simple pour contourner le verrou lié au dopage de type p des nanofils de ZnO.

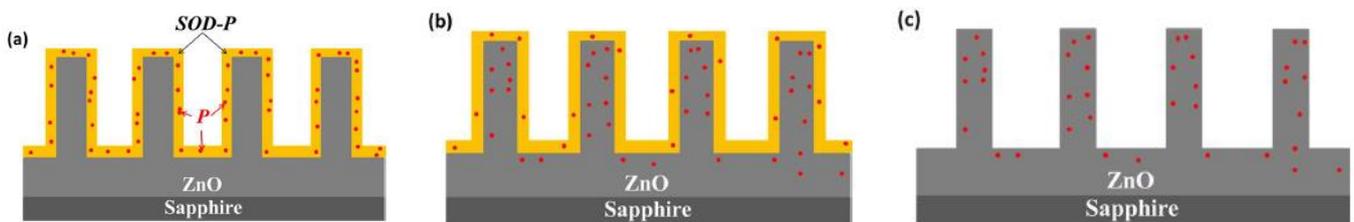


Figure 3.1 : Représentation schématique du procédé de dopage par SOD en appliquant directement la résine dopante sur des nanofils ZnO mise en œuvre par Bocheux et al. [Boc-2014].

Concernant les nanofils semiconducteurs IV, leur dopage ex-situ par SOD a été développé suite aux travaux d'Ingole et al. [Ing-2008]. Cette équipe a dopé des nanofils de Si obtenus par croissance VLS et présentant un diamètre de 120-180 nm en appliquant une résine SOD de type p commercialisé par Emulsitone Co connue sous le nom « Borofilm 100 » avec une concentration de bore de l'ordre de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La stratégie adoptée par cette équipe consiste

à faire diffuser les dopants dans les nanofils par proximité avec une source de résine dopante et non par contact avec celle-ci (figure 1.19). Cette configuration dite de proximité est donc équivalente à la diffusion thermique dans un milieu dopant.

Dans notre étude nous ne nous placerons que dans la configuration de contact telle qu'utilisée par Bocheux et al. [Boc-2014]. Cette méthode a été adoptée par Sadhu et al. [Sad-2014] afin de doper des nanofils de Si élaborés par la technique de la gravure chimique assistée par un métal (MACE) sur un substrat de Si faiblement dopé. En effet, la méthode de synthèse par MACE ne permet pas d'avoir des nanofils dopés cristallins à cause de la forte nucléation des particules métalliques sur un substrat fortement dopé [Qu-2009]. Les résines SOD utilisées dans l'étude de Sadhu et al. [Sad-2014] sont connus sous le nom « Borofilm » et « Phosphorofilm » de la compagnie Filmtronics pour un dopage respectivement en bore (type p) et en phosphore (type n). Leur procédé de dopage se déroule en deux étapes. D'abord, la résine SOD a été étalée sur les nanofils par centrifugation à 3000 rpm pendant 30 s suivi par un chauffage à 270°C pendant 10 min pour évaporer les solvants. Ensuite, la diffusion des dopants a été réalisée en recuisant à 950°C pendant 15 min. Puis, les résidus de la résine formés pendant le recuit ont été retirés par une gravure chimique BHF. Enfin, un recuit à 975°C pendant 10 min a été effectué pour améliorer l'homogénéité de la distribution des dopants. Des concentrations de dopants de l'ordre de 10^{17} - 10^{19} cm⁻³ pour les deux types de dopage ont été mesurées par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). L'incorporation des dopants ex-situ par SOD dans les nanofils de Si obtenus par MACE a été également appliquée par Xu et al. [Xu-2014]. Des résines SOD dopées bore et phosphore de la compagnie Futurrex ont été utilisées. Le dopage par SOD a été réalisé en déposant quelques gouttes de la résine SOD sur les fils attachés à leur substrat par centrifugation suivi par un chauffage à 200°C pendant 25 min pour évaporer les solvants. Pour le dopage de type p, la diffusion des dopants de bore a été lieu dans un four tubulaire à 900°C pendant 3 h. Pour le

dopage de type n, la diffusion des dopants de phosphore a été réalisée dans un four à recuit rapide à 1000°C pendant 1 min. Après le recuit, la résine dopante, transformée en silice, a été gravée par l'acide fluorhydrique tamponné (BHF) afin d'étudier les propriétés électriques et thermoélectriques des nanofils. Ces mesures ont indiqué que pour un réseau de nanofils de type p, la concentration de porteurs est de l'ordre de $2,87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ce qui est inférieure à la solubilité du bore dans le Si (de l'ordre de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 900°C¹) et pour un réseau des nanofils de Si de type n, la concentration de porteurs est de $1,39 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ également inférieure à la solubilité du phosphore dans le Si (de l'ordre de $4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 1000°C). Le dopage par SOD est donc utilisable pour la production des nanofils Si dopés qui ont été obtenus par la technique MACE en utilisant des substrats faiblement dopés.

Les travaux mentionnés ci-dessus ont démontré la faisabilité du dopage ex-situ de nanofils par Spin-On-Doping. En appliquant cette technique de dopage, notre ambition est d'incorporer des atomes de bore et de phosphore dans des nanofils de Si et de Ge synthétisés par le mécanisme VLS (vapeur-liquide-solide) ou par gravure « top-down » par RIE et de vérifier l'activation électrique de dopants. Dans un premier temps, nous avons fait le choix de travailler sur des nanofils obtenus par gravure « top-down » dans un substrat de dopage connu. Ce choix est motivé par une volonté de simplification des dispositifs à caractériser par mesures électriques. L'utilisation de nanofils gravés permet d'éviter la différence de dopage entre le nanofil et le substrat. Elle assure également l'absence de contaminations potentielles dues aux catalyseurs d'or utilisés pour le mécanisme VLS qui pourraient influencer les propriétés de transport. Enfin le dopage des nanofils (identique à celui du substrat gravé) est connu avant dopage SOD. Avant de décrire notre procédé de dopage par SOD, nous présenterons donc brièvement la technique de la gravure par procédé Bosch utilisée dans notre étude pour obtenir des nanofils par l'approche « top-down ». Nous ne présenterons que des

¹ <http://www.jhaj.net/jasjeet/tcad/Learn2/12j.htm>

nanofils orientés $\langle 111 \rangle$.

III.1.3.1. Gravure par procédé Bosch

La gravure par procédé Bosch est un procédé de gravure ionique réactive fortement anisotrope (en Anglais, « Deep Reactive Ion Etching, ou DRIE) développé dans un réacteur ICP (« Inductively Coupled Plasma ») de la société STPS (« Surface Technology Systems »). Le principe de ce procédé, généralement appliqué à la gravure de substrats pour la réalisation de tranchées est basé sur l'alternance entre la gravure et la passivation après avoir déposé un masque de résine sur le substrat. La gravure se réalise avec le gaz SF_6 pour graver de façon isotrope le silicium et l'étape de passivation s'effectue par un composé fluorocarboné (C_4F_6 , C_2F_6 ...). Le gaz de passivation permet le dépôt d'une couche de polymère épaisse sur les flancs mais mince sur le fond du motif. L'étape de gravure suivante élimine la couche de passivation au fond de motif et permet de graver plus profondément le Si non protégé par la couche de passivation. Le procédé est ainsi répété sur plusieurs cycles. Plus le nombre d'alternances gravure-passivation augmente, plus la gravure est profonde. L'utilisation des composés fluorocarbonés entraîne cependant la présence de résidus de polymère sur les parois de la structure finale. L'élimination de ces résidus, notamment pour étudier les propriétés électriques du dispositif, serait alors nécessaire.

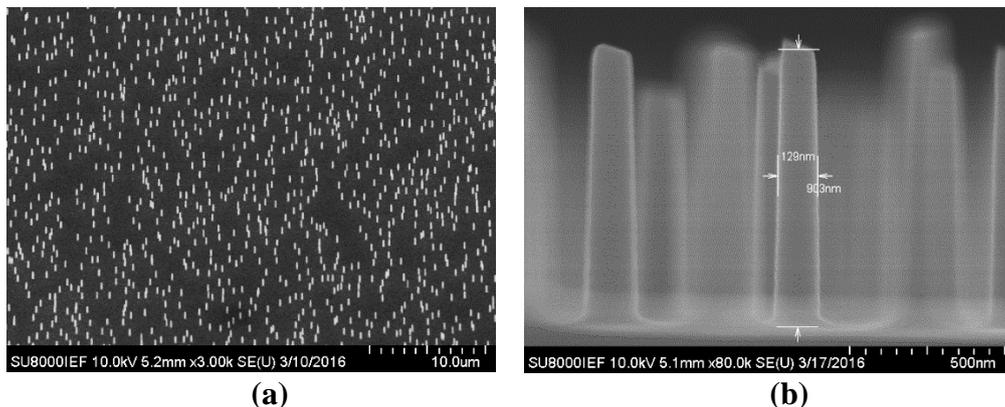


Figure 3.2: Images MEB des nanofils de Si obtenus par gravure DRIE en utilisant le procédé Bosch (a) vue de dessus, (b) vue en coupe transversale.

Un procédé similaire à ce procédé Bosch a été utilisé afin d'obtenir sans masque des nanofils gravés dans des substrats de Si (111) de type p et n. Les paramètres utilisés restent pour l'heure confidentiels. Ce procédé permet l'obtention des nanofils de Si de diamètre moyen de 150 nm et d'une longueur moyenne de 1 μm (figure 3.2).

III.1.3.2. Procédé Spin-On-Doping appliqué au dopage de nos nanofils Si et Ge

Pour l'incorporation ex-situ de dopants dans les nanofils de Si et de Ge par Spin-On-Doping (SOD), nous avons utilisé des résines commercialisées par la compagnie Emulsitone Co et connues sous le nom « Borosilicafilm »² pour le dopage de type p en bore et « Phosphorosilicafilm »³ pour le dopage de type n en phosphore, présentant des concentrations en bore et en phosphore de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Elles sont caractérisées par leur faible viscosité et sont appliquées sur la surface du matériau par centrifugation. Ces résines peuvent être diluées dans l'éthanol, le méthanol ou l'isopropanol. Enfin, ces résines sont facilement retirées par une solution d'HF diluée après recuit. Dans la suite de mon manuscrit, les résines utilisés pour le dopage de type p et de type n sont désignées respectivement par SOD B et SOD P.

Avant de procéder au dopage, l'élimination des contaminants provenant de la synthèse des nanofils est primordiale. Pour ce faire, dans le cas où les nanofils sont élaborés par croissance VLS, nous avons retiré les gouttes d'or par une solution de KI:I₂ pendant 10 min pour les fils de Ge et par une solution d'eau régale pendant 20 s pour les nanofils de Si. Pour les nanofils obtenus par gravure Bosch, nous avons réalisé une gravure par plasma d'oxygène pendant 10 min suivi par une désoxydation par le BHF pendant 1 min. Suite au retrait des contaminations, nous avons déposé la résine SOD (bore ou phosphore) par centrifugation à une vitesse de 2000 tours/min, une accélération de 2000 tours/min/s pendant 60s (figure 3.3(a)). Ensuite, nous avons effectué un recuit sur une plaque chauffante à 200°C pendant 10 min pour

² <http://www.emulsitone.com/bsif1x10.html>

³ <http://www.emulsitone.com/psif.html>

évaporer le solvant de la résine dopante. Avec ces paramètres, l'épaisseur de la résine SOD obtenue est d'environ 500 nm (figure 3.4). Nous avons vérifié que la résine pénètre complètement dans l'espace libre entre les fils sans former de cavités. Enfin, nous procédons à une diffusion thermique des dopants dans les fils par recuit rapide (RTA pour Rapid thermal annealing) sous air pendant 10 min (figure 3.3(b)).

Pour observer la structure cristalline des nanofils après dopage, la résine SOD peut être éliminée par gravure chimique avec un traitement au BHF pour les nanofils de Si et par une solution HF:éthanol à 0,1% pour les fils de Ge (figure 3.3(c)). Le type de dopant et la température de recuit influencent la vitesse de gravure de la résine dopante. En fait, l'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution de la vitesse de gravure chimique. Et pour une température donnée, la vitesse de gravure de la SOD P est plus rapide que celle de la SOD B. A titre d'exemple, à 900°C pour les nanofils de Si, les vitesses de gravure de la SOD B et P par le BHF sont respectivement de l'ordre de 0,1 nm/s et 0,24 nm/s. Après gravure de la totalité de la résine SOD, les nanofils « dés-encapsulés » sont dispersés soit sur un substrat de Si qui comporte une couche de silice soit sur des membranes SiN d'observation MET afin d'étudier respectivement leurs propriétés électriques et structurales.

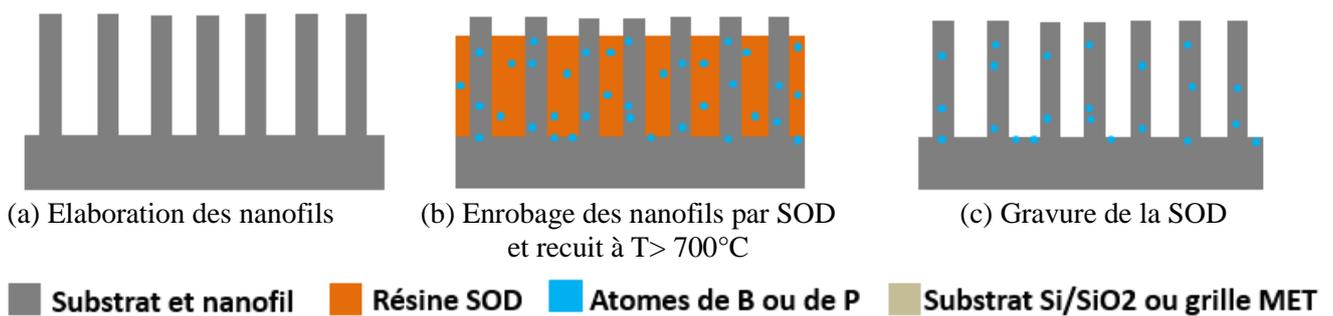


Figure 3.3: Présentation schématique du procédé de dopage de nanofils par SOD (a) synthèse des nanofils, retrait des contaminants de surface et désoxydation avec gravure chimique au BHF, (b) enduction de la résine et recuit thermique pour diffusion des dopants dans les nanofils et (c) retrait de la résine dopante par BHF pour des études structurales et électriques.

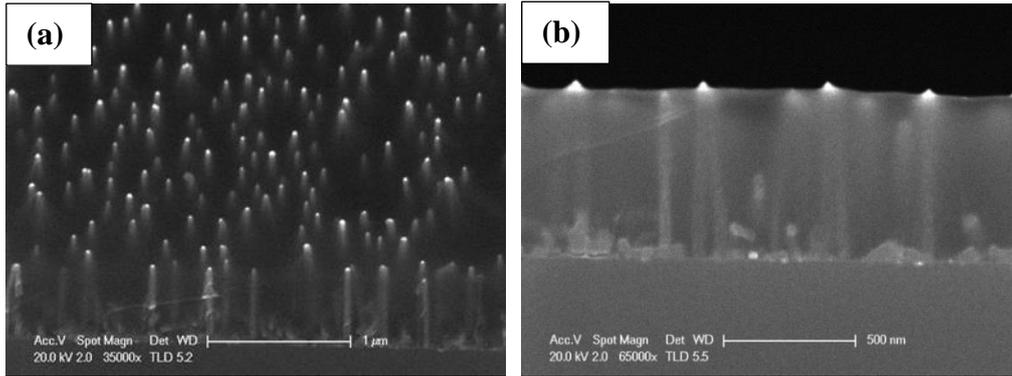


Figure 3.4: Images MEB (a) vue tiltée et (b) vue en coupe transversale illustrant l'enrésinement des nanofils de Ge sur un substrat (111). L'épaisseur de résine obtenue est d'environ 500 nm. La barre d'échelle est de 1 μm pour (a) et de 500 nm pour (b).

III.2. Mise en évidence de la transformation de phase dans les nanofils

III.2.1. Analyse de la structure des nanofils traités par SOD

Après retrait de la résine, nous avons constaté contre toute attente, une modification importante de la morphologie des nanofils. Ceci est illustré sur la figure 3.5 par des images MEB prises avant et après enrésinement et recuit à 500°C. Partant d'un nanofil parfaitement vertical et droit d'orientation $\langle 111 \rangle$, les nanofils après recuit présentent systématiquement une forme en « zig-zag » (figure 3.5(c)). Le phénomène observé est appelé « nanostructuration » par la suite. La même constatation a été faite pour des nanofils produits par gravure « top-down ».

Il est important de préciser que la teneur en atomes dopants de la résine n'a aucun rôle dans ces modifications structurales ce qui a justifié l'étude structurale par l'utilisation d'une résine non dopante de type HSQ (Hydrogen silsesquioxane) équivalente à la SOD.

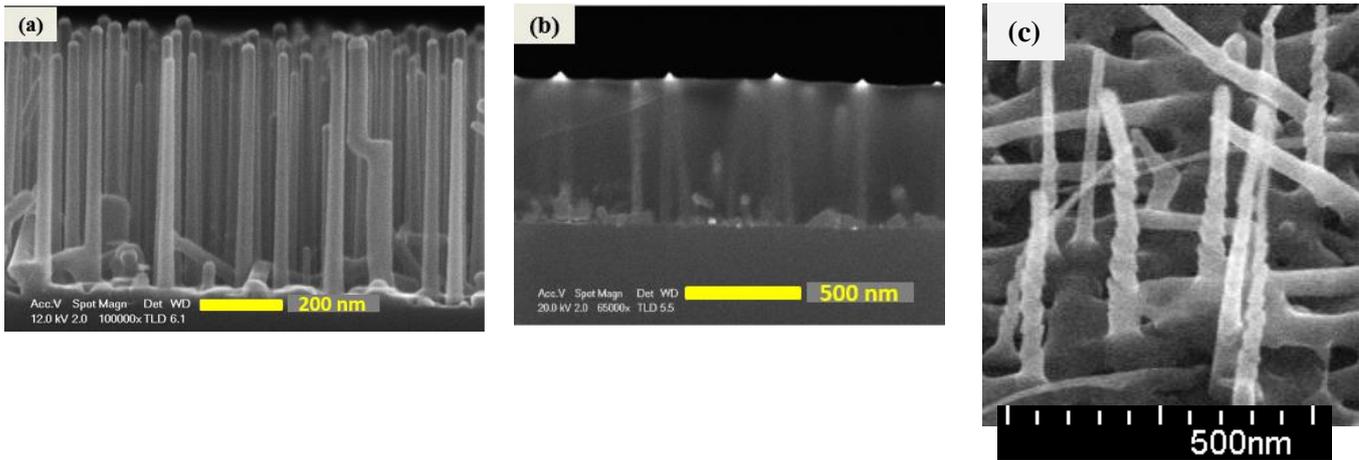


Figure 3.5: Images MEB de nanofils de Ge orientés $\langle 111 \rangle$: (a) après croissance VLS (b) enrobés dans la HSQ recuite à 500°C, et (c) dés-encapsulés en gravant la totalité de la HSQ par une solution de HF: éthanol. Après retrait de la HSQ les nanofils présentent une forme en « zig-zag » inattendue.

Par conséquent, contrairement à ce qui semble établi dans la littérature, le dopage ex-situ par SOD en configuration dite de contact ne conserve pas la morphologie des nanofils.

Pour étudier plus en détail cette nanostructuration, les nanofils ont été enrobés et recuits dans une résine HSQ de type FOX (flowable oxide) commercialisée par Dow Corning sous la nomenclature Fox-15. Le recuit au-dessus de 300°C de la HSQ provoque la dissociation des liaisons Si-H et sa transformation en silice. Les changements chimiques et structuraux de la HSQ s'accompagnent d'une densification. De plus, pendant le refroidissement, une contrainte thermique peut apparaître due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre la couche de silice et le substrat de Si. Les deux contributions (densification et dilatation thermique) engendrent des contraintes résiduelles importantes dans le film de silice [Lio-1998] données par le fournisseur entre 80 et 100 MPa. Ces contraintes sont à l'origine des déformations observées dans les nanofils.

Deux expériences préliminaires ont permis de mettre en évidence le rôle essentiel de la contrainte induite par la HSQ recuite. D'une part, sur des nanofils partiellement enrésinés et recuits, la nanostructuration n'apparaît que dans la partie enrésinée (figure 3.6). D'autre part,

les nanofils enrobés et dés-encapsulés sans recuit ne subissent pas de transformation.

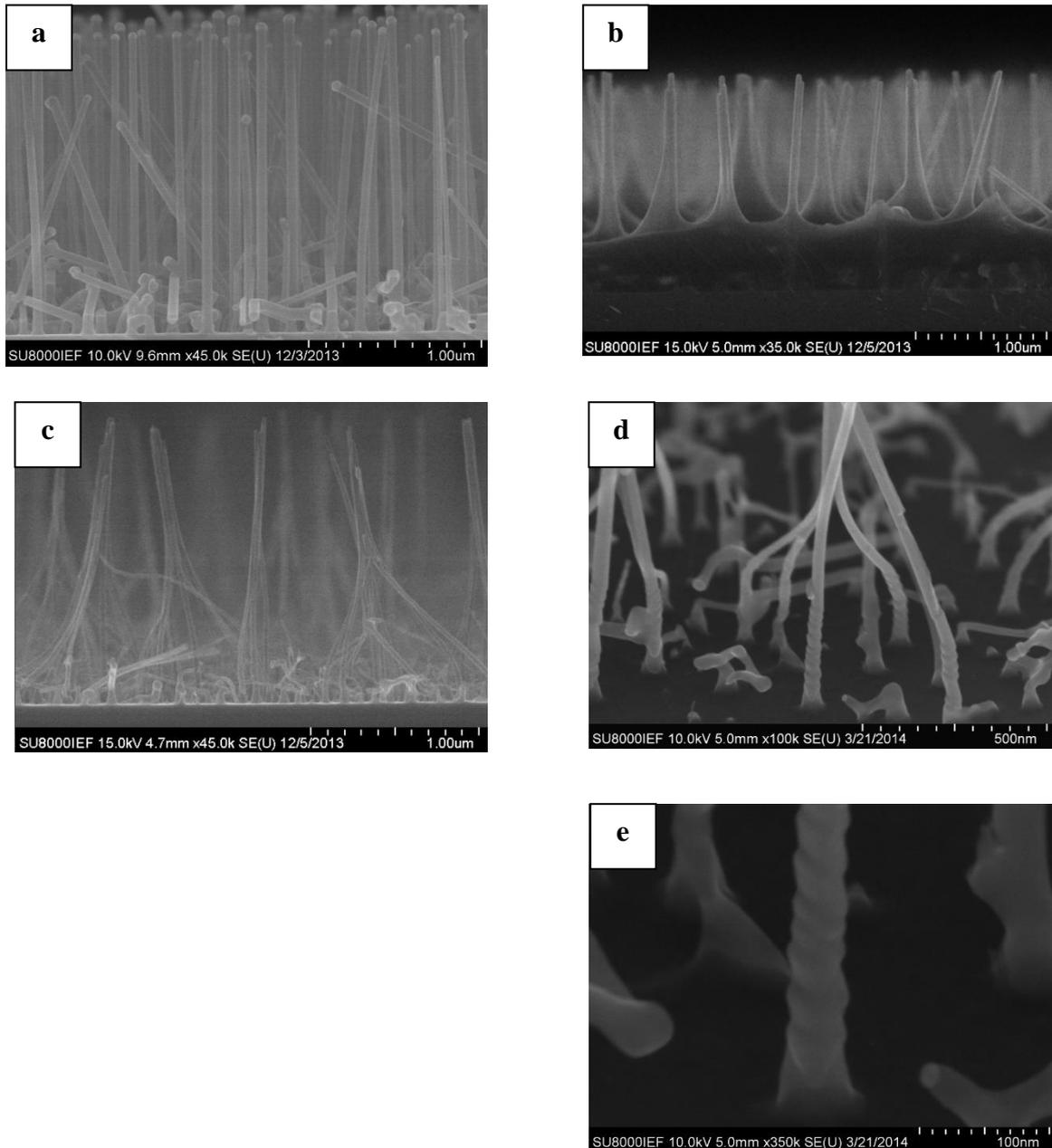


Figure 3.6: Nanostructuration sur nanofils de Ge partiellement enrésinés dans HSQ et recuits à 500°C. (a) nanofils de Ge “as-grown” de longueur environ 2,5 µm ; (b) nanofils partiellement enrésinés dans la HSQ sur une hauteur de 500nm ; (c) nanofils obtenus après retraits de la silice ; (d) et (e) vue de la partie basse (i.e. préalablement enrésinée) ayant subi une nanostructuration. La barre d’échelle est de 1µm pour (a,b,c), de 50 nm pur (d) et de 100 nm pour (e).

III.2.2. Description de la transformation de phase dans les nanofils

Après dés-encapsulation, la structure cristalline des nanofils nanostructurés a été analysée par STEM (Scanning transmission electron microscopy). Les clichés présentés sur la figure 3.7 montrent un des nanofils de Ge recuits dans la HSQ à 500°C et montrés dans la figure 3.6. Le nanofil présente une morphologie en zig-zag avec des bandes de cisaillement quasi-périodiques le long du nanofil (figure 3.7). Entre chaque bande, nous pouvons apercevoir un domaine de structure cristalline différente entraînant la présence de taches de réflexion supplémentaires sur la transformée de Fourier (figure 3.8 (c)). Les analyses EDS effectuées sur toute la longueur du nanofil ont permis de vérifier que le nanofil reste chimiquement homogène.

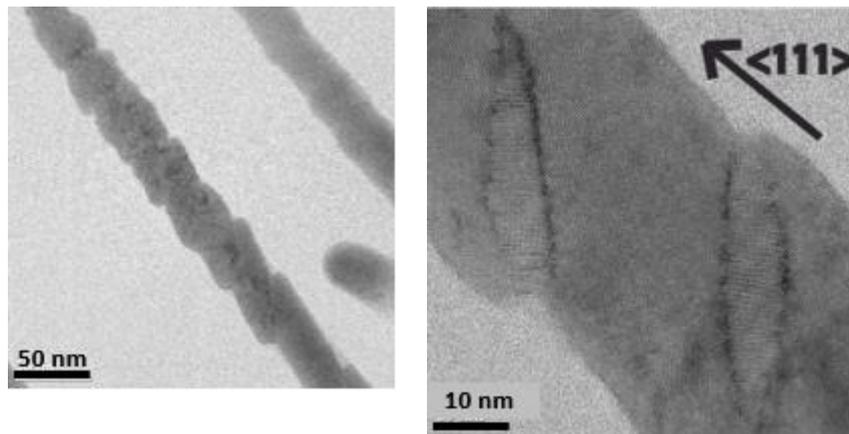


Figure 3.7: Images STEM en champ clair d'un nanofil de Ge nanostructuré. L'observation est faite suivant l'axe de zone $[1-10]$. Sur chaque bande de cisaillement observé apparaît un domaine de transformation de phase.

La nouvelle phase identifiée par STEM en haute résolution sur la figure 3.8 correspond à la structure hexagonale 2H observée ici selon l'axe de zone $[-2110]$. Cette structure 2H, équivalente à la phase wurtzite dans les semiconducteurs binaires (également connue sous le nom de lonsdaleite pour le carbone) ne diffère de la structure cubique diamant notée 3C que par la séquence d'empilement des dumbbells suivant ABABAB au lieu de ABCABC tel qu'illustré sur la figure 3.9.

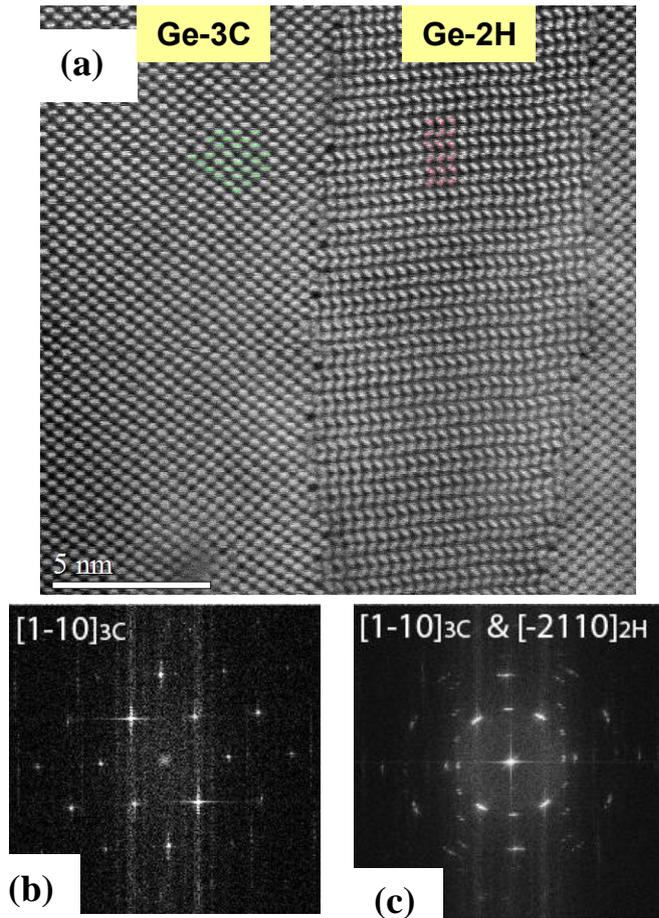


Figure 3.8: (a) Image HAADF-STEM d'un domaine de structure hexagonale 2H dans un nanofil de Ge de structure initial 3C, (b) transformé de Fourier effectuée sur la zone de structure cubique 3C et (c) transformé de Fourier effectuée sur les deux zones 3C et 2H.

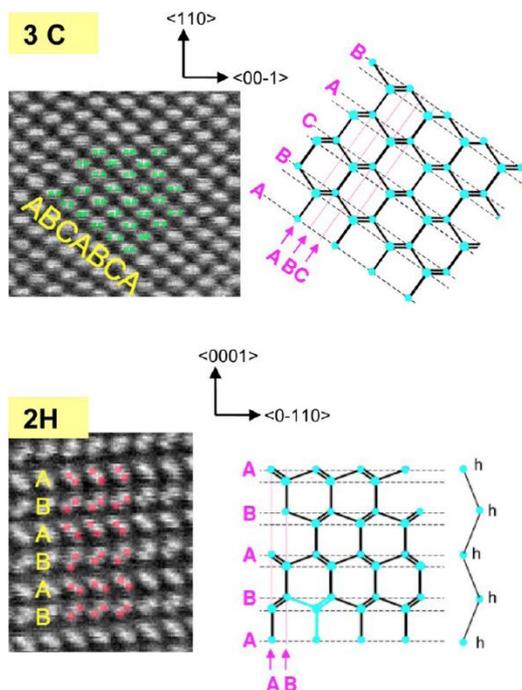


Figure 3.9 : Zoom du cliché de la figure 3.7 (a) des deux structures 3C et 2H et schéma des séquences d'empilement correspondant aux structures. L'axe de zone $[1-10]_{3C}$ de la structure 3C correspond à l'axe de zone $[-2110]_{2H}$ de la structure 2H. Le repère orthonormé montre également la correspondance entre les plans $(110)_{3C}$ et les plans $(0001)_{2H}$. Néanmoins, un petit angle peut être observé entre les plans $(110)_{3C}$ et $(0001)_{2H}$.

Les domaines de structure 2H présentent systématiquement une relation d'orientation spécifique par rapport à la structure mère 3C adjacente. Cette relation illustrée sur la figure 3.8(a) est donnée par : $[1-10]_{3C} // [-2110]$ et $(110)_{3C} // (0001)_{2H}$.

La figure 3.10 montre à titre illustratif, la succession d'hétérostructures 2H/3C obtenues dans un nanofil de Si avec un recuit à 900°C. Ces observations ont mis en évidence pour la première fois la transformation de phase dans des nanofils semiconducteurs IV conduisant à la formation d'hétérostructures allotropiques inédites.

Les caractérisations MET réalisées sur les nanofils hétérostructurés de différents diamètres ont révélé qu'à partir d'un diamètre critique de 250 nm, le nanofil subit une fracture laissant supposer que la transformation de phase observée grâce au procédé développé est lié à un effet de taille. Ce diamètre maximal est un paramètre important à retenir par la suite pour éviter la fracture des nanofils qui pourrait avoir de graves conséquences en termes de conduction électrique.

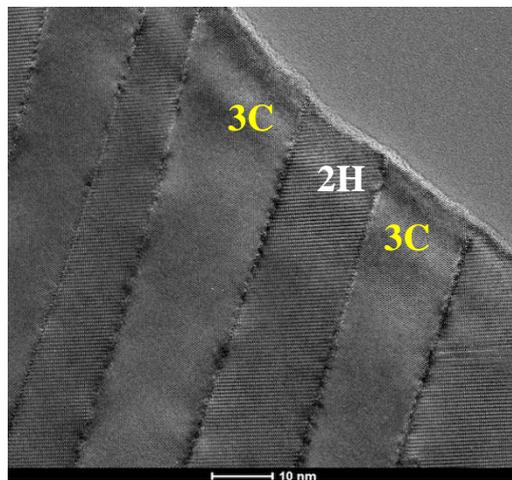


Figure 3.10: Micrographie HR-STEM d'un nanofil de Si présentant des hétérostructures allotropiques 2H/3C (nanofils enrésinés dans la HSQ recuite à 900°C). La barre d'échelle est de 10 nm.

Les mécanismes mis en jeu lors de cette transformation de phase sont actuellement à l'étude et font l'objet de la thèse de D. Djomani [Djo-2018]. Il est intéressant de mentionner que la transformation de phase vers l'allotrope 2H a été observée dans le Si et Ge massif sous indentation à une température comprise entre 450 et 600°C [Ere-1972] et [Pir-1990] et les relations d'orientation entre les bandes 2H et la matrice mère 3C sont identiques à celles observées dans nos nanofils. La transformation de phase induite par indentation dans le Si et le Ge a été décrite comme une transformation martensitique. Une transformation martensitique est généralement définie comme une transformation displacive (sans diffusion atomique), entraînant un changement de structure cristallographique par un mouvement coopératif et ordonné des atomes. En pratique, la transformation martensitique est indirectement identifiée par deux caractères principaux : (1) le changement de la forme de la région déformée est révélé par une perturbation de la surface, c'est-à-dire que la surface de la région déformée est inclinée par rapport à celle de la région non déformée et (2) des relations précises et spécifiques (relations d'orientation) entre la structure mère et la nouvelle phase en raison de l'absence de la diffusion [Cla-1995, Kel-2012]. Ce type de transformation peut être effectué soit par voie thermique « quenching », soit par voie mécanique en produisant une contrainte extérieure au-delà de la température martensitique. La transformation de phase observée dans nos nanofils semble répondre aux critères de base d'une transformation martensitique ; toutefois des expériences complémentaires sont envisagées afin de confirmer le caractère displacif et non diffusif.

III.2.3. Influence des paramètres de recuit sur la transformation de phase

Puisque le recuit est responsable de la nanostructuration, différents paramètres de recuit tels que la température, la rampe de montée et descente en température, la durée et le gaz ambiant ont été testés. Pour ce faire, trois techniques de recuit ont été examinées et comparées : une plaque chauffante (limitée à 250°C), un four tubulaire maintenu à 500°C sous azote et

préchauffé à la température voulue lorsque les échantillons sont introduits, et un four de recuit rapide sous vide primaire ou sous air. Les résultats ont montré que le temps de recuit, le gaz ambiant et les rampes thermiques n'ont aucune influence sur la nanostructuration des nanofils enrésinés. Il apparaît que seule la température de recuit semble avoir une influence notable sur la transformation de phase dans les nanofils.

III.2.3.1. Effet de recuit de la HSQ

La structure typique de la HSQ est une structure en cage formée par des liaisons H-Si-O. Sous l'effet d'un recuit thermique au-delà de 400°C, cette structure de cage se transforme en un réseau composé uniquement de liaisons Si-O-Si suite à la dissociation des liaisons Si-H. Ainsi la couche de HSQ se transforme en un film de silice. Ces changements structuraux et chimiques sont accompagnés par une densification du film. Après refroidissement, la couche de silice présente une contrainte résiduelle. Cette contrainte n'est pas seulement fonction de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat mais elle est aussi et surtout la conséquence de la disparition des liaisons Si-H et de la densification de la HSQ, d'autant que le coefficient de dilatation thermique diminue fortement avec la perte d'hydrogène. La figure 3.11 illustre l'augmentation de la contrainte résiduelle en tension en fonction de la température de recuit. Au-delà de 650°C cependant, la contrainte devient compressive (ce qui signifie que le coefficient de dilatation thermique de la HSQ devient plus faible que celui du Si).

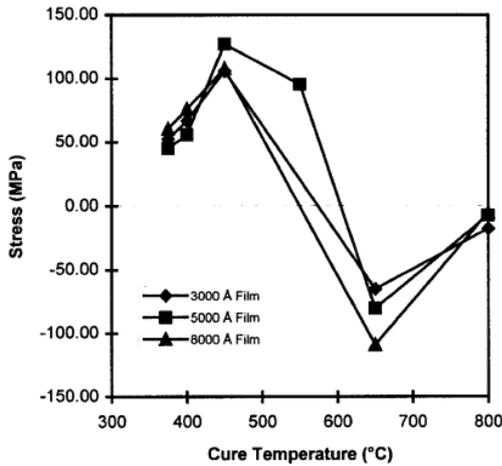


Figure 3.11: Influence de la température de recuit sur la contrainte résiduelle dans le plan produite dans une couche HSQ déposée sur un substrat de Si [Lio-1998]. La contrainte est déduite de la mesure par profilométrie de la courbure du substrat de Si supportant le film de HSQ recuit.

La contrainte en tension ainsi créée dans le film de silice va induire nécessairement une compression sur les nanofils enrobés comme le montrent les mesures Raman dans la figure 3.12. La courbe noire en trait continu donne le pic Raman de référence à 301 cm^{-1} sur un substrat de Ge recouvert d'une couche de HSQ non recuite. Ce substrat ne présente aucune contrainte notable avant recuit. Après recuit du film de HSQ, le pic Raman présente un « blue-shift » (décalage vers les nombres d'onde plus grands) significatif d'une contrainte en compression du substrat résultant de la contrainte en tension de la couche. De manière similaire, le pic Raman obtenu sur les nanofils « as-grown » (courbe rouge) est centré sur la valeur de référence. Une contrainte en compression est perceptible après enrésinement des nanofils dans la HSQ, i.e. blue shift de la courbe verte. Enfin l'augmentation de la largeur à mi-hauteur et la déviation blue-shift deviennent plus remarquables après recuit à 500°C des nanofils enrobés dans la HSQ (comparaison des courbes en vert et en violet). Par conséquent, le recuit de la HSQ enrobant les nanofils engendre une contrainte en compression dans les nanofils à l'origine de la transformation de phase décrite précédemment.

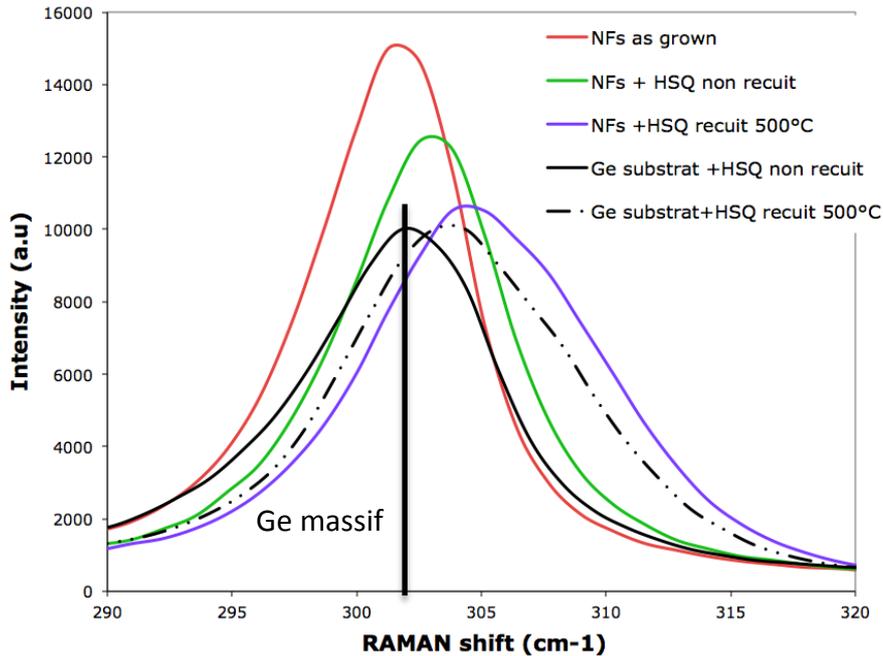


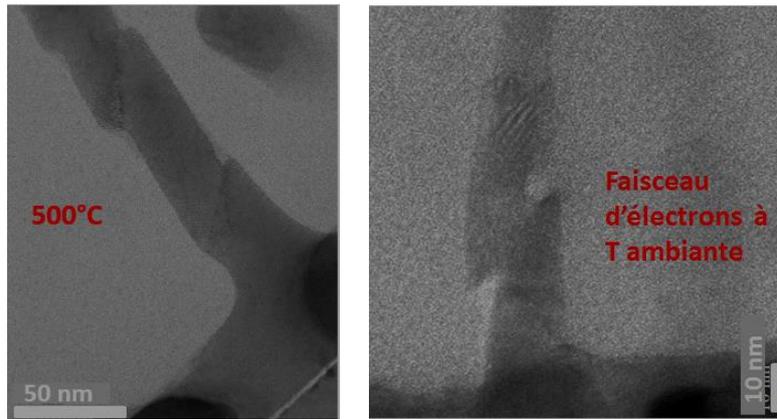
Figure 3.12: Spectroscopie Raman effectuée avec un laser de longueur d'onde de 532 nm et une puissance de 160 μ W. Les mesures ont été effectuées sur des substrats de Ge recouverts et des nanofils Ge enrobés avant et après recuit à 500°C.

III.2.3.2. Influence de la température de recuit sur la structure des nanofils

Les observations STEM systématiques en fonction de la température de recuit ont fait apparaître des températures seuil de transformation de phase de 350 °C et de 500°C pour les nanofils de Ge et Si respectivement. Ces valeurs sont similaires aux températures de transformation de phase par indentation pour le Ge [Xia-1992] et le Si [Ere-1972].

En attribuant la transformation de phase à la seule densification de la HSQ, cette dernière peut être effectuée soit par un traitement thermique soit par l'exposition à un faisceau d'électrons. La densification de la HSQ a donc été réalisée sous faisceau d'électrons à température ambiante, c'est-à-dire sans recuit. La figure 3.13 montre l'effet du mode de densification de la HSQ sur la morphologie des nanofils. Sous faisceau d'électrons et à température ambiante, la densification de la HSQ entraîne une fracturation du nanofil mais

pas de transformation de phase (figure 3.13(b)).



(a)

(b)

Figure 3.13: Images MET montrant l'influence de la méthode de densification de la HSQ sur la morphologie de nanofils (a) nanofil de Ge transformé par densification thermique de la HSQ après recuit à 500°C, (b) nanofil de Ge fracturé sous l'effet de la densification de la HSQ sous faisceau d'électrons.

En conclusion, les deux paramètres essentiels pour l'obtention de transformation de phase dans les nanofils semiconducteurs IV sont la contrainte de cisaillement (induite par la densification de la résine) ainsi que le budget thermique au-dessus d'une température seuil. Il est alors important d'étudier l'influence de la température de recuit de la HSQ sur l'évolution des domaines 2H pour les nanofils de Si et de Ge.

Dans les nanofils de Si, les observations MET-HR (figure 3.14) menées en fonction de la température de recuit (500, 700 et 900°C) suggèrent une augmentation de la taille des domaines hexagonaux et de leur nombre en augmentant la température. A 500°C, peu de nanofils ont subi une transformation de phase. Certains présentent quelques domaines de Si-2H très fins (moins de 10 nm de largeur). Beaucoup de ces domaines (figure 3.14(a)) n'occupent pas toute la largeur des nanofils, indiquant probablement le début de la transformation de phase. A 700°C, les bandes 2H sont plus larges (de 12 à 25 nm) et s'étendent sur tout le diamètre des nanofils (figure 3.14(b)). A 900°C, les domaines sont de

plus en plus larges avec une taille de 13-34 nm (figure 3.14(c)).

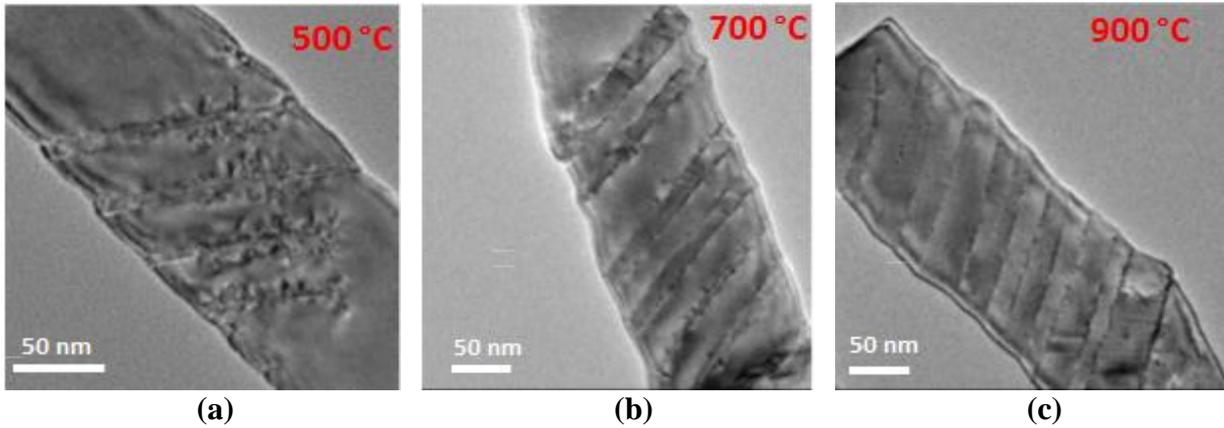


Figure 3.14: Clichés MET-HR illustrant l'influence de la température de recuit de la HSQ sur la densité et la taille des domaines 2H dans les nanofils de Si de diamètre moyen de 100 nm.

Pour les nanofils de Ge, l'augmentation de la température de recuit des nanofils enrobés dans la HSQ, de 500°C à 650°C, engendre une diminution de la taille et de la densité des domaines 2H, (figure 3.15) et conduit à une amorphisation des nanofils (figure 3.16). Etant donné que la diffusion des dopants à partir de la résine SOD se fait généralement vers 900°C, le dopage des nanofils de Ge par SOD n'est pas envisageable.

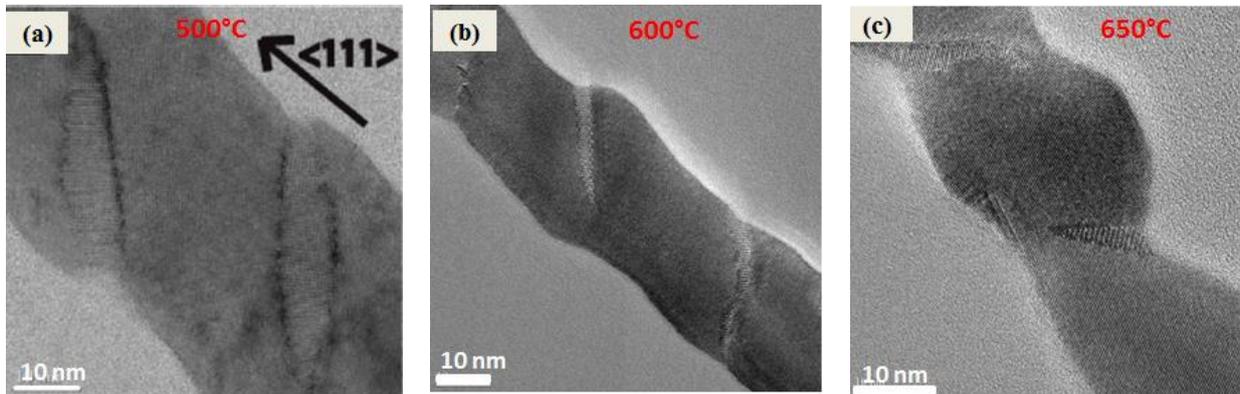


Figure 3.15: Graphes MET-HR montrant l'évolution de la phase 2H avec la température de recuit des nanofils de Ge de diamètre moyen de 30 nm.

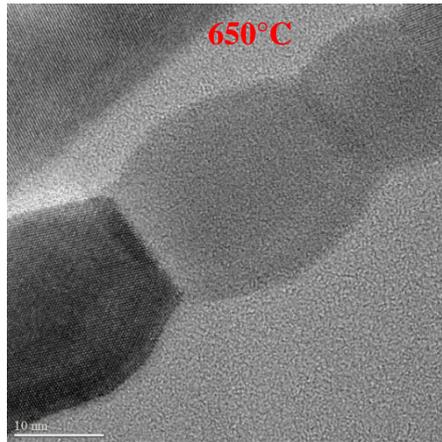


Figure 3.16: Micrographie HR-STEM montrant la perte de cristallinité d'un nanofil de Ge après recuit de la HSQ enrobante à 650°C. La barre d'échelle est de 10 nm.

III.2.4. Utilisation potentielle des hétérostructures 3C/2H

Un changement de structure cristalline s'accompagne évidemment d'une modification du diagramme de bande. Les calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) menés par nos collègues du C2N [Ama-2016, Kae-2017] prédisent que le gap du Si-2H resterait indirect mais avec une largeur réduite de 0,95 eV contre 1,14 eV dans le Si-3C (voir la structure de bande du Si-3C et Si-2H dans la figure (3.17 (a et c))). Alors que le Ge-3C a un gap indirect de 0,72 eV, le Ge-2H présenterait un gap direct de largeur très faible de 0,32 eV (figure 3.17 (b et d)). Ce gap direct pourrait ouvrir la porte à des applications optiques dans le domaine du moyen infrarouge en particulier dans les nanofils où des effets de confinement peuvent être attendus.

Il faut souligner qu'aucune valeur expérimentale des largeurs de gap n'est encore disponible. La synthèse d'hétérostructures 2H/3C dans des nanofils pourrait permettre de mesurer ces gaps. Ceci constitue l'un des objectifs majeurs du projet de recherche actuel de l'équipe HETERNA.

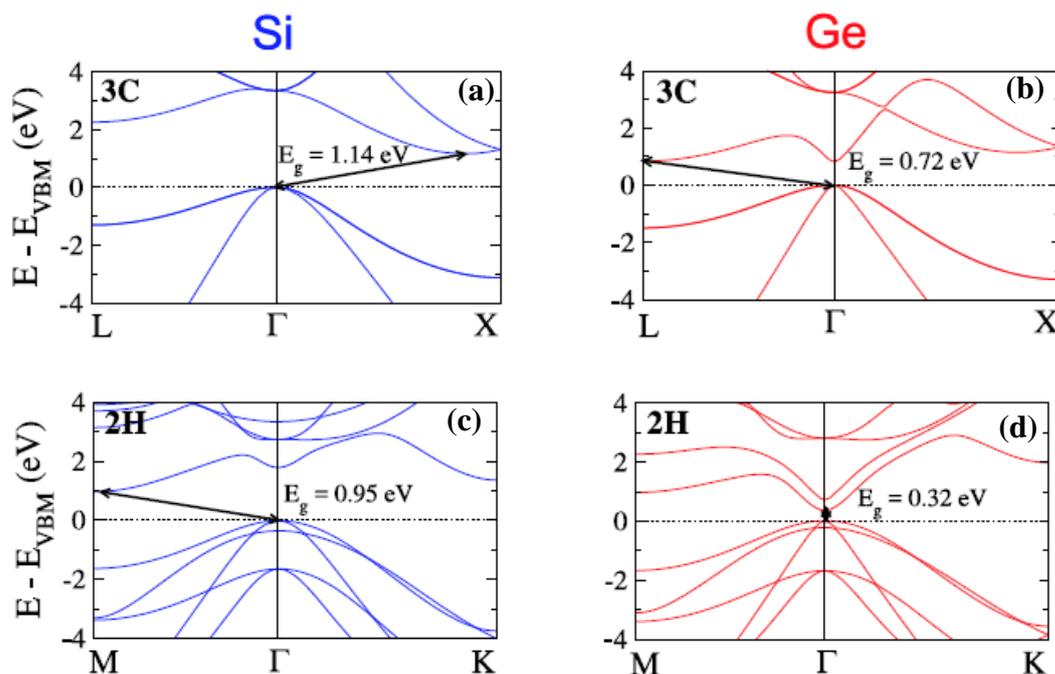


Figure 3.17: Structures de bandes et largeurs de gap calculées dans des matériaux massifs, pour Si-3C et Si-2H (en bleu à gauche) et pour Ge-3C et Ge-2H (en rouge à droite). Le maximum de la bande de valence (VBM) a été décalé vers zéro pour une meilleure visualisation. [Kae-2017].

Concernant les propriétés optiques, les résultats publiés sont encore très rares et sont essentiellement centrés sur le Si-2H. Les calculs théoriques prédisent une meilleure absorption du Si-2H massif dans la gamme du spectre solaire par rapport au Si-3C [Ama-2016, Rod-2015]. Ainsi la synthèse de ces allotropes 2H permettent d'envisager de nouvelles fonctionnalités des semiconducteurs IV. Dans des nanofils de Si, des mesures expérimentales de cathodoluminescence ont montré une émission intense de lumière dans le visible au-dessus de 1,5 eV et dans l'infrarouge vers 0,8 eV qui pourrait être corrélées respectivement à une transition directe au point Γ et à une transition indirecte de la structure Si-2H [Fab-2014]. Cependant la présence du Si-2H n'est pas clairement établie. Des mesures similaires, sont envisagées dans nos structures 2H/3C.

La formation inédite de ces hétérostructures 2H/3C dans les nanofils Si et Ge ouvre également de nouvelles possibilités en terme d'ingénierie de bandes dans des nanofils

chimiquement homogènes. Les alignement de bande ont été calculés dans le cas d'une jonction $2H[0001]//3C\langle 111 \rangle$ [Ama-2016, Kae-2017]. Pour la jonction Si-3C/Si-2H, l'alignement de bande serait de type-II où le haut de la bande de valence est localisé dans la phase 2H et le bas de la bande de conduction est situé dans la phase 3C (figure 3.18(a)). Dans le cas du Ge, l'alignement serait de type-I où les extrémités des bandes de conduction et de valence sont toutes les deux localisées dans la région 2H (figure 3.18(b)). L'hétérostructure dans le Ge, apparaît donc plus favorable pour des applications en optoélectroniques mais aucune mesure expérimentale n'a encore confirmé ces calculs. Des mesures de photoluminescence corrélées à des caractérisations de perte d'énergie d'électrons vont permettre de déterminer le type d'alignement 3C/2H du Si et Ge dans nos nanofils hétérostructurés.

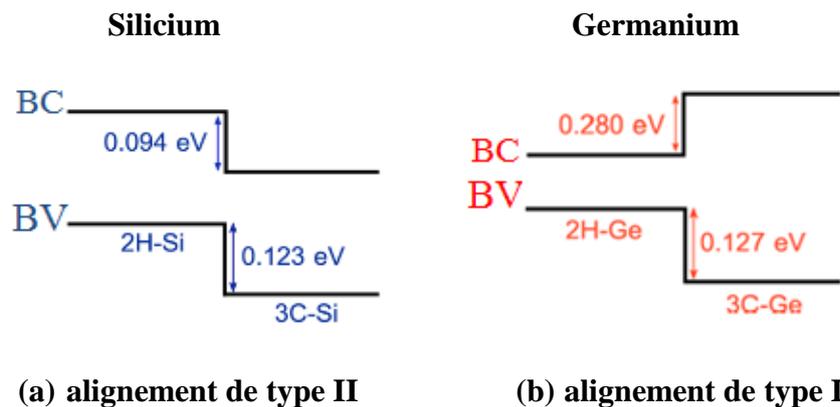


Figure 3.18 : Types d'alignement de bandes pour (a) Si et (b) Ge massifs [Kae-2017].

Enfin, la formation d'interfaces 3C/2H dans les nanofils transformés va inévitablement altérer la conductivité thermique en raison de la présence de discontinuités structurales régulières modifiant la dispersion des phonons. Majumdar et al. [Maj-2015] ont constaté par spectroscopie Raman que la présence de macles lamellaires (i.e. domaines 2H locaux perpendiculaires à l'axe du nanofil) dans des nanofils de Ge entraîne une diminution de la conductivité thermique de 10% par rapport aux nanofils 3C sans défaut. Une amélioration importante de la figure de mérite thermoélectrique (ZT) est donc attendue dans nos nanofils

hétérostructurés 3C/2H si la conduction électrique est peu affectée par la présence des interfaces. Par conséquent, nos nanofils de Si et de Ge hétérostructurés 3C/2H peuvent être considérés comme des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques telles que la conversion d'énergie et la réfrigération. Dans ce cadre, nos systèmes présentent l'avantage d'utiliser le Si et le Ge qui sont des matériaux non toxiques et compatibles avec la technologie silicium conventionnelle. Pour ces applications, un dopage localisé (ex-situ) doit permettre de former distinctement les branches de type p et n du couple thermoélectrique. Ce développement technologique nécessaire démontre encore l'intérêt du dopage par SOD.

Conclusion

En conclusion, l'enrobage de nanofils Si ou Ge dans des résines HSQ ou SOD recuites entraîne une transformation de phase vers l'allotrope 2H sous l'effet d'une contrainte extérieure au-delà de 400°C. Le procédé optimisé de la transformation conduit à la synthèse d'hétérostructure 2H/3C le long des nanofils.

D'un point de vue fondamental, la synthèse de ces hétérostructures est particulièrement intéressante pour étudier les propriétés de base de la structure 2H du Si et du Ge. Les propriétés optiques, thermiques et électriques des nanofils hétérostructurés devraient être évaluées afin de définir leurs fonctionnalités potentielles [Djo-2018].

Pour les nanofils de Si, le dopage par SOD est réalisable avec des températures de recuit de 900°C mais il faut tenir compte de l'influence de cette transformation de phase sur les propriétés de transport. En revanche pour les nanofils de Ge, la méthode de dopage par SOD n'est pas possible en raison de l'amorphisation induite par le recuit de la résine au-delà de 600°C.

Références bibliographiques

- [Ama-2016] M. Amato, T. Kaewmaraya, A.Zobelli, M. Palummo, et R. Rurali, “Crystal Phase Effects in Si Nanowire Polytypes and Their Homojunctions”, *Nano Letters* 16, 5694–5700, 2016.
- [Boc-2014] A. Bocheux, I. C. Robin, J. Bonaimé, B. Hyot, A. V. Kolobov, K. V. Mitrofanov, P. Fons, J. Tominaga, Y.Tamenori, et G. Feuillet, “Doping of ZnO nanowires using phosphorus diffusion from a spin-on doped glass source”, *Journal of Applied Physics* 115, 194302 (4), 2014.
- [Cla-1995] P.C. Clapp, “How Would we Recognize a Martensitic Transformation if it Bumped into us on a Dark & Austy Night?”, [Review], *Journal de physique III* 5, C8-11-C8-19, 1995.
- [Djo-2018] D. Djomani, “Hétérostructures allotropiques de semiconducteurs IV dans les nanofils: nouvelles opportunités more-than-Moore”, Université Paris Saclay, en cours, 2018.
- [Fab-2014] F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata et G. Salviatil, “Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires”, *Scientific Reports*, 1-7, 2014.
- [Gan-2003] U. Gangopadhyay, S. Park, K. Kim, J. Park, D. Kim et J. Yi, “ Large area nano-crystalline silicon solar cell using SOD”, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003.
- [Has-2012] U. Hashim, T. Adam, N. Hamat, N.H. et S. Fatimah, “Shallow Junction Formation: A Simulation Based Study of Thermal Diffusion by Spin on-dopants technique”, *Journal of Applied Sciences Research* 8, 1154-1161, 2012.
- [Ing-2008] S. Ingole, P. Aella, P. Manandhar, S. B. Chikkannanavar, E. A. Akhadov, D. J. Smith, et S. T. Picraux, “Ex situ doping of silicon nanowires with boron”, *Journal of Physics* 103, 104302 (8), 2008.
- [Jam-2011] M. Jamil, J. Mantey, E. U. Onyegam, G. D. Carpenter, E. Tutuc, et S.K. Banerjee, “High-Performance Ge nMOSFETs with n+-p Junctions Formed by Spin-On Dopant”, *IEEE Electron Device Letters* 32, 1203-1205, 2011.
- [Kae- 2017] T. Kaewmaraya, L. Vincent, et M. Amato, “Accurate Estimation of Band Offsets in Group IV Polytype Junctions: A First-Principles Study” *The journal of physical Chemistry C* 121, 5820–5828, 2017.
- [Kel-2012] A. Kelly, K.M. Knowles, “Crystallography and crystal defects”, [Livre], 2nd ed, Wiley: Weinheim, Germany, 2012.
- [Lio-1998] H-C. Liou, J. Pretzer, “Effect of curing temperature on the mechanical properties of hydrogen silsesquioxane thin films”, *Thin Solid Films* 335, 186±191, 1998.

- [Maj-2015] D. Majumdar, S. Biswas, T. Ghoshal, J.D. Holmes, et A. Singha, “Probing Thermal Flux in Twinned Ge Nanowires through Raman Spectroscopy”, *ACS Applied Materials and Interfaces* 27, 24679–24685, 2015.
- [Par-2002] C.H. Park, S.B. Zhang, et S.H. Wei, “Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective”, *Physical Review B* 66, 073202 (3), 2002.
- [Pig-1979] G. Pignatelli et G. Queirolo, “AES Study of Boron Diffusion in Silicon from a Boron Nitride Source with Hydrogen Injection”, *J. Electrochem. Soc.:Solid-state science and technology* 126, 1805-1810, 1979.
- [Pir-1190] Pirouz P., Chaim R., Dahmen U., et Westmacott K. H., “The Martensitic Transformation in Silicon I. Experimental Observations”, *Acta Metallurgica et Materialia* 38,1-27, 1190.
- [Pos-2007] N.E. Posthuma, J. Heide, G. Flamand, et J. Poortmans, “Emitter formation and contact realization by diffusion for germanium photovoltaic Devices”, *IEEE transactions on electron devices* 54, 12010-1215, 2007.
- [Qu-2009] Y. Qu, L.Liao, Y. Li, H. Zhang, Y. Huang, et X. Duan, “Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires”, [Review], *Nano Letters* 9, 4539-4543, 2009.
- [Rod-2015] C. Rodl, T. Sander, F. Bechstedt, J. Vidal, P. Olsson, S. Laribi, et J.-F. Guillemoles, “Wurtzite silicon as a potential absorber in photovoltaics: Tailoring the optical absorption by applying strain”, *Physical Review B* 92, 045207 (7), 2015.
- [Sad-2014] J.S. Sadhu, H. Tian, T. Spila, J. Kim, B. Azeredo, P. Ferreira, et S. Sinha, “Controllable doping and wrap-around contacts to electrolessly etched silicon nanowire arrays”, *Nanotechnology* 25, 375701 (8), 2014.
- [Sor-2012] V. Sorianello, A. De Iacovo, L. Colace, A. Fabbri, L. Tortora, E. Buffagni, et G. Assanto, “High responsivity near-infrared photodetectors in evaporated Ge-on-Si”, *Applied Physics Letters* 101, 081101 (4), 2012.
- [Xia-1992] S. Xiao, Q. Pirouz, “On diamond-hexagonal germanium”, *Journal of materials research* 7, 1406-1412, 1992.
- [Xu-2014] B. Xu, et K. Fobelets, “Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators”, *Journal of Applied Physics* 115, 214306 (6), 2014.
- [Zag-1994] W. ZagozdzonWosik, P. B. Grabiec, et G. Lux, “ Silicon doping from phosphorus spinon dopant sources in proximity rapid thermal diffusion”, *Journal of Applied Physics* 75, 337,1994.

Chapitre IV : Fabrication de dispositifs

Introduction	131
IV.1. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage d'ensembles de nanofils verticaux.....	131
IV.2. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage des nanofils uniques dans la configuration NW FET	133
IV.2.1. Rappel sur la lithographie électronique et les conditions expérimentales des systèmes utilisés.....	135
IV.2.2. Préparation des substrats	139
IV.2.3. Dispersion des nanofils.....	140
IV.2.4. Contactage des nanofils	141
IV.2.4.1. Repérage des nanofils.....	141
IV.2.4.2. Conception de motifs	145
IV.2.4.3. Ecriture des électrodes par lithographie électronique.....	145
IV.2.4.4. Développement	146
IV.2.5. Métallisation.....	147
IV.2.6. Lift-off	148
Références bibliographiques	151

Introduction

L'objectif de notre étude est d'étudier l'influence de l'interface 3C/2H et du dopage par Spin-On-Doping (SOD) sur les propriétés du transport électriques des nanofils de Si. Pour ce faire, ce chapitre rassemble les procédés technologiques développés pour la caractérisation électrique de nanofils.

IV.1. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage d'ensembles de nanofils verticaux

La fabrication des dispositifs dédiés aux différentes caractérisations électriques « macroscopiques » présentées dans le chapitre suivant (i.e. sur nanofils enrésinés), est basée sur l'utilisation de deux résines de nature différentes : (1) la HSQ (Hydrogène SilsesQuioxane) qui est une résine non dopante, commercialisée par Dow Corning et connue sous la nomenclature Fox-15 et (2) la SOD (Spin-on-Doping) une résine dopante commercialisée par Emulsitone Co.

Le procédé technologique de contactage en matrice d'un ensemble de nanofils de Si verticaux est schématisé sur la figure 4.1. Après leur synthèse par gravure Bosch (voir chapitre III), les nanofils subissent une gravure par plasma d'oxygène pendant 10 min suivi par une désoxydation par le BHF pendant 1 min dans le but d'éliminer les résidus polymères provenant de leur technique de synthèse. Ces résidus peuvent en effet être considérés comme des barrières de diffusion pour les dopants (figure 4.1(a)). Ensuite, une couche de résine HSQ ou SOD (bore ou phosphore) est déposée par centrifugation à une vitesse de 2000 tours/min, une accélération de 2000 tours/min/s pendant 60 s et chauffée à 200°C pendant 10 min sur plaque chauffante afin d'évaporer le solvant (figure 4.1(b)). Puis, un recuit thermique à différentes températures (500, 600, 700 et 900°C) pendant 10 min sous air a été effectué. Ce recuit entraîne la restructuration chimique de la résine en SiO₂ qui engendre la transformation de phase dans les nanofils (telle que décrite dans le chapitre III) et pour le SOD la diffusion

des dopants. Des mesures en « vertical » sur les résines dopantes SOD B et P montrent que celles-ci ne sont pas parfaitement isolantes sur toute la surface enduite contrairement à la HSQ (voir paragraphe V.2.3). Afin de réduire l'influence de la résine sur les mesures électriques, une couche de silice d'épaisseur de 100 nm est déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD, de l'anglais « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » (figure 4.1(c)) qui isolera les résines dopantes du contact métallique. Suite à ceci, le haut des nanofils est découpé par polissage sur un tapis diamanté de grains de 3 μm (figure 4.1 (d)). Enfin un polissage avec un tapis de grains de 1 μm et une finition CMP (Chemical Mechanical Polishing) sont effectués pour réduire la rugosité de la surface.

Avant d'écrire les plots de contact par lithographie par laser, une couche de résine photosensible (S1813) positive est déposée par centrifugation à une vitesse de 4000 tours/min et à une accélération de 4000 tours/min/s pendant 30 s. Cette procédure conduit à une épaisseur de résine d'environ 1,4 μm . Après l'enrésinement, le solvant de la résine est évaporé par un recuit sur une plaque chauffante à 115°C pendant 90 s. Suite à l'insolation laser, les rectangles, de largeur $d=200 \mu\text{m}$ et de longueur $w=1500 \mu\text{m}$, sont révélés en plongeant l'échantillon dans une solution de MF 319 pendant 50 s suivi par un rinçage à l'eau et un séchage sous azote. Ensuite la métallisation des motifs est réalisée en déposant une couche d'Al (50 nm) /Au (165 nm) (voir paragraphe V.1). Juste avant la métallisation, un traitement au HF dilué dans H_2O (1%) pendant 10 s est réalisé afin de désoxyder le haut des nanofils. Après la métallisation, un lift-off de l'échantillon dans l'acétone pendant 2 heures est réalisé afin de retirer l'excès du métal par la dissolution de la résine présente en dessous (Figure 4.1(e)). Enfin, un recuit thermique rapide à 300°C est effectué pendant 15 min sous argon hydrogéné (Ar-H_2) pour améliorer le contact ohmique. Rappelons qu'à 300°C la HSQ ne se transforme pas en silice et il n'y a pas de transformation de phase dans les nanofils. La figure 4.2 montre des images MEB en vue de dessus de la prise de contact sur un ensemble de

nanofils verticaux dans leur matrice.

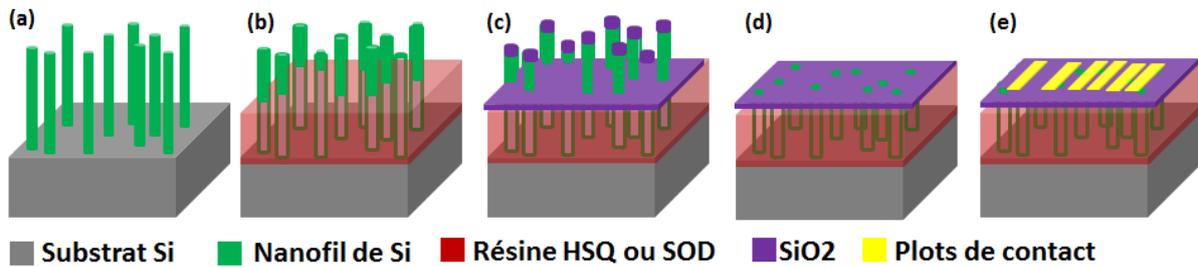


Figure 4.1: Représentation schématique de la réalisation de structure TLM (Transmission Line Model) sur un ensemble de nanofils ; (a) nanofils de Si gravés dans un substrat de Si ; (b) enrobage des nanofils par la HSQ, SOD B, SOD P ; (c) dépôt PECVD de SiO_2 ; (d) découpe du haut des nanofils ; (e) réalisation des plots de contacts métalliques.

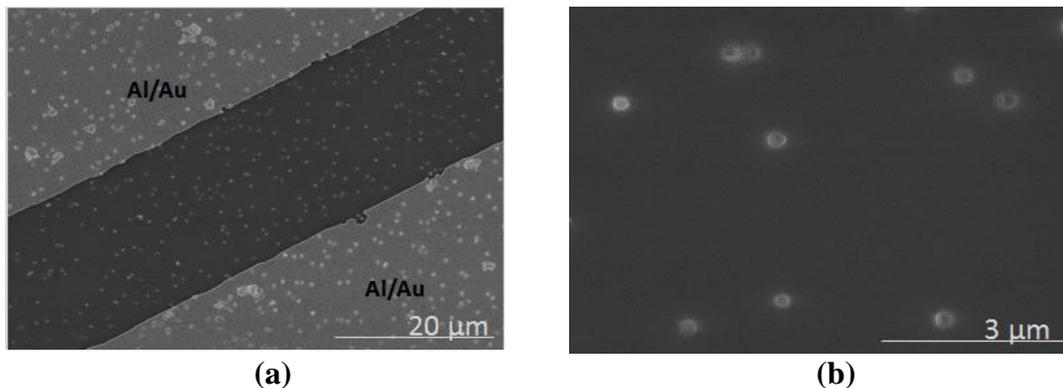


Figure 4.2: Images MEB en vue de dessus des nanofils dont le sommet est métallisé par une couche d'Al/Au : (a) vue de l'ensemble de la structure où les contrastes clairs présentent les zones avec les pads métalliques ; (b) zoom sur une zone entre deux pads métalliques.

IV.2. Fabrication d'un dispositif basé sur le contactage de nanofils uniques

L'étude des propriétés électriques des nanofils se fait souvent sur un nanofil unique couché sur une surface isolante et contacté par deux électrodes métalliques. Complété par une grille, le dispositif constitue un NWFET à base d'un nanofil horizontal (de l'anglais « nanowire field effect transistor ») [Cui-2003- Zhe-2004, Gre-2004]. Les nanofils étudiés de Si et de Ge ont des diamètres de 30 à 150 nm et des longueurs de 700-1000 nm. Ce travail laborieux et chronophage a constitué une partie très importante dans mes travaux de thèse. Deux verrous

technologiques ont été levés : celui de la dimension des nanofils et celui de l'équipement.

Le procédé technologique du contactage d'un nanofil unique est schématisé sur la figure 4.3. D'abord, des croix d'alignement sont dessinées par lithographie électronique sur un substrat de Si oxydé (figure 4.3(a)). Ensuite, les nanofils sont dispersés sur ce substrat, visualisés par imagerie électronique et repérés par rapport aux croix d'alignement (figure 4.3(b)). Un nouveau fichier d'écriture est alors généré par CAO en fonction des positions des fils repérés à l'étape précédente (figure 4.3(c)) Après l'enrésinement par une résine électrosensible (figure 4.3(d)), les électrodes sont définies sur le nanofil par lithographie électronique (figure 4.3(e)). Suite à la métallisation (figure 4.3(g)), l'excès de métal est retiré par le lift-off (figure 4.3(h)).

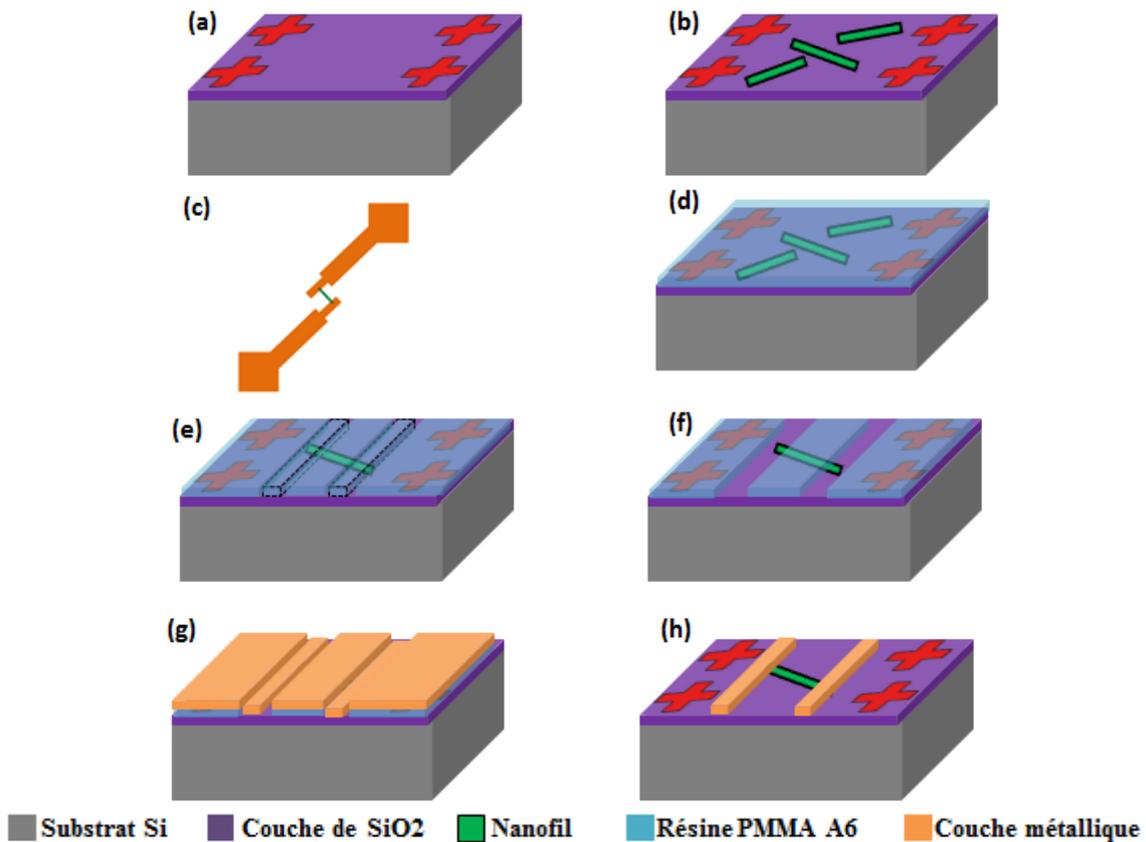


Figure 4.3: Représentation schématique du procédé technologique de la fabrication d'un dispositif basé sur un nanofil contacté en configuration NW FET. Pour une meilleure visualisation, seulement un nanofil dispersé est représenté dans les figures de (e) à (h).

Le procédé de contactage d'un nanofil unique repose sur l'utilisation de la lithographie électronique, c'est pourquoi avant de le détailler, je ferai un petit rappel sur la lithographie électronique et je préciserai les conditions expérimentales des systèmes utilisés (Raith 150 et Nanobeam NB4) lors de notre projet.

IV.2.1. Rappel sur la lithographie électronique et les conditions expérimentales des systèmes utilisés

La lithographie électronique est une technique qui utilise un faisceau d'électrons afin d'écrire des motifs directement dans une résine électrosensible avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Généralement la résolution et le temps d'écriture dépendent de la source d'électrons, de la géométrie du faisceau d'électrons et de la méthode d'écriture. Nous allons détailler ces points :

- **Source** : La nature de la source d'électrons est choisie suivant sa taille, sa stabilité, sa résolution et sa brillance. Elle influe sur la qualité de la sonde qui définit le motif dans la résine. Différentes cathodes chaudes ou froides sont utilisées comme le tungstène, l'hexaborure de lanthane (LaB_6), et les sources à effet de champ [Pos-1997].

- **Géométrie de faisceau** : Le faisceau d'électrons peut être gaussien, formé ou multiple. La première géométrie représente une distribution gaussienne de la densité de courant. Elle est la plus utilisée puisqu'elle possède une taille de sonde réduite et elle offre une grande flexibilité de formes de motifs. La deuxième géométrie est constituée par un système de diaphragmes et permet la réduction du temps d'insolation. Toutefois, elle limite les formes de motifs. La dernière géométrie est la plus récente. Elle utilise plusieurs faisceaux pour la production en masse.

- **La méthode d'écriture** : Les méthodes d'écriture les plus connues sont la méthode matricielle (appelée aussi « raster scan ») et la méthode vectorielle, illustrées sur la figure 4.4. Dans la première méthode, la zone d'écriture est divisée en matrices et le faisceau parcourt

l'ensemble de la zone (figure 4.4(a)). Le temps d'écriture ne varie pas en fonction du motif réalisé, mais il dépend du pas défini entre deux points. L'augmentation de ce pas entraîne une diminution de temps d'écriture mais une perte en résolution. Pour la deuxième méthode, le faisceau ne parcourt que la zone à insoler et le temps d'écriture ne dépend que du motif insolé (figure 4.4(b)). De ce fait, l'écriture vectorielle est plus rapide. Cependant, il y a une étape obligatoire qui est la fracturation, c'est-à-dire, la décomposition de la forme du motif en somme de vecteurs élémentaires pour coder l'écriture. Cette étape de fracturation devient critique pour la réalisation de motifs complexes et en particulier les formes circulaires. Il est à noter qu'il existe une troisième méthode d'écriture qui est la méthode de la projection. Cette méthode utilise un faisceau formé tronqué par une plaque perforée rajoutée dans la colonne électronique. L'avantage de cette configuration réside dans la réduction notable du temps de l'exposition et sa principale limitation est la géométrie et la fabrication de diaphragme.

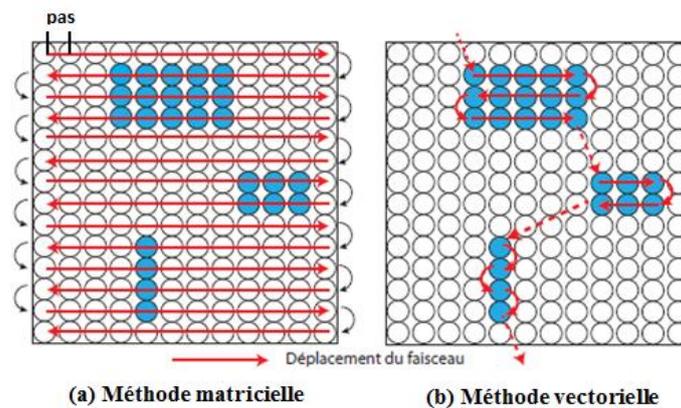


Figure 4.4: Représentation schématique des deux configurations les plus connues de la méthode d'écriture d'une lithographie électronique [Bry-2016].

Dans notre étude, nous avons utilisé les deux systèmes de lithographie électronique disponibles au sein de la centrale de technologie du C2N à Orsay qui sont le Raith 150 et le Nanobeam NB4. Ces deux systèmes utilisent une source d'électrons à émission de champ assistée thermiquement. Ils disposent d'un faisceau d'électrons gaussien et d'un balayage vectoriel.

Bénéficiant de sa rapidité d'écriture tout en gardant une taille de sonde très faible (2 nm), le NB4 a été utilisé pour l'écriture des marques d'alignements sur le substrat Si/SiO₂ de deux pouces. L'écriture a été réalisée à une tension d'accélération de 80 kV, un courant de 2 nA et une dose de 10 C/m².

Le Raith 150 a été utilisé pour le repérage des nanofils et l'écriture électronique des électrodes. L'un des avantages du Raith 150 réside dans son MEB intégré et couplé à une platine interférométrique et à une interface logicielle, ce qui permet la navigation sur la surface entière de l'échantillon ainsi qu'une localisation précise du nanofil. Le repérage des nanofils a été réalisé à une tension d'accélération de 10 kV et à un fort grandissement (30.000X). L'écriture électronique des électrodes s'est faite dans une zone d'écriture de surface de 100² μm² [Bug-2012] à une tension de 20 kV, un courant de 0,15 nA, un grandissement de 1000X et avec nos doses optimisées (voir paragraphe IV.2.4.3).

Le but de l'optimisation de la dose est d'intégrer « les effets de proximité » qui peuvent se produire lors de l'écriture électronique si la dose reçue par la résine est plus élevée que la dose souhaitée au départ.

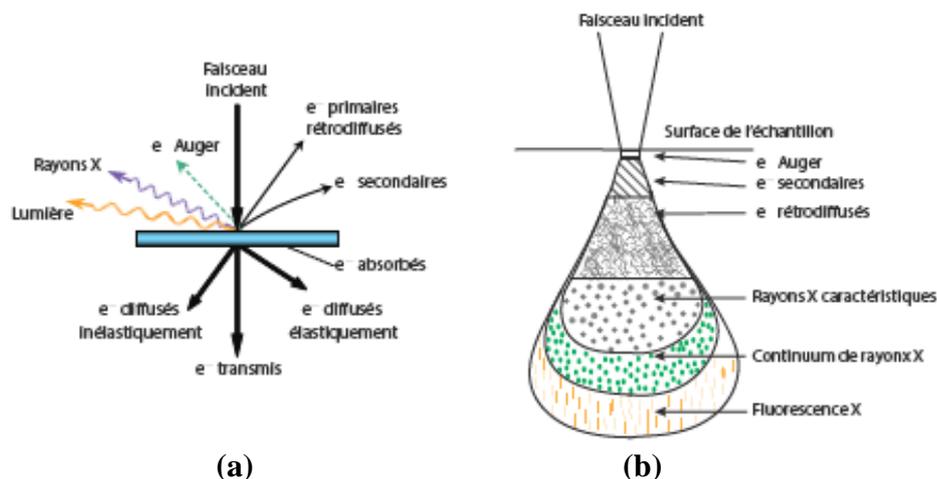


Figure 4.6: Représentation schématique (a) des interactions des électrons avec la matière ; (b) de la poire d'interaction.

En effet, l'interaction entre les électrons et la matière provoque la diffusion du faisceau d'électrons (figure 4.5(a)). Cette diffusion se traduit par la poire d'interaction (figure 4.5(b))

et entraîne la dispersion des électrons primaires lors de leur passage dans la résine puis dans le substrat [Gol-2003]. Ce dernier passage produit la rétrodiffusion des électrons qui engendre des électrons secondaires responsables à l'insolation des résines électrosensibles et ainsi l'écriture électronique se réalise à une dose plus élevée.

Les effets de proximité sont généralement un point déterminant lors de l'insolation électronique et ont des conséquences importantes sur la procédure d'écriture, particulièrement pour les motifs adjacents puisque l'insolation de l'un contribue à l'insolation de l'autre. De tels phénomènes imposent quelques restrictions de la taille et de la forme de motifs notamment pour les formes complexes avec des dimensions sub-micrométriques. Comme la taille et la forme changent d'un motif à un autre, les effets de proximité sont plus ou moins contrôlés.

Pour nos deux systèmes de lithographie (Raith 150 et NB4), la dose (D) est définie par une dose surfacique ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) qui dépend du pas choisi (a), du courant (I) et du temps d'exposition (t) selon l'équation $D = \frac{I \times t}{a^2}$.

La détermination de la dose optimale est faite par une technique basée sur la modulation de dose. Cette méthode consiste à écrire plusieurs motifs identiques en augmentant progressivement la dose dans chaque motif avec un pas et un courant fixes. Le motif élémentaire dans notre étude est constitué de deux électrodes imitant un nanofil contacté (figure 4.12). L'écriture du premier motif a débuté par la dose indiquée par le fabricant. Ensuite, la dose a été augmentée progressivement pour le motif suivant avec un incrément faible afin de déterminer précisément sa valeur optimale. Des observations MEB après métallisation et « lift-off » permettent de définir la dose optimale (figure 4.13). Une faible dose conduit à un rétrécissement du motif et à la présence de résidus de résine tandis qu'une dose élevée engendre son élargissement et l'inversion de la tonalité de la résine (d'une résine positive à une résine négative pour le cas de la PMMA par exemple). Pour une résine positive,

la partie insolée est dissoute au cours du développement alors que pour une résine négative, c'est la partie non exposée au faisceau d'électrons qui est dissoute.

Après ce petit rappel sur la lithographie et les conditions expérimentales des équipements utilisés, nous détaillons dans les sections suivantes notre procédé de contactage d'un nanofil unique. Rappelons que ce procédé est composé de cinq étapes principales : (1) préparation des substrats, (2) dispersion des nanofils, (3) écriture des contacts par lithographie électronique, (4) métallisation et (5) lift-off.

IV.2.2. Préparation des substrats

Le substrat est l'élément de base des dispositifs nanométriques puisqu'il joue le rôle d'un support mécanique et il impacte partiellement l'environnement diélectrique du dispositif. Pour notre étude, nous avons utilisé un substrat de silicium de type p de résistivité $\rho = 1-20 \Omega \cdot \text{cm}$, d'orientation (100) qui comporte une couche de silice SiO_2 thermique d'épaisseur de $300 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$.

La reproductibilité des propriétés électriques dépend de l'état de la surface du substrat. Il est alors important d'avoir une surface parfaitement propre. La procédure de nettoyage consiste à placer le substrat d'abord dans l'acétone puis dans l'éthanol sous ultrasons pendant 5 min et enfin le sécher sous flux d'azote. Le nettoyage ultrasonique par acétone permet d'éliminer les contaminants provenant de la découpe du substrat et celui par éthanol permet de rincer et de sécher le substrat.

Après le nettoyage et avant la dispersion des nanofils, des marques d'alignements ont été réalisées par le NB_4 , comme indiqué précédemment, sur le substrat Si/SiO_2 (figure 4.7). Les marques d'alignement servent à repérer les nanofils et à aligner précisément le faisceau d'électrons. Pour simplifier la procédure d'alignement, des marques sous forme de croix de différentes tailles organisées dans un réseau régulier sont utilisées. Des grandes croix sont placées aux sommets d'un carré de 5 mm de côté. Ce carré représente le champ d'écriture

global qui contient des petits carrés de $100\ \mu\text{m}$ de côté périodiquement répétés avec une période de $500\ \mu\text{m}$. Ces petits carrés sont eux même repérés par des petites croix. Un carré de $100\ \mu\text{m}$ représente un champ d'écriture local. Lors de l'écriture du motif, la platine est fixe et le champ local représente la zone de déflexion maximale du faisceau d'écriture. Dans notre cas, la taille de la zone d'écriture est constante et fixée à $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Donc le champ global est l'ensemble des champs locaux atteints par le déplacement de la platine.

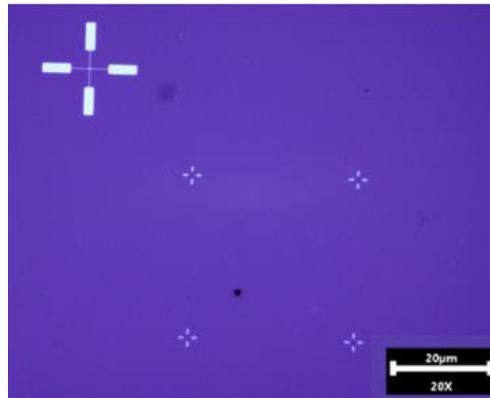


Figure 4.7: Image en microscopie optique des marques d'alignements réalisées sur un substrat Si/SiO₂.

Après l'écriture électronique des marques d'alignements, la métallisation et le lift-off, le substrat oxydé est découpé en morceaux pour que chaque morceau contienne un seul champ d'écriture global. Ce morceau est nommé « substrat récepteur » dans la suite.

IV.2.3. Dispersion des nanofils

Dans le processus technologique de la fabrication d'un dispositif basé sur un nanofil unique, les nanofils doivent être détachés de leur substrat de croissance. Afin de disperser les nanofils sur le substrat récepteur, nous avons testé plusieurs procédures :

- Frotter légèrement la surface du substrat contenant les nanofils contre la surface du substrat récepteur. Toutefois, cette méthode n'est pas appropriée puisqu'elle peut engendrer une destruction partielle des marques d'alignements ;

- Placer l'échantillon (nanofils synthétisés sur leur substrat d'élaboration) dans une fiole contenant un volume d'environ 1 ml d'isopropanol (IPA) sous ultrasons pendant quelques minutes. Sous effets d'ondes ultrasonores, les nanofils sont libérés dans le solvant. Ensuite, à l'aide d'une micropipette, nous prélevons quelques gouttes que nous déposons sur le substrat récepteur et nous laissons sécher à l'air. Cette technique autorise le contrôle de la densité de nanofils dispersés par la variation de volume de solvant et la quantité des gouttes déposées mais la concentration est faible en nanofils ;

- Déposer quelques gouttes d'isopropanol sur une surface du substrat d'élaboration. Ensuite, nous frottons cette zone avec la pointe d'une micropipette. Puis, sans retrait de la pointe, nous prélevons quelques gouttes par aspiration et nous les déposons sur le substrat récepteur. Enfin, nous laissons sécher à l'air. Cette technique est appropriée pour la dispersion des nanofils synthétisés par l'approche « top-down » puisqu'ils sont moins attachés à leur substrat de croissance que ceux synthétisés par l'approche « bottom-up ». La synthèse des nanofils par les approches « bottom-up » et « top-down » et a été décrite dans respectivement dans le chapitre II et III.

Au final, nous avons adapté la dernière technique de dispersion puisque nous envisageons contacter des nanofils de Si synthétisés par l'approche « top-down ».

IV.2.4. Contactage des nanofils

IV.2.4.1. Repérage des nanofils

Subséquentement à la dispersion des nanofils sur le substrat récepteur, nous avons procédé à leur localisation. Après avoir chargé l'échantillon dans le sas, on se positionne sur l'échantillon suite à la stabilisation du faisceau et au réglage précis du focus et de l'astigmatisme. Rappelons que la surface de notre échantillon contient un champ global qui est découpé en champs locaux. Le déplacement entre les champs locaux est réalisé par la platine interférométrique alors que celui au sein du champ local est effectué par la déflexion

du faisceau. Etant donné que le repérage s'opère au sein d'un champ local, alors la calibration de la déflexion est déterminante pour raccorder deux champs locaux consécutifs. Cette procédure de calibration est la suivante : la platine se déplace suivant une direction définie et le faisceau est défléchi dans le même sens. Alors, l'opérateur corrige le décalage entre les deux déplacements. Cette correction s'effectue dans trois vecteurs du plan à un grandissement donné. L'ensemble de procédure est répété trois à quatre fois en augmentant le grandissement selon la précision voulue.

Après la calibration de la déflexion, il est nécessaire d'adapter le champ d'écriture au repère créé par les croix d'alignement et le nanofil. En fait, notre repère réel écrit sur le schéma de « Layout Editor » (format de fichier «.gds») est un carré (figure 4.8(a)), mais dans le système de lithographie il sera écrit sur l'échantillon sous forme d'un trapèze suite aux dérives de la température et de l'électronique de commande, d'où un décalage et une déformation systématique du repère réel (figure 4.8(b)).

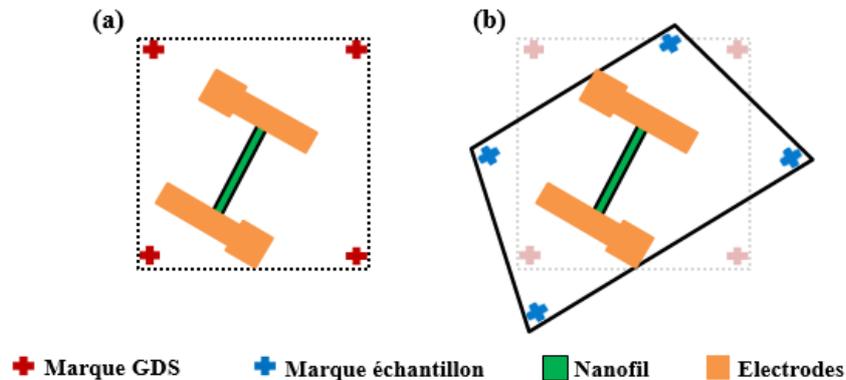


Figure 4.8: Représentation schématique de repère (a) réel (b) échantillon.

Par conséquent, pour l'adaptation entre les deux repères, nous avons commencé par définir le repère du champ d'écriture local en donnant les coordonnées des marques m1, m2 et m3 au logiciel. La quatrième marque nous sert de contrôle. Puis, nous plaçons le faisceau au centre du champ local et nous le défléchissons sur les trois marques d'alignements (m1, m2, m3) (figure 4.9(a,b)). Ensuite, nous corrigeons le décalage entre l'image et les points attendus.

Enfin, nous repérons un nanofil.

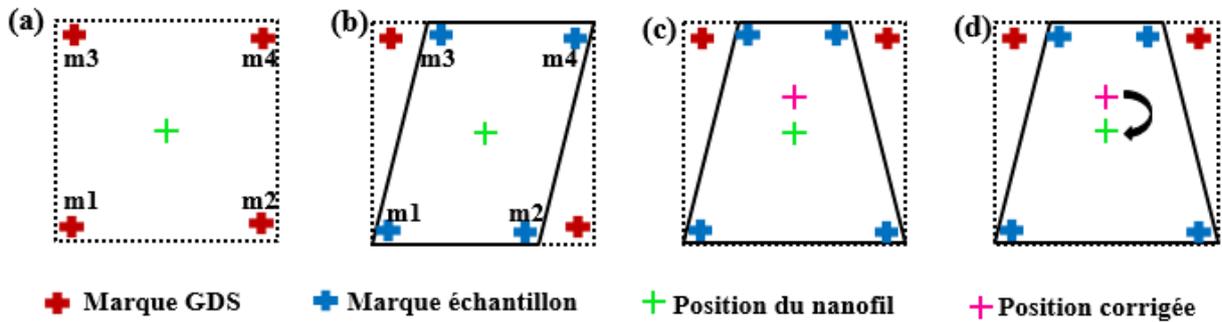


Figure 4.9: Représentation schématique de la déformation d'un champ d'écriture : (a) repère réel écrit sur le schéma gds ;(b) première méthode ; (c) détection automatique des croix ; (d) détection automatique des croix et correction de la platine.

Une erreur de repérage dont nous ignorons l'origine conduit à un décalage relatif de la position du nanofil de l'ordre du μm (figure 4.10). Etant donné que nos nanofils présentent une longueur de 700 nm à 1 μm , nous étions alors fortement handicapés par cette méthode de repérage. Par conséquent afin de bien fixer le repère d'écriture, nous nous sommes servi de la détection automatique des marques (figure 4.9(a,c)). Puis nous localisons un nanofil. Néanmoins, même avec cette méthode, le problème de décalage persiste sans pouvoir également conclure

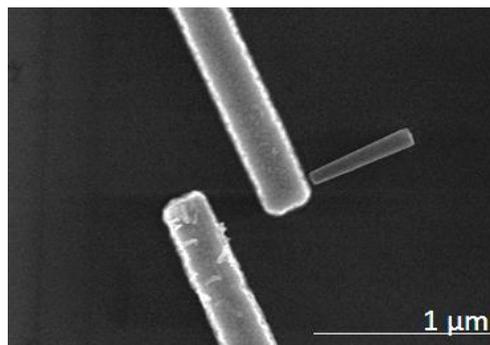


Figure 4.10: Image MEB montrant le problème de décalage d'un nanofil.

Ces essais non concluants aboutissent à la remise en cause de la machine où chaque étape devra être validée en simulant le nanofil. Nous commençons par la vérification du focus sur les quatre croix du champ global via le système de pilotage des actionneurs piézoélectriques

de la platine. Lors de cette étape, une variation du focus entre les différentes croix a été observée. Par conséquent, l'échantillon se trouve incliné et ainsi le motif ne sera pas écrit dans l'endroit souhaité comme le montre la figure 4.11. Dans cette figure, la position fictive représente la position du nanofil repéré, la position souhaitée désigne la position des électrodes lors de l'écriture électronique et la position réelle indique la position initiale du nanofil.

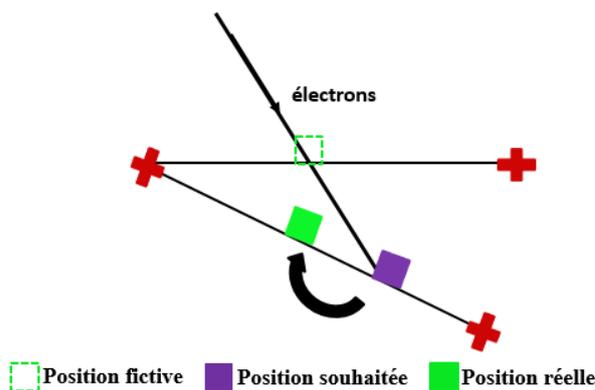


Figure 4.11: Représentation schématique de l'effet de l'inclinaison de la surface de l'échantillon sur la position de l'écriture.

En faisant faire le diagnostic de la machine par les ingénieurs de la centrale de technologie du C2N à Orsay et après la visite du constructeur, le module défaillant a été identifié et remplacé. Il est désormais donc essentiel de tenir compte de la planéité de la platine dans la procédure de repérage. Alors, notre nouvelle procédure débute par s'assurer de la planéité de la surface de l'échantillon. Puis, une fois que le réglage du focus, de l'astigmatisme, la stabilisation du faisceau et la calibration de la déflexion ont été fait, une détection automatique des croix d'alignements est exécutée. Enfin, la localisation du nanofil a lieu. Le repérage du nanofil est effectué au travers la détermination de son diamètre, sa longueur, son angle de rotation et les coordonnées de son centre. Afin d'être sûr de la position du nanofil, une procédure du contrôle qui intègre la détection automatique des marques et la détection manuelle du nanofil est réalisée. Une fois que le faisceau arrive exactement sur le nanofil repéré, les paramètres du positionnement du nanofil sont validés (figure 4.9 (a,d)).

Cette procédure de repérage est spécifique pour chaque champ local. Plus on s'oriente vers

des nano-objets plus elle devient exigeante. Dans ce cas de figure, il est préférable soit de réduire la zone d'écriture soit de travailler sur les logarithmes de la détection automatique.

IV.2.4.2. Conception de motifs

Pour dessiner le motif souhaité, nous avons utilisé le logiciel « Layout Editor » et le format de fichier dit «. gds ». Le motif est constitué de deux électrodes placées aux extrémités du nanofil (figure 4.12). Chaque électrode est constituée de deux rectangles, de largeurs de 300 nm (L1) et de 1 μm (L2), et d'un carré de 10 μm de côté (L3). Le rectangle de largeur de 300 nm est lié à l'extrémité de nanofil. La distance entre les deux électrodes est conditionnée par la longueur de nanofil repéré qui varie entre 700 nm et 1 μm (L4). Le carré de 10 μm facilite la prise de contact par pointes sous MEB. Ces caractérisations électriques seront décrites en détail dans le chapitre suivant.

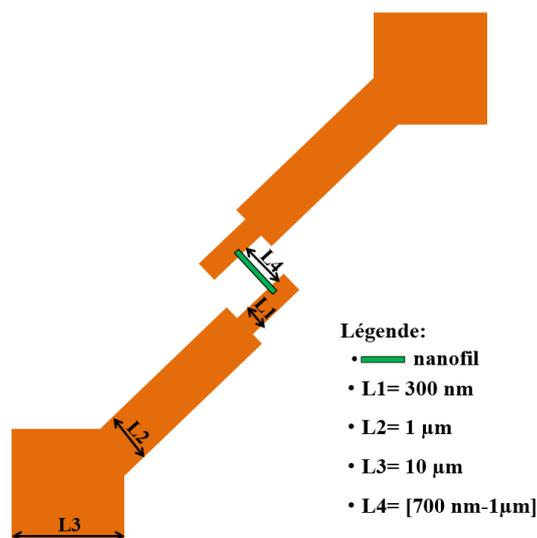


Figure 4.12: Représentation schématique du motif désiré.

IV.2.4.3. Ecriture des électrodes par lithographie électronique

Avant d'écrire les électrodes par lithographie électronique, nous avons déposé quelques gouttes d'une résine électrosensible, la 950PMMA A6 (Polymethyl methacrylate), sur le substrat, contenant les nanofils dispersés, qui est maintenu par aspiration sur un plateau tournant appelé « tournette ». Le terme 950 correspond au poids moléculaire du polymère

utilisé (950k u.m.a) et le terme A6 correspond à la nature du solvant (anisole) dans lequel on retrouve une fraction massique de 6% du polymère. La PMMA est une résine positive, sensible aux électrons et elle est l'une des résines les plus utilisées pour l'écriture électronique en raison de la résolution qui peut atteindre (~ 5 nm). L'épaisseur et l'homogénéité de la couche obtenue dépend de plusieurs paramètres comme la nature de la résine et les paramètres d'enduction (vitesse, accélération et temps de rotation de plateau, ...). Pour notre travail, la recette d'enduction de la PMMA A6 comprend un plateau de 60 s, une vitesse de 4000 tours/min et une accélération de 4000 tours/min/s. Cette recette nous permet d'obtenir une épaisseur d'environ 420 nm. Après l'enrésinement, nous avons réalisé un recuit thermique sur une plaque chauffante à 175°C pendant 3 min afin d'évaporer le solvant de la résine.

Une fois que l'échantillon est enrésiné, nous avons écrit les électrodes sur le Raith 150 à une tension d'accélération de 20 kV avec un courant de 0,15 nA et des doses optimales de $552 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le rectangle de 300 nm et de $368 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour celui de 1 μm et pour le carré de 10 μm (figure 4.13(b)).

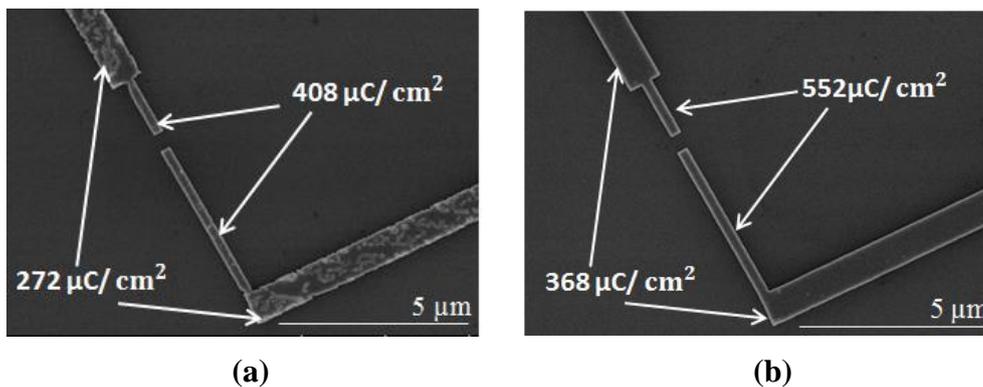


Figure 4.13: Images MEB illustrant l'effet de dose (a) doses faibles ; (b) doses optimales.

IV.2.4.4. Développement

Après l'écriture électronique des électrodes sur un nanofil, l'échantillon a été placé dans un bécher contenant une solution chimique, nommée développeur, afin de révéler les motifs

écrits dans la résine. Le développeur est choisi en fonction de la nature de la résine. Pour la PMMA, le développeur approprié est le MIBK (Metyl Isobutyl Ketone) dilué dans l'isopropanol IPA.

Dans notre projet, l'étape de développement est primordiale parce qu'elle permet de supprimer les résidus de résine dans le fond de motif qui peuvent empêcher la réalisation d'un bon contact métal/semiconducteur. Pour cela, notre recette de développement optimisée consiste à tremper l'échantillon d'abord dans une solution de MIBK:IPA (1:3) pendant 90 s accompagné par un rinçage dans l'isopropanol pendant 30 s, puis dans une solution de MIBK pur pendant 1s suivi également par rinçage dans l'IPA pendant 30 s et enfin un séchage sous azote. Ce dernier trempage dans le MIBK grave de manière uniforme (isotrope) la résine ce qui permet d'éliminer les derniers résidus sur l'échantillon au déterminent des dimensions (figure 4.14). Après un test, nous avons constaté un élargissement de 20 nm du motif.

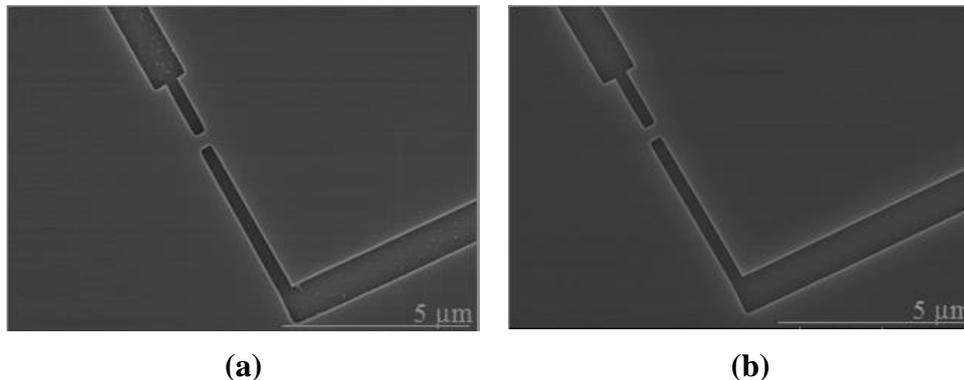


Figure 4.14: Images MEB montrant l'effet de MIBK pur sur la présence des résidus de la résine dans le fond de motif : (a) avant MIBK pur ; (b) après MIBK pur pendant 1 s.

IV.2.5. Métallisation

La métallisation consiste à déposer une couche métallique sur la surface de l'échantillon. Différentes techniques permettent la métallisation comme le dépôt électrolytique, la pulvérisation cathodique et l'évaporation. Pour notre étude, la métallisation a été réalisée par évaporation par faisceau d'électrons (le système utilisé est le Plassys MEB 550S).

L'évaporation des atomes métalliques a lieu suite à la décélération des électrons dans le métal (source) ce qui entraîne une augmentation de la température de matériau jusqu'à son point d'ébullition ou de sublimation. Après l'évaporation, les atomes se condensent sur les parois et les substrats placés en regard de la source. Le dépôt se déroule à une pression de l'ordre de 5×10^{-7} Torr et il débute dès que la vitesse de dépôt est stable. Afin d'assurer l'homogénéité du dépôt, le porte substrat est mis en rotation.

Lors de nos dépôts, nous avons utilisé des sources de titane et d'or. Le dépôt de 10 nm de Ti a été réalisé à une vitesse de 0,05 nm/s et celui de 160 nm d'Au a été effectué à une vitesse de 0,2 nm/s. Juste avant le dépôt de métal, nous avons effectué un traitement de BHF pendant 10s afin de désoxyder le nanofil. Il est à signaler que notre couche métallique possède une épaisseur de 170 nm inférieure à la moitié de l'épaisseur de la résine déposée (épaisseur totale = 420 nm) pour assurer le bon déroulement du lift-off.

IV.2.6. Lift-off

Le lift-off est une étape qui suit la métallisation afin de dissoudre la résine présente et d'enlever l'excès de métal pour ne laisser que les zones métalliques nécessaires pour le dispositif (figure 4.15). Le problème principal de lift-off est le retrait incomplet de la résine menant à la présence des résidus métalliques. Généralement, l'utilisation d'ultrasons peut faciliter l'élimination de ces résidus. Toutefois, dans notre cas de figure, l'agitation ultrasonique peut conduire à une destruction partielle du nanofil ou/et des électrodes. Par conséquent, notre procédure de lift-off consiste à placer l'échantillon dans un bécher contenant une solution d'acétone pendant une nuit. Ensuite, on le rince à l'acétone puis à l'isopropanol. Enfin, on le sèche sous flux d'azote.

Il est à noter que lors du lift-off, une couche épaisse de métal déposée peut engendrer des difficultés en raison du recouvrement des flancs de la structure par le métal. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche métallique doit être inférieure à la moitié de l'épaisseur de la résine.

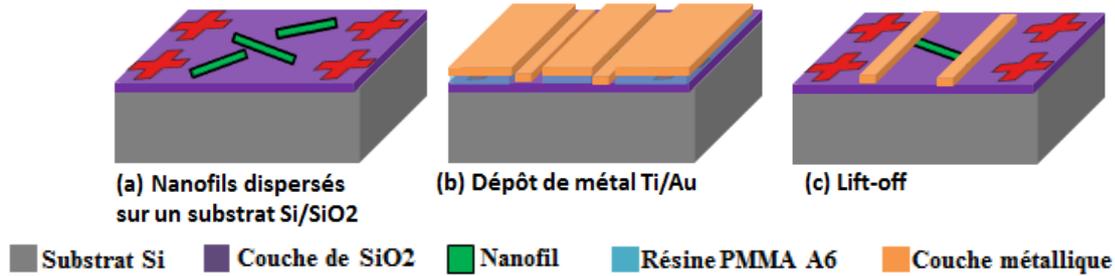


Figure 4.15: Schématisation de principe de lift-off. Pour une meilleure visualisation, seulement un nanofil dispersé est représenté dans la figure (c).

La figure 4.16 représente le résultat final de la prise de contact utilisant la lithographie électronique d'un nanofil unique de Si dont la partie active est de longueur voisine de 630 nm.

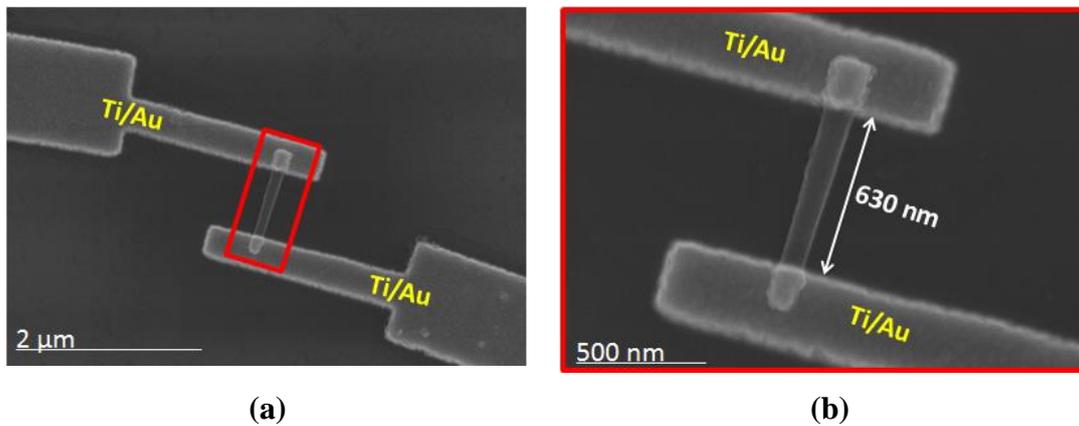


Figure 4.16: (a) Image MEB d'un nanofil contacté après lithographie électronique. Une couche métallique de Ti (10 nm) / Au (160 nm) est évaporée sur les pads, (b) zoom sur le nanofil contacté.

A travers toutes les étapes présentées ci-dessus, il apparaît que le contactage des nanofils uniques dans la configuration NW FET est long, en moyenne une semaine de fabrication pour un seul dispositif.

Le contactage de nano-objets m'a demandé de maîtriser d'autres aspects de l'écriture électronique tels que le réglage du faisceau, l'adéquation entre la finesse des motifs et la dose (courant d'écriture, dose nominale, facteur de dose, « step size », mode d'écriture) et le développement ; ainsi nous utiliserons le Raith 150 (10 kV) pour le repérage et le NB4 (80 kV, 2 nA) pour l'écriture des électrodes.

La caractérisation électrique de ces dispositifs sera présentée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [Bry-2016] J-F. Bryche, “Nanostructuration d'or pour la biodetection plasmonique et la diffusion Raman exaltée de surface: réalisation, caractérisation et modélisation”, thèse, Université Paris Saclay, 2016.
- [Bug-2012] A.De L. Bugallo, “ Fabrication and characterization of nanodevices based on III-V nanowires”, thèse, Université Paris Sud 11, 2012.
- [Gol-2003] J.I. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D.J.C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R.Michael, “Generation of X-ray in the SEM Specimen”, Electron Beam–Specimen Interactions. Springer US, 2003.
- [Gre-2004] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, et C.M. Lieber, “Growth and Transport Properties of Complementary Germanium Nanowire Field Effect Transistors”, Applied Physics Letters 84, 4176-4178, 2004.
- [Pos-1997] M. Posteck, “Charged of particule optics”, chapitre 9, livre, ISBN 9781420045543, 1997.
- [Zhe-2004] G. Zheng, W. Lu, S.J im, et C.M. Lieber, “Synthesis and Fabrication of High-Performance n-Type Silicon Nanowire Transistors”, Advanced Materials 16, 2004.

Chapitre V : Caractérisations électriques des nanofils de Si hétérostructurés 2H/3C

Introduction	154
V.1. Nature des nanofils caractérisés et contacts métalliques	155
V.2. Configurations « macroscopiques » collectives de nanofils en matrice	162
V.2.1. Description du dispositif.....	162
V.2.2. Méthodologie de mesure.....	163
V.2.2.1. Méthode de mesures en « vertical » entre contact métallique et substrat..	163
V.2.2.2. Méthode de mesures en « horizontal ».....	164
V.2.3. Mesures préliminaires	167
V.2.4. Mesures sur dispositifs complets	171
V.2.4.1. Effet du recuit de la HSQ.....	171
V.2.4.2. Effet du dopage ex-situ par SOD bore et SOD phosphore.....	183
V.2.4.3. Comparaison des mesures en « vertical » et en « horizontal ».....	188
V.2.5. Bilan	190
V.3. Mesures SSRM sur nanofils individuels dans leur matrice	190
V.3.1. Principe de la mesure SSRM	190
V.3.2. Configuration des mesures.....	193
V.3.2.1. Conditions expérimentales	193
V.3.2.2. Principe de mesure.....	194
V.3.3. Mesures préliminaires des substrats	195
V.3.4. Mesures sur dispositifs complets selon la direction axiale du nanofil.....	197
V.3.4.1. Cartographies des résistances locales	197
V.3.4.2. Mesures I(V) sur nanofil unique de Si type p enrobé	198
V.3.4.2.1. HSQ non recuite contre HSQ recuite.....	198
V.3.4.2.2. SOD bore et SOD phosphore	200
V.3.4.2.3. Conclusion.....	201
V.3.5. Mesures sur dispositifs complets selon la section transversale du nanofil	201
V.4. Mesures par pointes sous MEB sur nanofils individuels libérés	203
V.4.1. Principe de mesure.....	204

V.4.2. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type p et n « dés-encapsulés » et maintenus sur leur substrat de synthèse.....	206
V.4.2.1. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type p « dés-encapsulés »	206
V.4.2.1.1. Influence du recuit de la HSQ	206
V.4.2.1.2. Influence du dopage par les SOD B et P	208
V.4.2.2. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type n « dés-encapsulés »	211
V.4.2.2.1. Influence du recuit de la HSQ	212
V.4.2.2.2. Etude de l'influence du surdopage par SOD P.....	213
V.4.3. Influence du dopage en phosphore sur des nanofils uniques de Si gravés de type n « dés-encapsulés » contactés en configuration NW FET	215
Conclusion	217
Références bibliographiques	220

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la transformation de phase partielle dans les nanofils sur leurs propriétés de transport et d'estimer l'efficacité du dopage par la méthode ex-situ SOD (les deux effets ne sont pas complètement séparés). La géométrie 1D rend très difficile l'étude de leurs propriétés physiques comme par exemple, dans ce chapitre, leur conductivité électrique. C'est pourquoi les progrès dans la synthèse de nouveaux matériaux nanométriques avec différentes formes et divers rapports d'aspect s'accompagnent du développement nécessaire de nouvelles techniques de caractérisations fiables pour la détermination des paramètres tels que la mobilité des porteurs et leur densité ainsi que la conductivité des nanofils étudiés.

Le type des porteurs, leur concentration et leur mobilité dans les nanofils sont souvent étudiés sur nanofil unique contacté dans la configuration NW FET (voir descriptif chapitre IV). Cette approche est cependant très laborieuse et chronophage comme expliqué dans le quatrième chapitre et les résultats de mesure peuvent être limités et affectés par l'ensemble des procédés technologiques. En particulier, la qualité des contacts et les états de surface peuvent mener à de mauvaises interprétations. Nous avons donc expérimenté deux approches différentes comparatives pour la caractérisation complète de nos nanofils : (1) des mesures « macroscopiques » collectives d'un ensemble de nanofils enrésinés dans des résines (HSQ ou SOD) sur leur substrat d'origine et (2) des mesures par contact d'une pointe en haut d'un fil enrésiné ou non mais encore maintenu sur le substrat d'origine. Les résultats de ces deux configurations seront comparés pour tenter de mettre en évidence l'impact de la configuration géométrique des contacts (symétrie ou non des contacts) [Ala-2017] et l'influence de l'environnement diélectrique autour du nanofil (effet éventuel d'une passivation par les résines recuites) [Mah-2011, Ger-2016].

Pour cela, des techniques diverses ont été mises en œuvre (I-V en configuration deux pointes, SSRM, EBIC). Notre étude nécessite des contacts métal/semiconducteur, obtenus soit par dépôt soit via une pointe, dont les caractéristiques dépendent à la fois du métal choisi et du dopage du semiconducteur.

V.1. Nature des nanofils caractérisés et contacts métalliques

Notre objectif est de caractériser électriquement des nanofils de Si de types p et n obtenus par gravure dans des substrats de Si respectivement de type p et n par le procédé Bosch (voir chapitre III). Notre choix de caractériser des nanofils gravés permet d'éviter de se poser la question du contact avec le substrat puisque les nanofils et le substrat sont constitués du même matériau et donc de même concentration de dopage.

Les nanofils de Si de type p ont été gravés dans un substrat de Si de type p de résistivité $\rho_{\text{substrat}} = 0,8-1,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (concentration des dopants en bore de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}) et d'épaisseur 500-550 μm , données par le fournisseur. Pour obtenir des nanofils gravés de type n, un substrat de Si de type n, de résistivité $\rho_{\text{substrat}}=0,1-0,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (concentration des dopants en phosphore est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3}) et d'épaisseur 500-550 μm , a été utilisé.

La fabrication des dispositifs dédiés aux différentes caractérisations électriques présentées dans ce chapitre a été présentée dans le chapitre IV. Pour obtenir un dopage de type p, nous avons utilisé la résine SOD chargée en bore (désignée dans le texte par SOD B) ayant une concentration de dopants de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Pour obtenir un dopage de type n, nous avons utilisé la résine SOD chargée en phosphore (désignée dans le texte par SOD P) de concentration de dopants de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les nanofils étudiés (de type p et n) ont un diamètre moyen (D) de 100 nm et une longueur (L) de l'ordre de 450 nm et donc un rapport d'aspect (L/D) de 4,5.

Rappel sur les contacts métal/semiconducteur

L'étude de la qualité du contact métal (M) /semiconducteur (SC) est fondamentale pour évaluer les performances de tout composant semiconducteur.

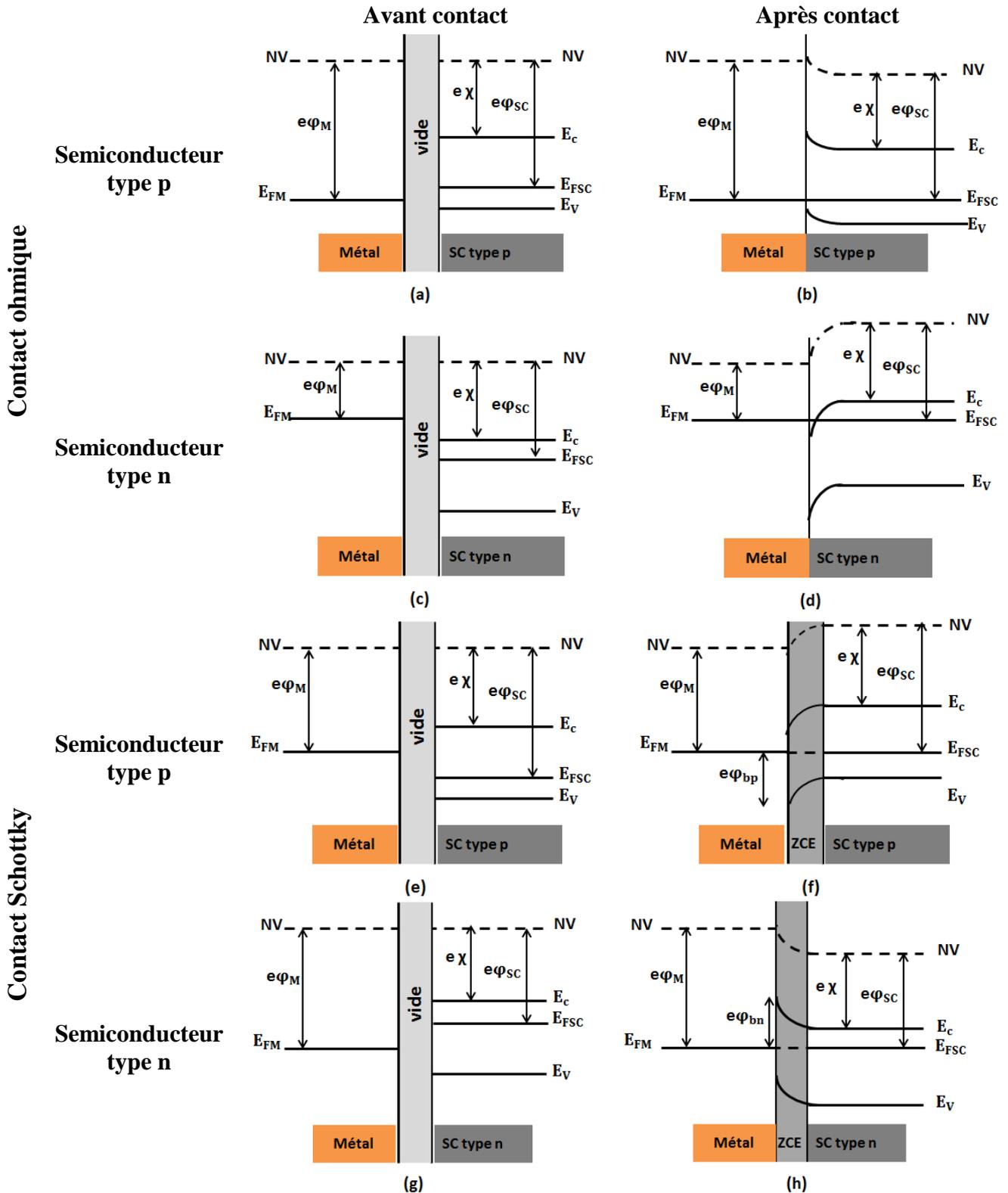


Figure 5.1: Diagrammes de bandes des contacts ohmique (en haut) et Schottky (en bas) de l'interface métal/semiconducteur, avant contact (à gauche) et après contact (à droite). N_V représente le niveau de vide, E_c et E_v sont respectivement les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence, E_F et E_{FSC} sont respectivement les énergies du niveau de Fermi du métal et du semiconducteur et χ est l'affinité du semiconducteur.

Ce contact dépend essentiellement de la différence entre les travaux de sortie des deux matériaux ($e\phi_M - e\phi_{SC}$). Il peut être soit ohmique si la différence ($e\phi_M - e\phi_{SC}$) est positive (respectivement négative) pour un semiconducteur de type p (respectivement de type n) ; soit Schottky si la différence ($e\phi_M - e\phi_{SC}$) est négative (respectivement positive) pour un semiconducteur de type p (respectivement de type n) comme les montre la figure 5.1.

Un contact ohmique se caractérise par une résistance dV/dI indépendante de la tension de polarisation appliquée ce qui conduit à une caractéristique courant-tension $I(V)$ linéaire ou quasi-linéaire. La résistance de contact est le rapport de la résistance spécifique de contact par la surface de contact. Ainsi, on réduit la résistance de contact en augmentant la surface. Un contact Schottky est caractérisé par une caractéristique $I(V)$ redresseuse à cause de l'apparition d'une barrière Schottky à l'interface M/SC. Pour un semiconducteur type n (figure 5.1 (h)) la hauteur de la barrière, ϕ_{Bn} , est donnée par :

$$\phi_{Bn} = \phi_M - \chi \quad (5.1)$$

pour un semiconducteur type p (figure 5.1 (f)), ϕ_{Bp} , est donnée par :

$$\phi_{Bp} = E_g - \phi_M + \chi \quad (5.2)$$

avec E_g l'énergie de gap de semiconducteur. Pour le Si, $\chi = 4,05$ eV et $E_g = 1,12$ eV.

Le mécanisme de transport dans un contact Schottky dépend de la concentration des dopants. Pour des niveaux de dopage faibles (n ou $p < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), le transport des porteurs à travers la jonction métal/semiconducteur est principalement dominé par l'émission thermoionique et les caractéristiques $I(V)$ de contact métal/semiconducteur type n et p sont données respectivement par :

$$I_n = S A^* \exp\left(\frac{-\phi_{Bn}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)\right] \quad (5.3)$$

$$I_p = S A^* \exp\left(\frac{-\phi_{Bp}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right] \quad (5.4)$$

où S est la surface de contact, T la température absolue, k la constante de Boltzmann et A^* la

constante effective de Richardson. Pour les nanofils de silicium de diamètre pas trop petit (d'environ 50 nm), A^* peut être approximativement égale à celle du Si massif ; $A^* = 112 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ pour le semiconducteur type n et $32 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ pour le semiconducteur type p [And-70].

Le courant total d'une diode Schottky est donné par :

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{qV}{n k T} \right) - 1 \right] \quad (5.5)$$

où n est le facteur d'idéalité et I_s le courant de saturation donné par:

$$I_s = S A^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_B}{k T} \right) \quad (5.6)$$

Pour une diode idéale, $n=1$ et pour les diodes non idéales, $n>1$, ce qui indique la présence d'autres mécanismes de transport.

Pour des niveaux de dopage élevés (n ou $p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), les propriétés de transport à travers la jonction sont déterminées par l'effet de champ [Gru-2006]. Ce mécanisme de transport engendre la réduction de la barrière Schottky ce qui permet aux électrons ou aux trous de franchir cette barrière par effet tunnel. Ainsi, la résistivité spécifique du contact diminue exponentiellement avec la racine carrée de la densité de dopage [Gru-2006] et elle peut être négligée.

Le modèle de Schottky est la plupart du temps inexact et ne permet pas de décrire la réalité de l'interface métal/semiconducteur. Par exemple, le comportement de la jonction métal-semiconducteur affecté par la présence d'une couche isolante interfaciale est souvent décrit par le mécanisme de Poole-Frenkel, qui fait intervenir une conduction par sauts dans l'isolant. Le passage des électrons dans la bande de conduction est facilité par le champ électrique intense que l'on attend dans une couche interfaciale ultra-mince. D'après le modèle de Poole-Frenkel, la densité de courant observé varierait alors comme :

$$J \propto E \exp\left(-\frac{e \varphi_B - \sqrt{\frac{e E}{\pi \epsilon}}}{K T}\right) \quad (5.7)$$

où φ_B représente la barrière de potentiel, E le champ électrique et ϵ la permittivité.

Tous les modèles évoqués plus haut supposent que les champs électriques dans le semiconducteur sont déterminés par les propriétés du matériau lui-même soumis à une contrainte électrique externe appliquée entre deux plans infinis. Dans le cas des nanofils, qui bien évidemment ne remplissent pas l'espace compris entre les électrodes permettant d'appliquer cette contrainte, le champ électrique dans le nanofil peut dépendre fortement de son environnement et de la géométrie de contact (figure 5.2).

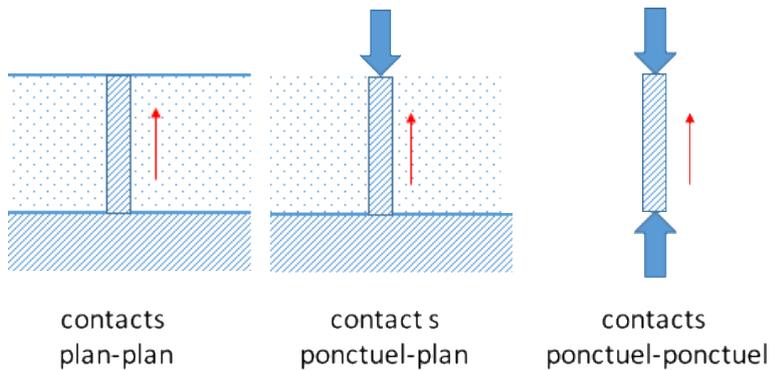


Figure 5.2 : Représentation schématique des configurations de contact. Les flèches en rouge montrent le champ électrique et les flèches en bleu montrent le contact appliqué.

Différentes configurations sont illustrées dans la figure 5.3 [Mah-2011]. Pour des contacts symétriques « plans » les équipotentielles sont parallèles et le champ électrique est constant dans le nanofil (c). Par contre lorsque les contacts sont dissymétriques i.e. un contact plan et un contact ponctuel, une accumulation de champ est prévue à une extrémité du nanofil, (b,d). Enfin, des contacts ponctuels symétriques mènent à des accumulations de champ aux deux extrémités du nanofil (a).

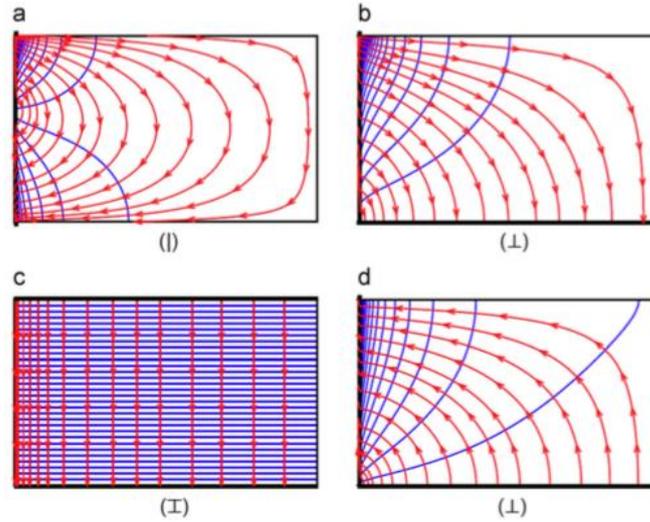


Figure 5.3: Lignes de champ (en rouge) et équipotentielles (en bleu) calculées dans les cas suivants : (a) deux contacts ponctuels aux bornes du fil, (b,d) un contact ponctuel et un contact plan, dans les 2 polarisations, et (c) contacts plan-plan [Mah-2011].

Les conséquences de cette situation particulière dans le cas de nanofils faiblement dopés sont décrites dans un article d'Alagha et al. [Ala-2017] et se traduisent par un mode de transport limité par la charge d'espace, le mode SCLC (de l'anglais « space charge limited current »). La structure semiconductrice est simplement considérée comme une zone susceptible de contenir des charges à l'intérieur d'un diélectrique, et est apparentée à un condensateur. Un nanofil de rayon r et de longueur L est ainsi assimilé à un ellipsoïde uniformément chargé dont la capacité C est égale à :

$$C \approx \epsilon_0 \epsilon_r \frac{L}{\ln(L/r)} \quad (5.8)$$

où ϵ_r est la constante diélectrique relative du diélectrique (et non celle du semiconducteur) et ϵ_0 la permittivité du vide.

La charge injectée à courant constant I atteint sa valeur stationnaire ($Q=CV=It$) au-delà du temps t qui correspond au transport d'un porteur sur la distance L . Donc $t=L/v$, où v est la vitesse d'une charge élémentaire donnée par sa mobilité μ sous le champ électrique V/L . La

densité de courant J est donc égale à :

$$J = \frac{dI}{ds} = \frac{dCV}{ds t} = \frac{dC}{ds} \mu \frac{V^2}{L^2} \approx \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{\pi r^2 L \ln(L/r)} \quad (5.9)$$

Par conséquent, les propriétés intrinsèques du semiconducteur ont peu d'influence sur le comportement en courant, à part la mobilité μ , puisque c'est la vitesse des porteurs qui détermine l'effet de charge d'espace.

Expérimentalement, on constate que l'injection des porteurs sous faible champ est ohmique et que le comportement en V^2 n'apparaît que sous un champ suffisant, au-delà de la tension V_c (ou tension de « cross-over »). La mesure de V_c est intéressante, car, pour cette valeur de tension, on peut évaluer les expressions du courant correspondant respectivement aux branches ohmique et quadratique et en tirer la densité de porteurs. Soit :

$$J = ne\mu \frac{V_c}{L} = \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V_c^2}{\pi r^2 L \ln(L/r)} \quad (5.10)$$

D'où

$$n = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V_c}{\pi e r^2 \ln(L/r)} \quad (5.11)$$

A propos du choix du métal pour l'obtention d'un contact ohmique sur des nanofils de Si, la littérature n'est pas unanime. Par exemple pour l'obtention d'un contact ohmique sur des nanofils de Si de type n, des couches titane-or (Ti/Au) [Sch-2009], aluminium-or (Al/Au) [Cui-2000] et nickel-or (Ni/Au) [Kor-2009] ont été utilisées. Le contact ohmique sur les nanofils de Si de type p peut être obtenu par le dépôt par exemple d'une couche d'Al/Au [Cui-2003], de Ti/Al/Ti/Au [Mot-2011] et de Ni [Sch-2009]. Plusieurs paramètres peuvent expliquer le fait que les mêmes métaux produisent des contacts ohmiques à la fois sur n et p, comme la concentration des dopants dans les nanofils et les conditions de recuit de la couche métallique.

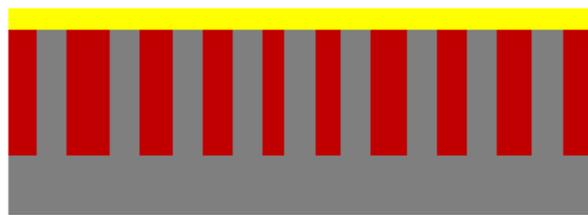
Dans notre travail, afin de produire un contact ohmique sur les nanofils de Si gravés de type

p et n, deux couches métalliques d'Al/Au et de Ti/Au ont été testées sur les substrats de synthèse de Si respectivement de type p et n. Les mesures montrent que la couche Al/Au (respectivement Ti/Au) forme un contact ohmique (respectivement Schottky) avec le substrat de type p. Pour le substrat de type n, c'est l'inverse, c'est-à-dire qu'un contact ohmique est obtenu avec le Ti/Au et un contact Schottky est obtenu avec l'Al/Au. Par conséquent, pour la caractérisation électrique des nanofils de Si de type p, nous avons déposé une couche de 50 nm d'Al et de 165 nm d'Au et pour la caractérisation des nanofils de type n, nous avons utilisé une couche de 10 nm de Ti et de 160 nm d'Au. Les dépôts ont été réalisés par évaporation par faisceau d'électrons (le système utilisé est le Plassys MEB 550S). Les dépôts de l'Al et de Ti sont réalisés respectivement à une vitesse de 0,025 nm/s de 0,005 nm/s, et celui d'Au se déroule à une vitesse de 0,2 nm/s.

V.2. Configurations « macroscopiques » collectives de nanofils en matrice

V.2.1. Description du dispositif

Le premier dispositif que l'on souhaite caractériser électriquement est un ensemble de nanofils de Si gravés de type p (voir caractéristiques dans le paragraphe précédent) contactés en matrice comme le schématise la figure 5.4.



■ Nanofil de Si et substrat Si ■ Résine (HSQ ou SOD B ou SOD P) ■ Plot de contact métallique

Figure 5.4: Schéma en coupe d'un ensemble de nanofils de Si contactés en matrice.

Dans ce cas de figure, la résistance R^* de l'ensemble de nanofils contactés en parallèle est donnée par :

$$\frac{1}{R^*} = \frac{N}{r_{\text{nanofil}} + r_{\text{contact}}} + \frac{1}{R_{\text{oxyde}}} \quad (5.12)$$

où N est le nombre de nanofils présents sous le plot de contact, R_{oxyde} la résistance de la couche de HSQ ou de SOD (B et P), r_{nanofil} la résistance d'un nanofil et r_{contact} la résistance de contact d'un nanofil. On peut tenter d'évaluer r_{contact} en mesurant la résistance de contact sur un substrat de même type et de même dopage. Alors r_{contact} est donnée par :

$$r_{\text{contact}} = \frac{S}{s} R_c \quad (5.13)$$

où R_c est la résistance de contact mesurée entre le substrat de Si de type p et la couche métallique, S la surface du plot de contact ($S = 3 \times 10^5 \mu\text{m}^2$) et s la surface de contact d'un nanofil (surface d'un cylindre de diamètre de base 100 nm et de hauteur de quelques nanomètres). En estimation minimale, la surface de contact s peut être considérée comme la surface d'un cercle de diamètre 100 nm ($s = 7850 \text{ nm}^2$) et en estimation maximale, elle serait égale à 12560 nm^2 en prenant 15 nm de hauteur.

V.2.2. Méthodologie de mesure

Afin d'étudier les propriétés électriques de l'interface 3C/2H et du dopage ex-situ par les SOD B et P sur un ensemble de nanofils dans leur matrice (HSQ ou SOD), nous avons utilisé deux approches : (1) des mesures en « vertical » entre le contact métallique en haut des nanofils et l'arrière du substrat de Si de type p, et (2) des mesures en « horizontal » en s'inspirant de la méthode TLM (Transmission Line Model) dont le principe est décrit ci-dessous.

V.2.2.1. Méthode de mesures en « vertical » entre contact métallique et substrat

Les mesures en « vertical » entre le contact métallique et le substrat de Si de type p ($\rho_{\text{substrat}} = 0,8-1,2 \Omega.\text{cm}$) permettent la détermination de la résistance totale du dispositif, R_T , qui est la somme de la résistance de l'ensemble de nanofils contactés en matrice, R^* (équation. 5.12), et de la résistance du substrat, R_{substrat} , placées en série. Lorsque la mesure est réalisée sur le substrat avant gravure, R_T est la somme de R_{substrat} et de la résistance de contact R_c . Ces caractérisations ont été réalisées avec des pointes en tungstène ayant un rayon de courbure de

12 μm . Nous avons utilisé le Keithley 236 SMU (Source Meter Units) comme source de courant (figure 5.5) qui est limitée à 100mA. L'automatisation de la mesure est réalisée par un programme Labview. Ce genre de mesure n'est pas perturbé par le contact pris au niveau de la face arrière parce que sa surface est grande (résistance négligeable). Les mesures sont systématiquement réalisées en fixant la masse sur le contact métallique supérieur : **le sens « direct » correspond donc à une polarisation positive de la face arrière du substrat.**

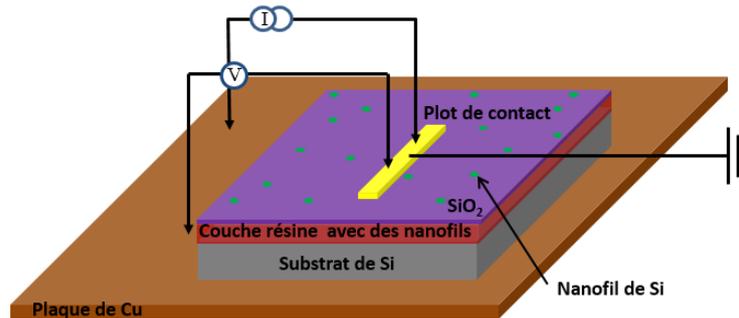


Figure 5.5: Schéma de principe de la mesure en « vertical » avec une polarisation par le substrat et la masse sur le pad métallique.

V.2.2.2. Méthode de mesures en « horizontal »

Nous nous sommes inspirés de la méthode de mesure TLM. La méthode des TLM est fréquemment utilisée pour déterminer la résistance spécifique de contact entre un métal et un semiconducteur déposé en couche mince sur un substrat. Elle est fondée sur l'hypothèse que la résistance de contact est déterminée par l'interface métal/semiconducteur et que la résistivité de la couche sous le contact est uniforme. Cette technique consiste à réaliser des plots rectangulaires (de largeur d et de longueur w) séparés par différentes distances L et de mesurer la résistance entre ces plots.

La résistance de contact R'_c est déterminée en traçant la variation de R_{TLM} en fonction de l'espacement L comme schématisé sur la figure 5.6(b). L'équation de la droite obtenue est :

$$R_{\text{TLM}}(L) = 2R'_c + L \frac{R_{\text{SH}}}{w} \quad (5.14)$$

Avec w la longueur du pad métallique et R_{SH} la résistance carrée (« R Sheet ») qui représente

la résistance de la couche semiconductrice.

D'après l'équation (5.14), la résistance de contact R'_c est égale à la moitié de l'ordonnée à l'origine de la caractéristique électrique d'un motif TLM. La résistance carrée est donnée par la pente de la droite connaissant w .

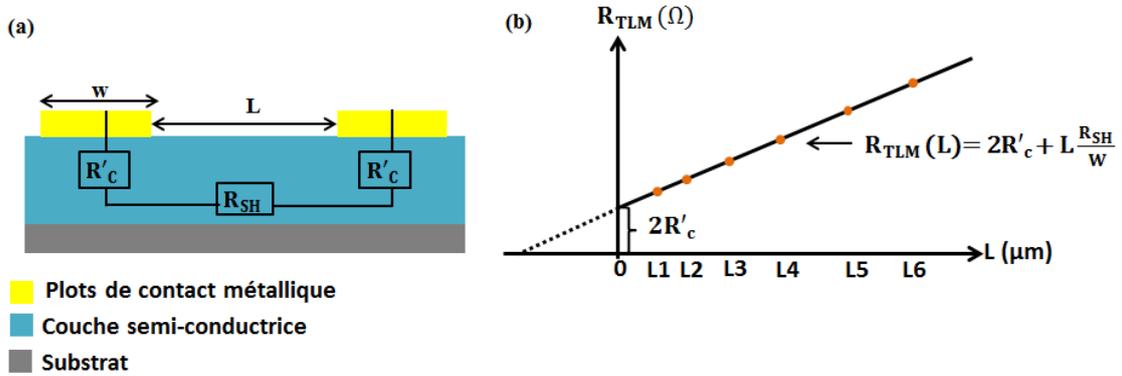


Figure 5.6: (a) Circuit électrique d'une structure TLM ; (b) caractéristique électrique d'un motif TLM.

L'intérêt de l'utilisation de la méthode TLM pour la mesure de la résistance de contact est de s'affranchir de la résistance du substrat. Ceci va être utilisé pour remonter à la résistance des nanofils contactés en matrice. C'est pourquoi, en s'inspirant du principe de la méthode TLM, nous avons essayé de caractériser électriquement des ensembles de nanofils par des mesures en horizontal. Dans ce cas de figure, la résistance de contact (R'_c) sera composée de plusieurs contributions dont la résistance des nanofils (figure 5.7) tel que :

$$\frac{1}{R'_c} = \frac{N}{r_{\text{nanofil}} + r_{\text{contact}}} + \frac{1}{R_{\text{oxyde}}} \approx \frac{1}{R^*} \quad (5.15)$$

Donc la résistance des nanofils dans leur matrice (R^*) est égale à la moitié de l'ordonnée de l'origine de la courbe R_{TLM} en fonction de L .

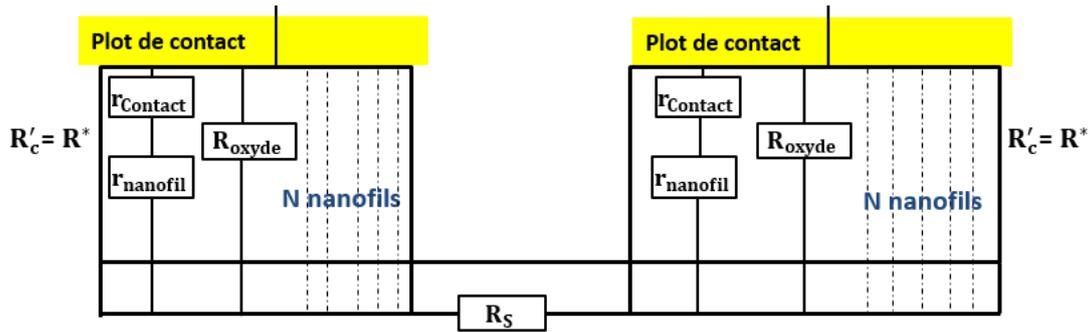


Figure 5.5: Circuit électrique d'une structure TLM réalisée sur un ensemble de N nanofils pour des caractérisations en « horizontal ».

Alors, pour tenter de remonter à la résistance des nanofils verticaux contactés en matrice, nous avons réalisé un motif TLM sur un ensemble de nanofils comme illustré sur la figure 5.8. Les plots de contact métalliques possèdent une largeur $d=200 \mu\text{m}$ et une longueur $w=1500 \mu\text{m}$ et sont espacés de $L1= 10 \mu\text{m}$, $L2= 20\mu\text{m}$, $L3= 50 \mu\text{m}$, $L4= 100 \mu\text{m}$, $L5=200 \mu\text{m}$ et $L6= 300 \mu\text{m}$.

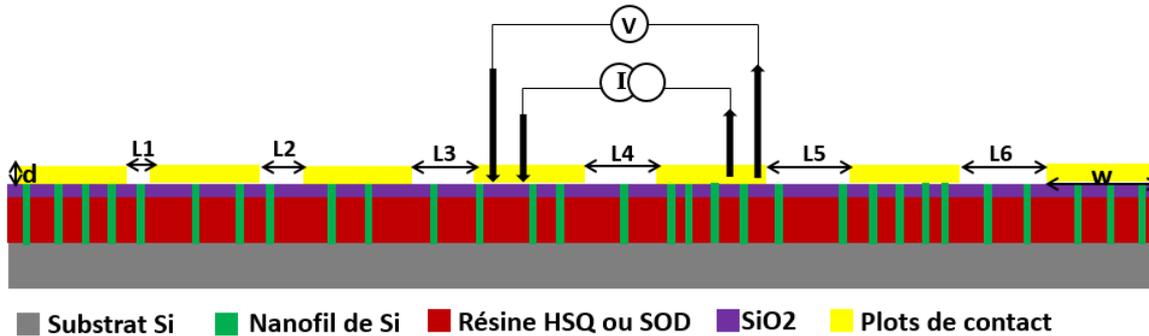


Figure 5.8: Schéma en coupe de la structure TLM réalisée sur un ensemble de nanofils pour des mesures en « horizontal ».

L'extraction de la résistance R_{TLM} par les mesures en « horizontal » a été réalisée avec le même appareillage (Keithley et pointes en tungstène) que celui utilisé pour des mesures en vertical. Le Keithley pour ces mesures fonctionne en configuration 4 pointes : le courant est appliqué entre deux pointes et la tension, limitée à $\pm 5V$, est mesurée entre les deux autres pointes comme le schématise la figure 5.9. Le principe de la mesure consiste à mesurer $I(V)$ pour chaque espacement donné.

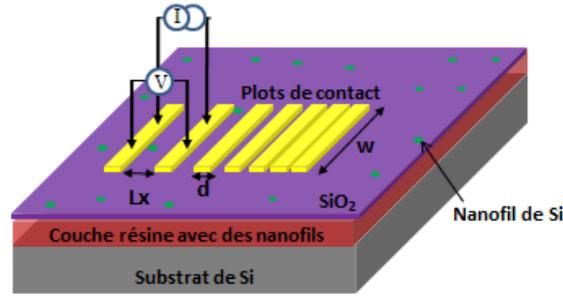


Figure 5.9: Schéma de principe de la mesure en « horizontal » en s'inspirant de la méthode TLM.

V.2.3. Mesures préliminaires

Pour extraire la résistance de contact sur le substrat d'origine et la résistance de l'oxyde, nous avons réalisé des caractérisations, respectivement sur le substrat de Si de type p nu et enrobé par la HSQ et par les SOD (B et P) recuites à différentes températures, par les deux techniques de mesure.

Mesures sur substrat nu

Mesures en « vertical »

La caractéristique $I(V)$ obtenue sur le substrat de Si de type p de référence montre bien qu'après recuit de la couche métallique à 300°C , le contact obtenu est ohmique (figure 5.10). La résistance mesurée est $R_T = R_{\text{substrat}} + R_c = 20 \Omega$. D'après les données du fournisseur la résistivité du substrat est comprise entre $0,8$ et $1,2 \Omega \cdot \text{cm}$. Donc R_{substrat} est comprise entre 14 et 21Ω avec $S = 0,003 \text{ cm}^2$ la surface du pad métallique et $l = 525 \mu\text{m}$ l'épaisseur du substrat. On peut donc en déduire que la résistance du substrat, R_{substrat} , est prédominante dans la mesure de R_T .

Il s'avère donc difficile d'évaluer la résistance de contact par cette approche de mesure ; d'où l'intérêt de réaliser des mesures en « horizontal ».

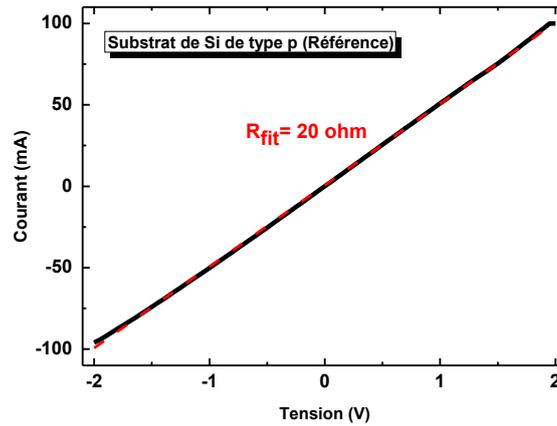


Figure 5.10: Caractéristique $I(V)$ réalisée par une mesure en « vertical » sur le substrat de Si de type p recouvert d'un contact Au/Al de $200 \times 1500 \mu\text{m}^2$ ($0,003 \text{ cm}^2$).

Mesures en « horizontal »

Les mesures en « horizontal » réalisées sur le substrat de référence de Si de type p indiquent aussi que le recuit de la couche métallique Al/Au sous Ar- H_2 à 300°C pendant 10 min améliore la qualité du contact. En fait, avant le recuit, la résistance de contact est de 5Ω (figure 5.11(b)) contre 2Ω après le recuit (figure 5.11(d)). La résistance spécifique de contact serait donc de $2 \times 3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ soit $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur s'avère un peu grande devant celles rapportées dans la littérature, situées entre 5×10^{-5} et $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$, mais celles-ci sont obtenues pour des contacts ohmiques réalisés soigneusement, avec un surdopage de surface préalable et un recuit optimisé.

Il est intéressant d'évaluer la résistance de contact attendue sur un nanofil à partir de cette mesure de résistance spécifique. Avec s compris entre 7850 et 12560 nm^2 , en fonction des hypothèses faites sur la géométrie du sommet des fils (voir l'équation 5.13 et la discussion qui suit), la résistance de contact d'un nanofil r_c serait comprise entre 48 et $76 \text{ M}\Omega$. Cela signifie que la résistance attendue de quelques milliers de nanofils en parallèle sous un pad métallique devrait être de l'ordre du $\text{k}\Omega$, ce qui ne se vérifiera pas par la suite. Cette évaluation de la

résistance de contact d'un nanofil, r_{contact} , par une simple règle de trois s'avèrera très erronée.

Par conséquent, les mesures réalisées en vertical et en « horizontal » sur le substrat de Si de type p nu confirment que la mesure en « horizontal » est un peu plus précise pour remonter à la résistance de contact et montrent que la résistance extraite de la mesure en « vertical » est effectivement dominée par celle du substrat, qui correspondrait à une résistance série de 18Ω en mesure verticale.

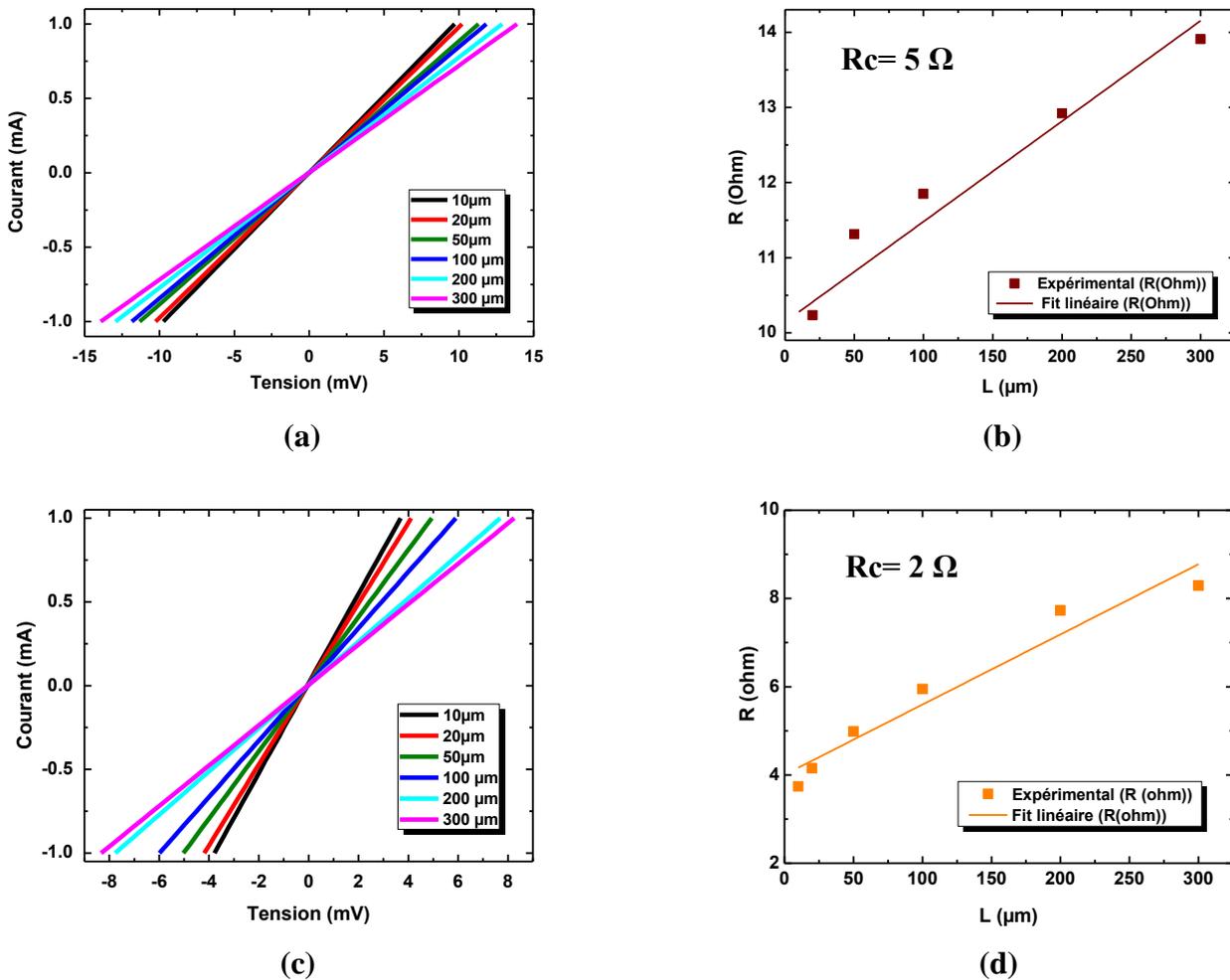


Figure 5.11: (a, c) Caractéristiques $I(V)$ et (b,d) caractéristiques électriques du motif TLM montrant l'effet de la température de recuit de la couche métallique Al/Au déposée sur un substrat de référence. (a, b) sans recuit, (c,d) après recuit sous Ar-H_2 à 300°C pendant 10 min.

Caractérisation de la résistance des couches de résine

HSQ

Les caractérisations électriques d'un substrat de Si de type p enrésiné par la HSQ par les deux approches (en « vertical » et en « horizontal ») montrent que la HSQ est isolante indépendamment de la température de recuit. La résistance de l'oxyde formé dans ce cas est infinie.

SOD bore et phosphore

Les variations de courant en fonction de la tension sur les substrats de Si de type p enrésinés par une couche de SOD B (bore) et SOD P (phosphore) montrent une conduction non nulle. Mais ces variations ne sont pas toujours reproductibles et sont dépendantes de la température de recuit. A titre d'exemple, avec un recuit à 900°C, la SOD B conduit légèrement et la SOD P est conductrice (figure 5.12) avec respectivement une résistance de l'oxyde de l'ordre de $10^5 \Omega$ et de 425Ω . On peut donc conclure que les SOD B et P recuites à 900°C fuient. Les fuites peuvent provenir de craquelures dans les couches de résines après recuit. Le fait que la SOD P conduise plus que la SOD B peut être la conséquence de l'existence d'un nombre plus élevé de craquelures dans la SOD P que dans la SOD B. Pour éviter les fuites, nous avons alors déposé une couche de SiO_2 avant la métallisation (voir paragraphe IV.1).

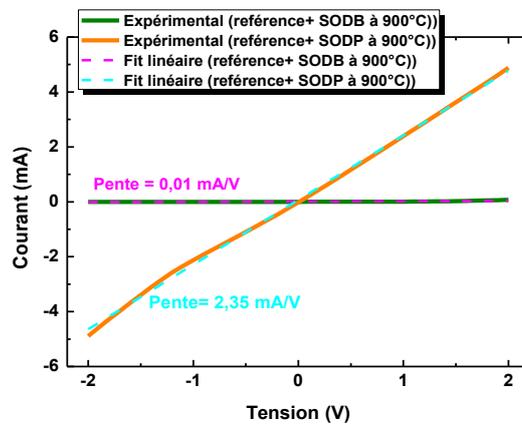


Figure 5.12: Caractéristiques $I(V)$ réalisées sur un substrat de Si de type p enrobé par les SOD B et P recuites à 900°C.

V.2.4. Mesures sur dispositifs complets

V.2.4.1. Effet du recuit de la HSQ

Mesures en « vertical »

La figure 5.13(a) montre les caractéristiques I(V) réalisées pour une mesure en « vertical » sur un ensemble de nanofils de Si de type p gravés par RIE (« Reactive Ion Etching ») et enrobés dans la HSQ. L'ensemble est soit non recuit ou recuit à différentes températures (600, 700 et 900°C). Avant le recuit, le courant traversant les nanofils est pratiquement nul (courbe non affichée dans la figure 5.13(a)). La réalisation d'un recuit engendre une augmentation du courant et la production de caractéristiques I(V) non symétriques. En polarisation directe (attention : tension positive appliquée au substrat), un recuit à 600 ou 700°C engendre une conduction électrique des nanofils quasiment au niveau du substrat de Si (la référence sans nanofils). A plus haute température de recuit (900°C) le courant direct diminue un peu.

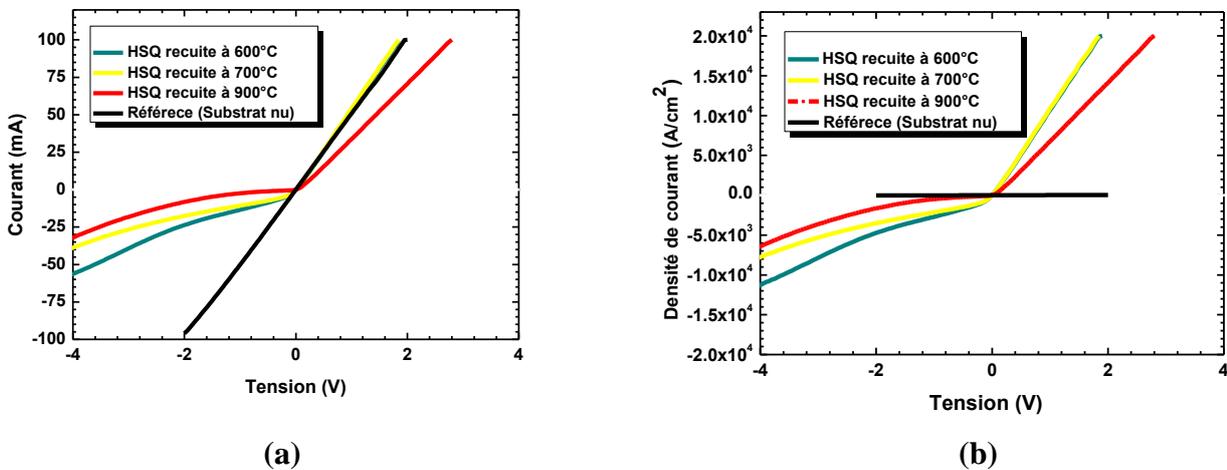


Figure 5.13: Caractéristiques (a) I(V) et (b) J(V) montrant l'influence de la température de recuit sur la conduction des ensembles de nanofils de Si enrobés dans la HSQ.

En inverse, les caractéristiques ne sont pas linéaires et l'augmentation de la température de 600°C à 900°C mène aussi à une diminution du courant mesuré. On pourrait donc penser que des modes de conduction différents apparaissent dès qu'un recuit est réalisé. L'affichage des résultats en densité de courant confirment cette tendance (figure 5.13(b)), sachant que le

rapport des surfaces d'injection de courant entre le substrat nu et l'ensemble de nanofils de 100 nm de diamètre ($S = 0,003 \text{ cm}^2$ pour la référence, $s' = 63750 \times 0,78 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ où 63750 est le nombre de nanofils sous un pad), est d'environ 600. Le rapport des densités de courant nanofils/référence est de 514, 528 et 307 pour les températures de recuit de 600, 700 et 900°C respectivement. La densité de courant dans les nanofils est donc largement supérieure à la densité de courant dans le substrat (pourtant de même nature). Par ailleurs, la résistance totale mesurée en direct est d'environ 20 Ω , ce qui confirme que la résistance de contact sur les nanofils ne peut être simplement déduite par une règle de trois de la mesure de R_c sur le substrat, puisque dans ce cas une résistance supérieure à 750 Ω serait obtenue.

Dans le cas de nanofils modérément dopés, on peut considérer que les équipotentielles dans le diélectrique qui entoure les nanofils sont prolongées à l'intérieur de ceux-ci [Mah-2011]. Le champ électrique peut donc y être évalué, en considérant, comme dans la figure 5.3(c), des contacts étendus de chaque côté des nanofils (i.e. contact métallique en haut des nanofils et le substrat en bas jouant le rôle de l'autre contact). La tension réellement appliquée aux bornes de la HSQ recuite est égale à la différence de potentiel appliquée à l'ensemble substrat-nanofils diminuée de la chute de tension dans le substrat. A un courant de 100 mA par exemple (max. courbe figure 5.13), la tension mesurée sur le dispositif total est de 2V. La tension aux bornes des nanofils serait seulement de 0,2V en considérant une résistance de 18 Ω associée au substrat (i.e chute de potentiel dans le substrat de 1,8 V). Le champ dans les nanofils serait donc de l'ordre de $4 \times 10^3 \text{ V/cm}$ pour une longueur de nanofils de 450 nm. Par ailleurs, la mesure sur toute la surface du substrat donne la même intensité pour un champ de seulement 38 V/cm, soit environ 100 fois inférieur. Il n'est donc pas exclu que l'injection des porteurs dans les nanofils sous un champ 100 fois plus élevé soit beaucoup plus efficace, d'où une résistance de contact très faible. Si on examine la caractéristique $J(E)$ (densité de courant en fonction du champ) tracée en Log-Log sur la figure 5.14, on constate que la densité de

courant en direct devient effectivement proportionnelle au champ pour un champ E supérieur à quelques 10^3 V/cm. En deçà, J varie environ en $E^{3/2}$, de façon analogue à la loi de Child-Langmuir, ce qui suggère un mécanisme d'injection assisté par le champ et limité par la charge d'espace. Dans cette hypothèse, nous prendrons le parti de négliger la résistance de contact sur les nanofils.

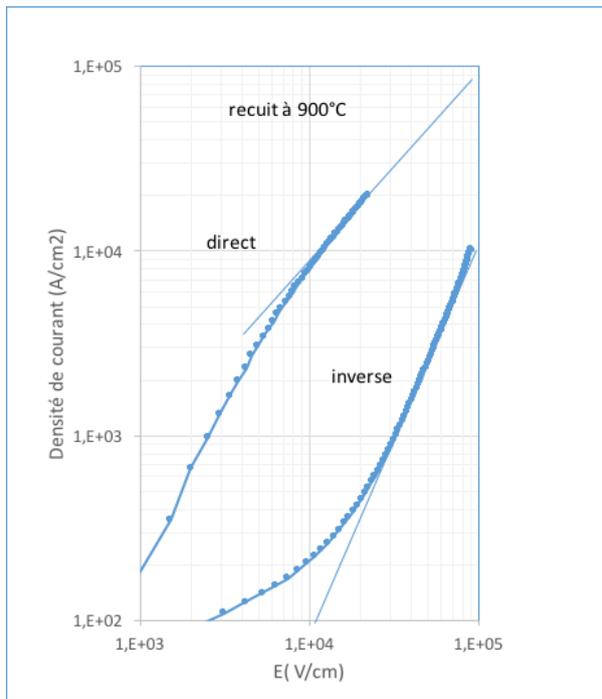


Figure 5.14: Caractéristique $J(E)$ en Log-Log, densité de courant, mesurée en vertical pour un recuit à 900°C en fonction du champ aux bornes des nanofils. Le champ est calculé en supposant une résistance série de 18Ω associée au substrat. Rappel: le sens direct correspond à une tension positive appliquée au substrat.

Température de recuit	Conductivité σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Hypothèse 1		Hypothèse 2	
		p / n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) résultante	μ_p/μ_n ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	p / n (10^{16} cm^{-3}) Résultantes
Avant recuit	≈ 0	-	-	-	-
600°C	≈ 10	10^{16}	6250 (!)	500 / 1200	12,5 / 5,2
700°C	≈ 10	10^{16}	-	500 / 1200	-
900°C	0,85	10^{16}	530	500 / 1200	1,06 / 0,44

Tableau 5.1 : Résultats des mesures $I(V)$ en direct et hypothèses en termes de concentrations de porteurs et mobilités.

Il reste à expliquer le niveau très élevé des densités de courant observées en polarisation directe. Les conductivités déduites des densités de courant en fonction du champ, évaluées en

supposant une conduction au cœur des nanofils, sont regroupées dans le tableau 5.1, ainsi que les hypothèses à faire sur le niveau de dopage et la mobilité pour rendre compte de ces mesures. Si on suppose une densité de trous dans les nanofils égale à celle du substrat, soit 10^{16}cm^{-3} , alors il faut supposer une mobilité de trous de plus de $6000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les recuits à 600 et 700°C, tout à fait irréaliste dans le silicium et même en III-V. Si on suppose au contraire des mobilités $\mu_p \approx 500\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, et $\mu_n \approx 1200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ soit de l'ordre de celles données pour le Si massif à température ambiante, les concentrations de porteurs p ou n seraient alors respectivement de l'ordre de 13 et $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Dans le cas du recuit à 900°C, on constate dans le tableau 5.1 que la concentration initiale d'impuretés acceptées dans les nanofils pourrait être suffisante pour rendre compte de la mesure. Néanmoins, l'hypothèse d'une mobilité aussi élevée dans les nanofils que dans le volume est très optimiste. L'ajustement de la densité de porteurs et des mobilités dans les nanofils n'aboutissant pas à une solution satisfaisante, en particulier pour les recuits modérés, il est nécessaire de supposer qu'il existe un mode de conduction excédentaire en parallèle avec les nanofils. Le fait que le courant collecté soit quasi identique avec et sans nanofil suggère que la surface de collection formée par l'interface HSQ/substrat + nanofil/substrat est aussi grande (voire plus grande) et aussi conductrice que la surface métallique du contact supérieur. Une telle situation serait possible en supposant une couche conductrice à l'interface HSQ/Si, cette couche conductrice se prolongeant à la surface des nanofils pour amener les porteurs jusqu'au contact métallique supérieur. Cette couche pourrait être issue des états de surface induits par la couche fluorocarbonée résiduelle et les défauts d'irradiation résultant du processus de gravure ionique réactive. Un recuit à température modérée (600-700°C) guérirait les défauts les plus actifs (centres de recombinaison ou charges fixes), ce qui permettrait le passage du courant. Il pourrait être aussi considéré comme un "recuit d'activation" de la couche interfaciale conductrice. On constate, par contre, qu'un recuit à une température plus élevée (900°C)

réduit l'effet de ce mode de conduction excédentaire (s'il existe) ; le courant passe alors plus majoritairement dans le cœur des nanofils, comme cela ressort du tableau précédent. Un scénario possible est décrit dans la figure 5.15. Le mécanisme de suppression des états électroniques associés au mode de conduction de surface reste à élucider. Néanmoins, à une température de 900°C sous air, l'oxydation peut être suffisamment efficace pour modifier ou supprimer les états de surface mis en cause. Par ailleurs, l'hypothèse d'une couche interfaciale conductrice sera confortée dans la suite par des mesures par SSRM en coupe transverse (figure 5.31).

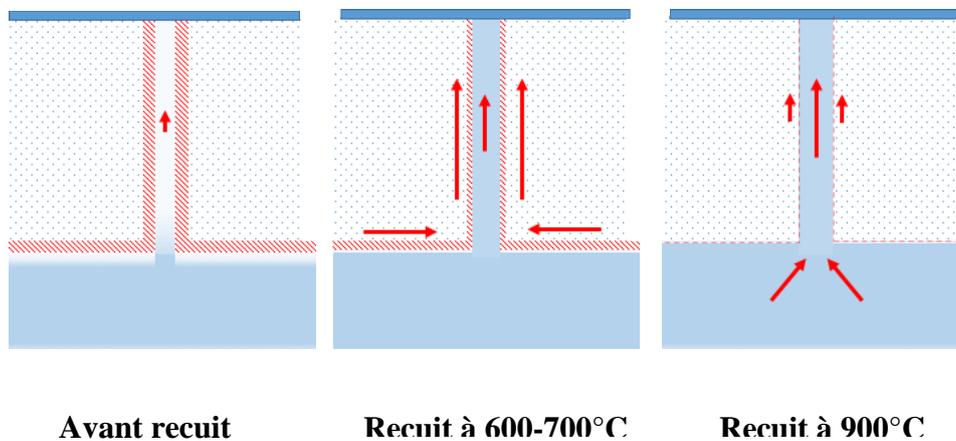


Figure 5.15: Effet des états d'interface vs. recuit, scénario possible:

- Avant recuit, on peut supposer une densité de charges fixes assez élevée pour repousser les porteurs du substrat et dépléter les nanofils (pincement). Le transport est alors négligeable. Une alternative envisageable, qui mène au même résultat, est que les états de surface se comportent comme des centres de recombinaison.
- Après recuit à 600-700°C : les états encore présents se comportent comme des impuretés accepteuses. Le courant passe alors principalement par la couche interfaciale entre silicium et HSQ.
- Après recuit à 900°C : la presque totalité des défauts a été guérie, et l'essentiel du courant passe par les nanofils.

Les flèches représentent la conduction des trous de la couche d'interface ou de cœur (plus ou moins longues suivant que la conduction est faible ou forte).

Le mécanisme de conduction incriminé reste évidemment à déterminer, en tenant compte du fait qu'il est pratiquement inefficace en polarisation inverse. Il ne s'agit donc pas d'une couche "métallique". Néanmoins, il est possible de discuter de la nature des porteurs impliqués. Les électrons peuvent participer au courant dans les deux polarisations : en direct, par recombinaison avec les trous venant du substrat ; en inverse, les électrons sont collectés par le contact métallique, même s'il était de type Schottky puisqu'il serait passant pour les électrons. Par contre les trous sont repoussés par le champ électrique en inverse, même si le contact est réputé ohmique, et ce d'autant plus si le contact est Schottky. Une zone de charge d'espace apparaîtrait ainsi entre domaines n et p, ce qui explique l'effet de redressement. Tout ceci laisse supposer que le courant en inverse est assuré par les électrons prélevés parmi les porteurs minoritaires dans le substrat. On serait en présence d'une structure s'approchant d'une jonction p-n.

Dans la figure 5.14, on peut constater qu'en inverse (i.e. polarisation négative appliquée au substrat) la densité de courant varie comme le carré du champ au-delà d'un certain seuil. La figure 5.16 montre ce même comportement pour les températures de recuit de 600 et 700 °C : on observe une variation linéaire (J proportionnelle à V) et l'autre quadratique (J proportionnel à V^2) ; ce qui est la signature d'une conduction SCLC (Space Charge Limited Current). Ce mode de conduction a été précédemment mis en évidence dans des nanofils semiconducteurs par Talin et al. [Talin-2008]. De manière générale, la conduction SCLC peut se produire dans le cas de contacts ohmiques lorsque le dopage intrinsèque est faible et/ou que la concentration des charges piégées est importante. Il existe généralement une tension de « cross-over », notée V_c , entre une conduction ohmique à faible tension et une conduction SCLC aux tensions plus élevées lorsque la barrière d'interface est négligeable. C'est ce que l'on observe sur la figure 5.16 en polarisation inverse pour les températures de recuit 600, 700 et 900°C avec des tensions de « cross-over » (en valeur absolue) respectivement d'environ

2,31, 2,27 et 1V. On remarque que la tension V_c diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci traduit que plus la température de recuit est élevée, plus la conduction SCLC est prépondérante.

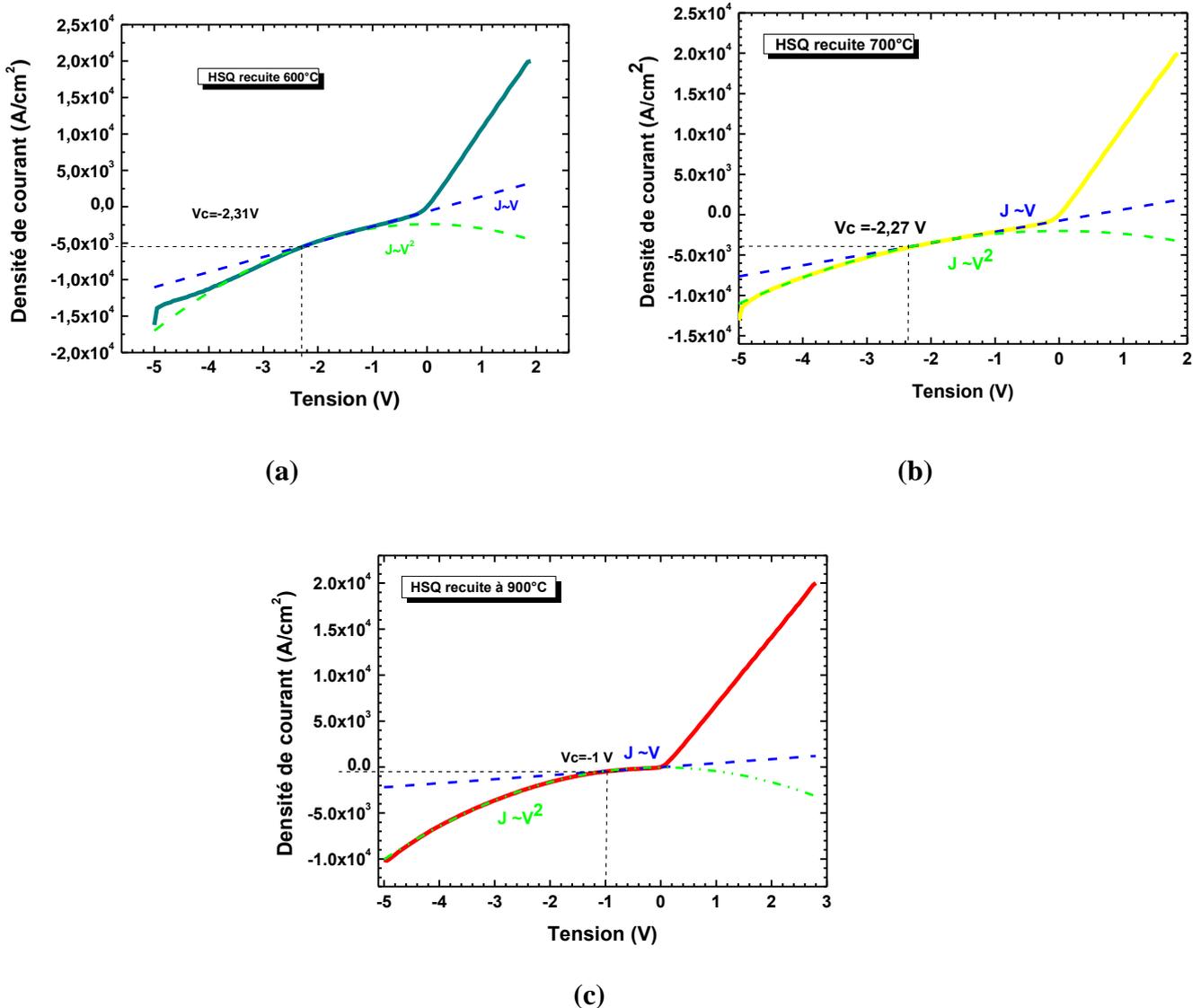


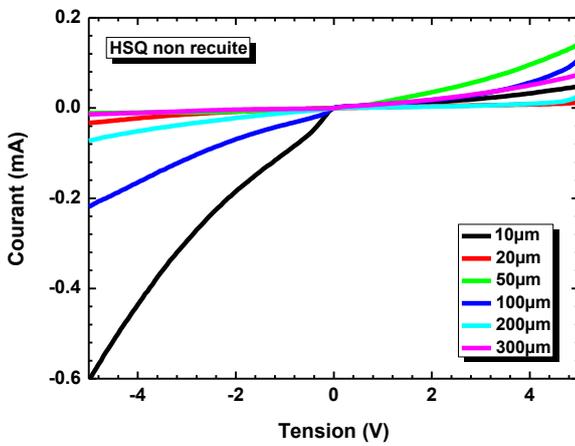
Figure 5.16: Caractéristiques $J(V)$ mettant en évidence la conduction SCLC pour un ensemble de nanofils gravés de type p et enrobés dans la HSQ recuite à (a) 600°C , (b) 700°C et (c) 900°C .

Dans les nanofils, les équipes de Talin [Tal-2008] et Alagha [Ala-2017] considèrent que le fort rapport d'aspect est à l'origine de cette conduction SCLC parce que l'écrantage électrostatique est réduit. Cette réduction d'écrantage qui conduit également à une

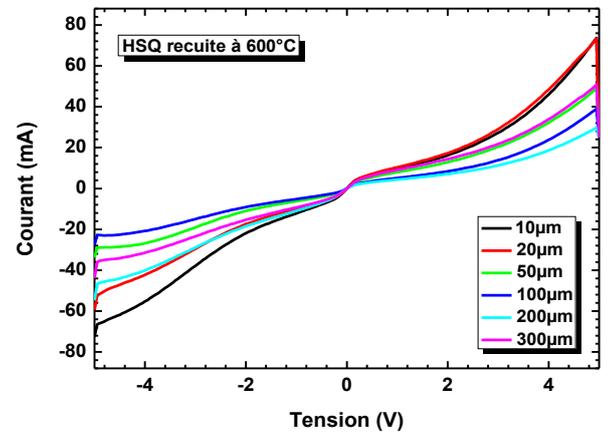
augmentation importante de la concentration en porteurs libres [Ala-2017] et permettrait d'expliquer la forte densité de courant mesurée dans les nanofils telle qu'elle a été observée lors de notre étude (figure 5.13(b)).

Mesures en « horizontal »

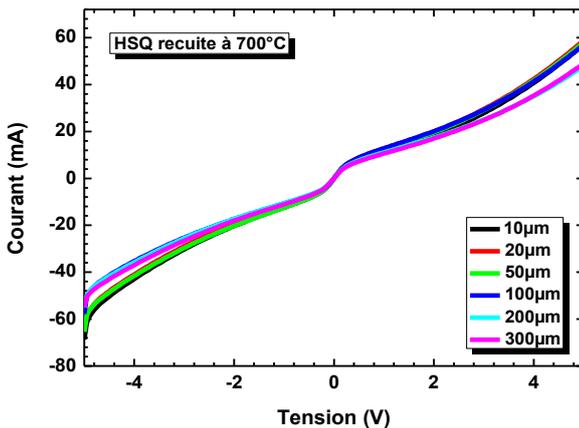
Les courbes I(V) mesurées en « horizontal » sur des ensembles de nanofils enrobés dans la HSQ sont symétriques en direct et en inverse mais ne sont ni linéaires ni exponentielles quelle que soit la température de recuit (figure 5.17).



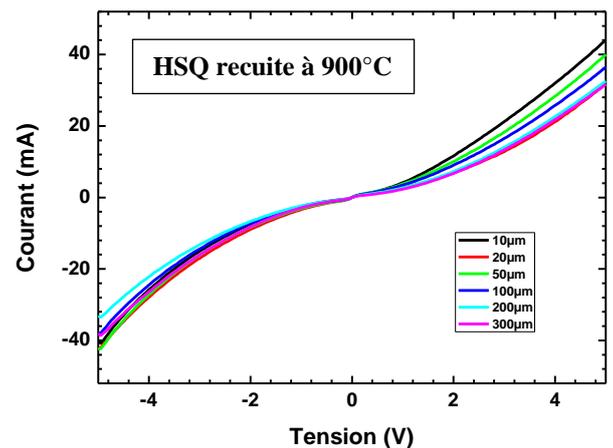
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5.17: Caractéristiques I(V) réalisées en mesure en « horizontal » sur des nanofils de Si de type p enrobés dans la HSQ recuite à différentes températures ; (a) 0°C, (b) 600°C, (c) 700°C et (d) 900°C.

L'ajustement des courbes ci-dessus réalisé dans la partie négative à une distance donnée entre les pads, soit 100 μm , pour les recuits à 600, 700 et 900°C (figure 5.18) montre que les caractéristiques $I(V)$ présentent deux parties, une partie linéaire à faible tension, et une partie quadratique à plus forte tension. Donc, de nouveau une conduction SCLC est mise en évidence. La tension de « cross-over », V_c est de 1,7, 1,2 et 0,76 V pour les recuits respectivement à 600, 700 et 900°C.

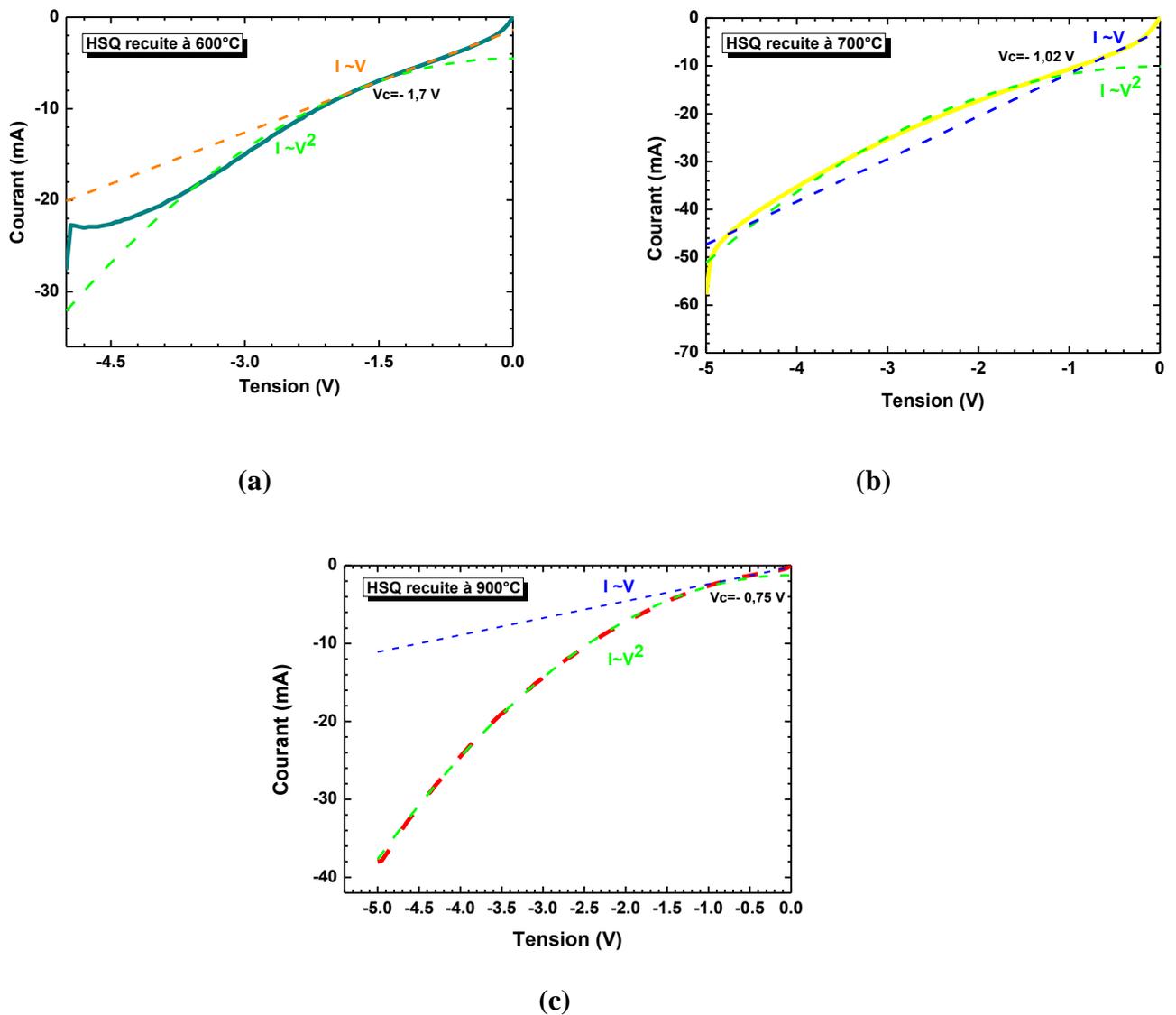


Figure 5.18: Caractéristiques $I(V)$ réalisées mesurées en « horizontal » mettant en évidence une conduction SCLC pour les températures de recuit de (a) 600°C, (b) 700°C et (c) 900°C, d'un ensemble des nanofils de Si de type p enrobés dans la HSQ.

Les mesures en « horizontal » permettent de mieux mettre en évidence la conduction quasi-ohmique pour les recuits en dessous de 700°C et une conduction SCLC pour les recuits à 900°C. En effet, avec les mesures en « vertical », les courbes I(V) sont non symétriques pour les tensions positives et négatives parce que la géométrie du contact est asymétrique (courant injecté par le substrat et collecté par les nanofils, figure 5.19(a)). Au contraire, dans le cas des mesures en « horizontal », les courbes sont symétriques dans les deux polarisations en raison de la symétrie de la configuration de contacts, le courant étant limité par l'ensemble de nanofils polarisés en inverse (injection et collection du courant par les nanofils, figure 5.19(b)).

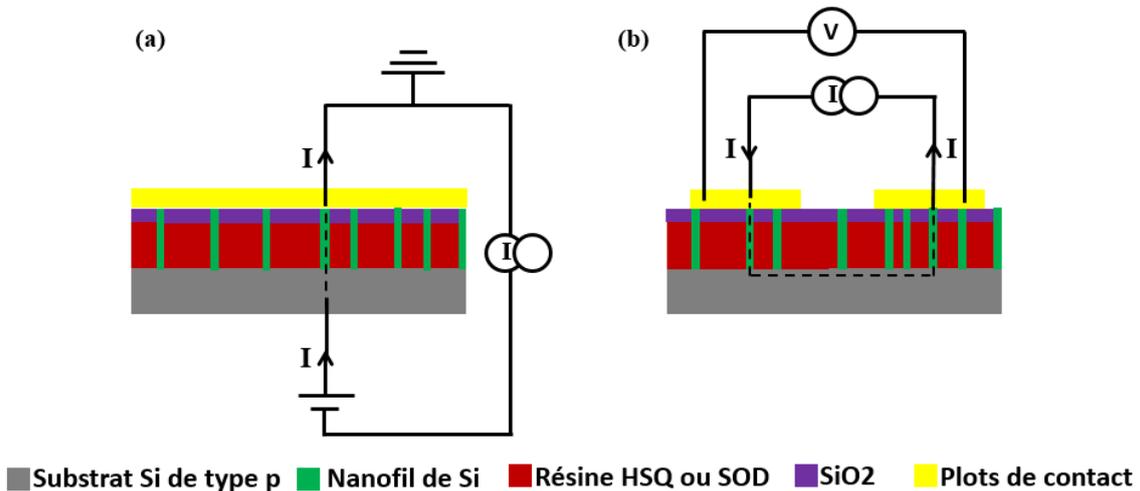


Figure 5.19: Représentation schématique des deux configurations de contact : (a) configuration asymétrique avec des mesures en « vertical », (b) configuration symétrique avec des mesures en « horizontal ». Pour une bonne visualisation, le passage du courant a été schématisé dans un seul nanofil sous le pad alors qu'en réalité le courant passe à travers tous les nanofils présents sous un pad.

Afin d'essayer de remonter à la résistance de l'ensemble des nanofils enrobés (R^*), lors des mesures en « horizontal », la tension de polarisation a été largement réduite pour que les caractéristiques I(V) soient linéaires (*i.e.* $V < V_c$) (figure 5.20). L'évaluation des valeurs des résistances R^* obtenus (figure 5.21 et tableau 5.2) confirme la nécessité d'un recuit pour

observer un courant notable. Une fois encore, le recuit à 900°C engendre une diminution du courant mesuré.

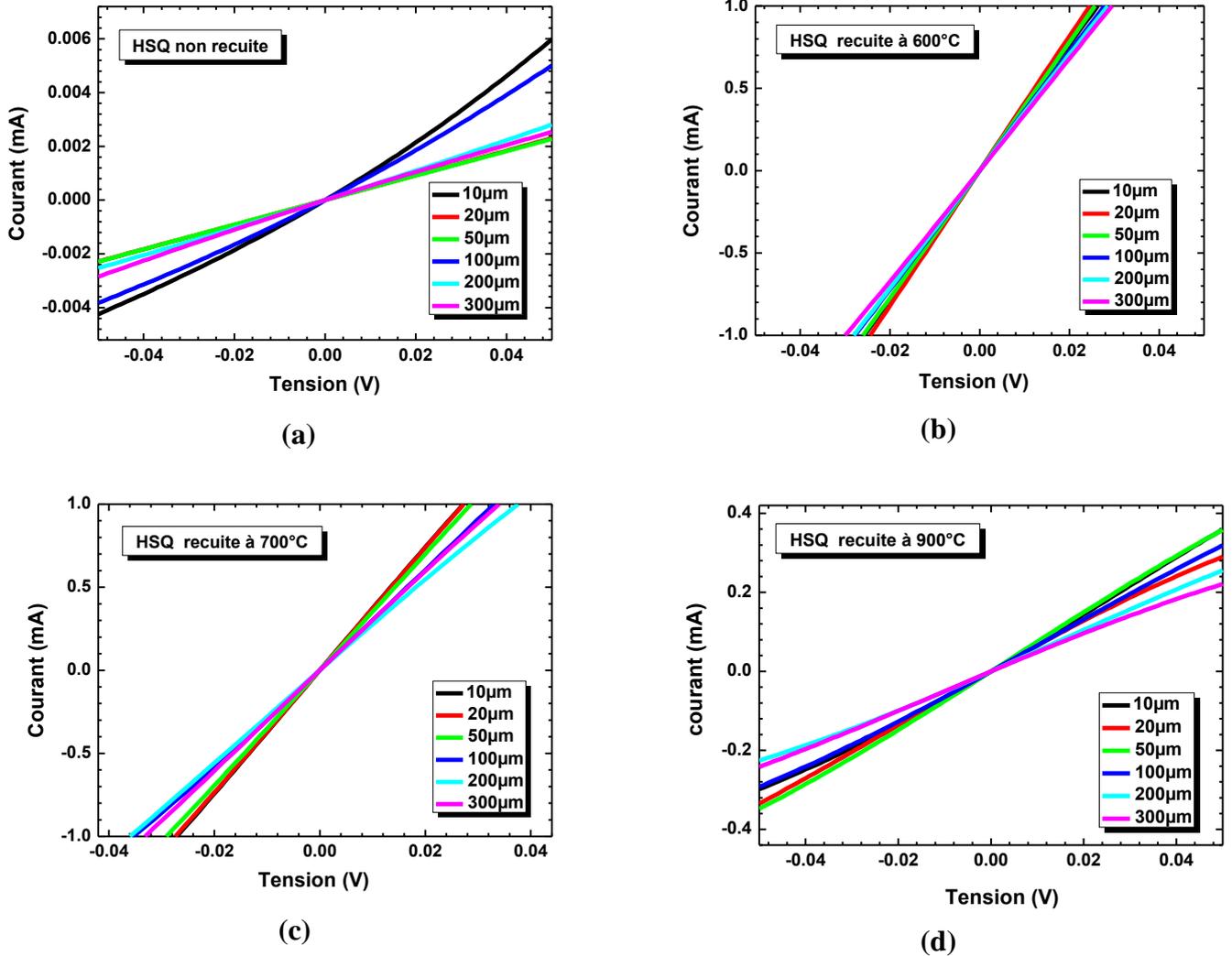


Figure 5.20: Caractéristiques $I(V)$ des nanofils de Si de type p enrobés dans la HSQ recuite à différentes températures (a) non recuite, (b) 600°C, (c) 700°C et (d) 900°C, à faibles tensions de polarisation.

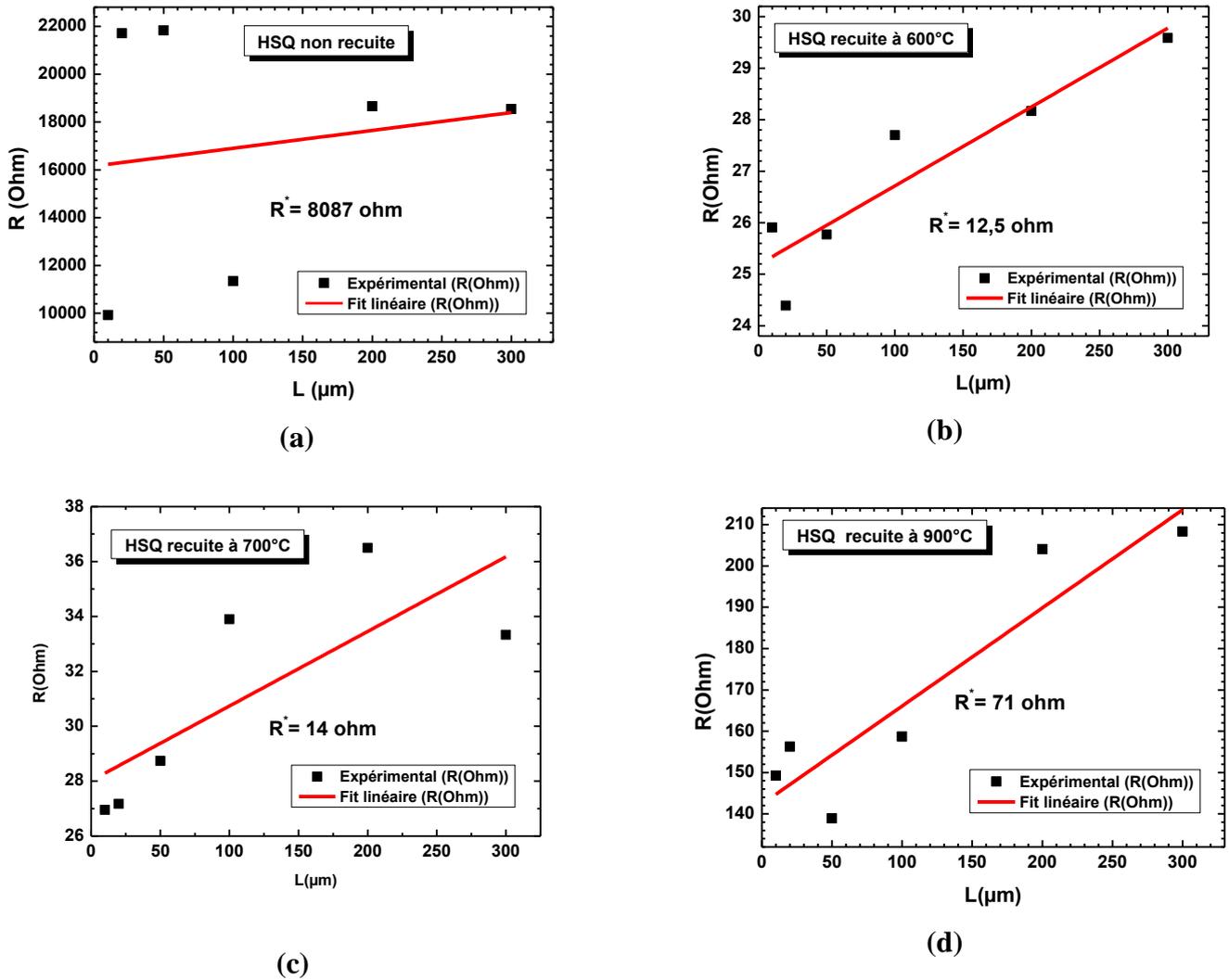


Figure 5.21: Caractéristiques du motif TLM pour des recuits à (a) non recuite, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 900°C à partir desquelles la résistance des nanofils R^* a été calculée.

Nanofils enrobés dans	N	R^* (Ω)
HSQ non recuite	63750	8087
HSQ à 600°C	63750	12,5
HSQ à 700°C	63750	14
HSQ à 900°C	63750	71

Tableau 5.2 : Récapitulatif des résistances mesurées en « horizontal » sur des nanofils enrobés dans la HSQ recuit à différentes températures. N représente le nombre de nanofils sous un pad, qui est similaire pour les différents échantillons permettant ainsi une comparaison directe des valeurs de R^* .

En conclusion, les caractérisations électriques (en « vertical » et en « horizontal ») des ensembles de nanofils de Si de type p enrobés dans la HSQ non recuits et recuits à différentes températures indiquent que le recuit aboutit à une amélioration de la conduction des nanofils et qu'avec un recuit à 900°C le mode de conduction SCLC devient prédominant. Ces comportements peuvent être attribués soit à la présence des états de surface soit à l'effet de la phase hexagonale (interface 2H/3C). Cependant, les mesures ne permettent pas de discriminer ces deux effets possibles. Les mesures en « vertical » montrent clairement une injection de charges beaucoup plus importante dans les nanofils que dans le substrat.

V.2.4.2. Effet du dopage ex-situ par SOD bore et SOD phosphore

Mesures en « vertical »

Les mesures en « vertical » réalisées sur des ensembles de nanofils de Si de type p enrobés dans la SOD B ou la SOD P recuite à différentes températures sont regroupées sur la figure 4.20.

A des températures inférieures à 900°C, la figure 5.22(a) révèle que les caractéristiques I(V) obtenues après l'utilisation de la SOD sont non symétriques et sont comparables à celle des nanofils enrobés dans la HSQ. En polarisation positive, la proportionnalité de I en fonction de V est avérée ; en polarisation négative le régime ohmique à faibles tensions associé au régime SCLC à fortes tensions est également préservé comme le montre les figure 5.22 (b) et (c).

En contrepartie, à 900°C, l'enrobage des fils dans la SOD (B ou P) mène à une augmentation notable du courant en direct et en inverse par rapport à l'enrobage dans la HSQ recuit à la même température (figure 5.22(d)) avec la production des caractéristiques I(V) différentes de celles obtenues suite à l'enrobage dans la HSQ. Après surdopage en bore, la caractéristique I(V) devient linéaire en direct et en inverse. Ainsi la conduction ohmique prédomine. Dans ce cas de figure, la résistance totale mesurée (R_T) de l'ordre de 13 Ω . Sachant qu'à 900°C les dopants diffusent aussi dans le substrat et diminue la résistance totale mesurée, l'extraction de

la résistance des ensembles de nanofils (R^*) nécessiterait l'évaluation de la résistance du substrat surdopé.

Après l'incorporation de dopants de type n dans des nanofils de type p à 900°C, la caractéristique $I(V)$ comporte une partie linéaire en inverse et une partie typiquement redresseuse en direct. Une caractéristique de diode p-n passante en direct pouvait être effectivement prédite en supposant que les fils aient changé de type par sur-compensation du dopage, mais elle est accompagnée d'une conduction ohmique en inverse, inattendue si on admet l'existence d'une jonction p-n. Le schéma équivalent déduit d'une telle caractéristique $I(V)$ est représenté par une diode et une résistance en parallèle. Avant d'interpréter ce résultat, il faut rappeler que la totalité de la surface du substrat a été dopée par le phosphore, soit une surface de $15 \times 15 \text{ mm}^2$. La jonction p-n ne se limite donc pas à l'interface substrat-nanofil, mais s'étend sur la totalité de l'interface substrat-résine, environ 500 fois plus grande. Il s'agit donc de localiser la résistance parallèle observée. La résine recuite peut constituer un chemin de fuite de courant (voir figure 5.12), mais, a priori, en série avec la jonction p-n. Le courant devrait donc être bloqué en inverse aussi bien pour les fils que pour la résine. Une autre interprétation suppose un courant en parallèle collecté depuis la surface entourant la zone de mesure. Le pad métallique ne mesure en effet que $200 \times 1500 \text{ }\mu\text{m}^2$. Si des électrons sont générés à l'interface entre substrat et résine, et cela sur toute la surface de l'échantillon de 225 mm^2 , ils peuvent être drainés par la couche de type n formée sur le substrat après traitement par SOD et collectés à travers les nanofils. Comme nous n'avons pas pris la précaution de travailler dans l'obscurité, ces porteurs peuvent très bien avoir été photogénérés. Des expériences complémentaires devront être menées pour vérifier ce point.

A partir de ces mesures, on peut conclure que l'incorporation ex-situ des dopants dans des ensembles de nanofils de Si de type p est bien mise en évidence par un changement de comportement électrique des nanofils observé après recuit à 900°C. Néanmoins l'extraction

de la résistance des nanofils (R^*) n'est pas évidente en « vertical ». Pour atteindre cet objectif, des simulations des profils de diffusion des dopants dans les nanofils, par exemple, seront utiles. Dans ce cadre, citons les simulations réalisées par Hashim et al. [Has-2012] qui ont montré qu'après un recuit à 900°C pendant 10 min dans un four tubulaire, la profondeur de pénétration des atomes de bore et de phosphore dans le Si est de l'ordre de 50 nm et de 80 nm respectivement. On peut donc supposer que la totalité du nanofil est dopé.

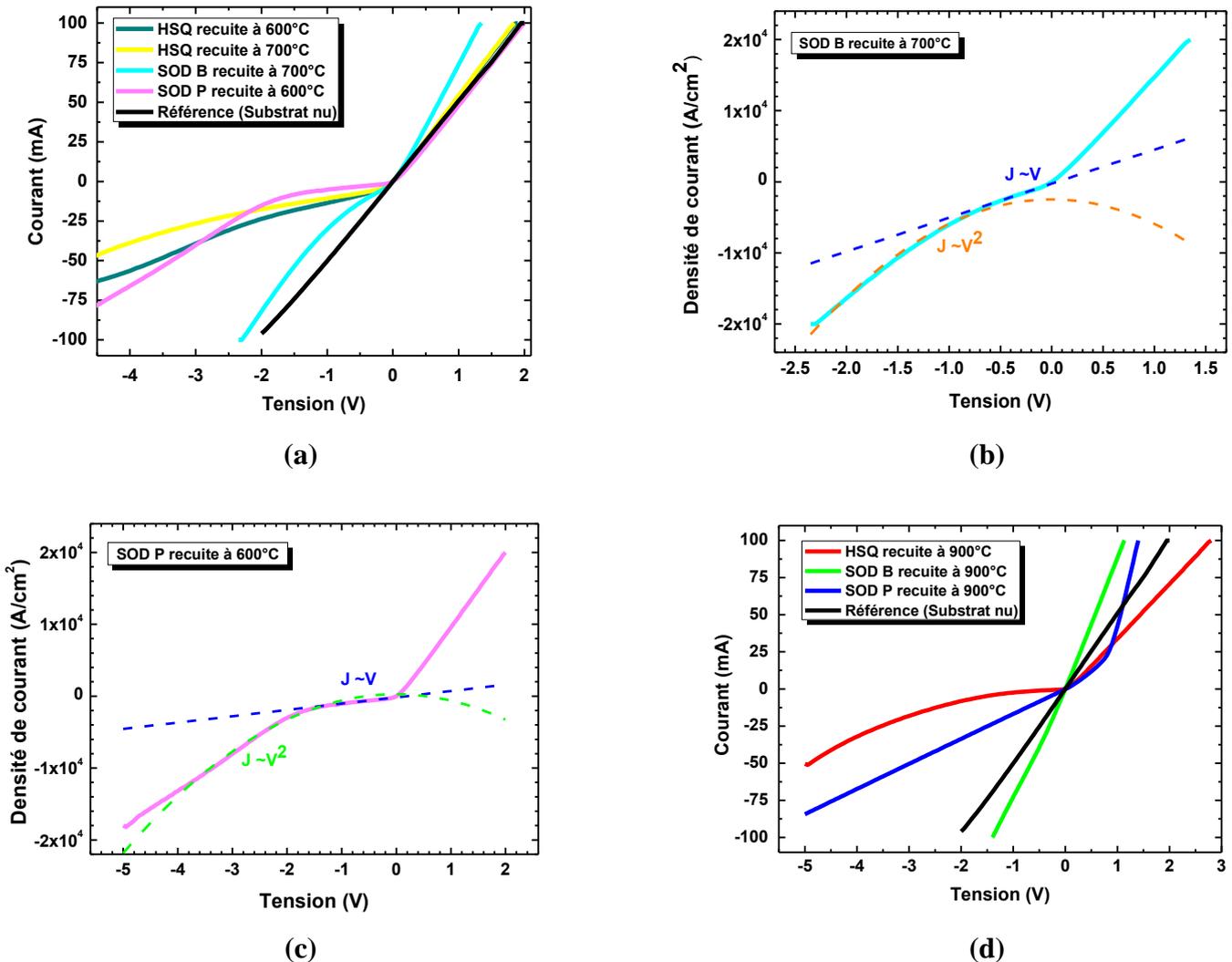


Figure 5.22: Caractéristiques $I(V)$ réalisées par des mesures en « vertical » illustrant (a) l'insuffisance de la diffusion des dopants à faibles températures de recuit, (b, c) la conduction SCLC lors de l'application de la SOD B et P respectivement à faible température, (d) le dopage ex-situ par SOD avec un recuit à 900°C.

Mesures en « horizontal »

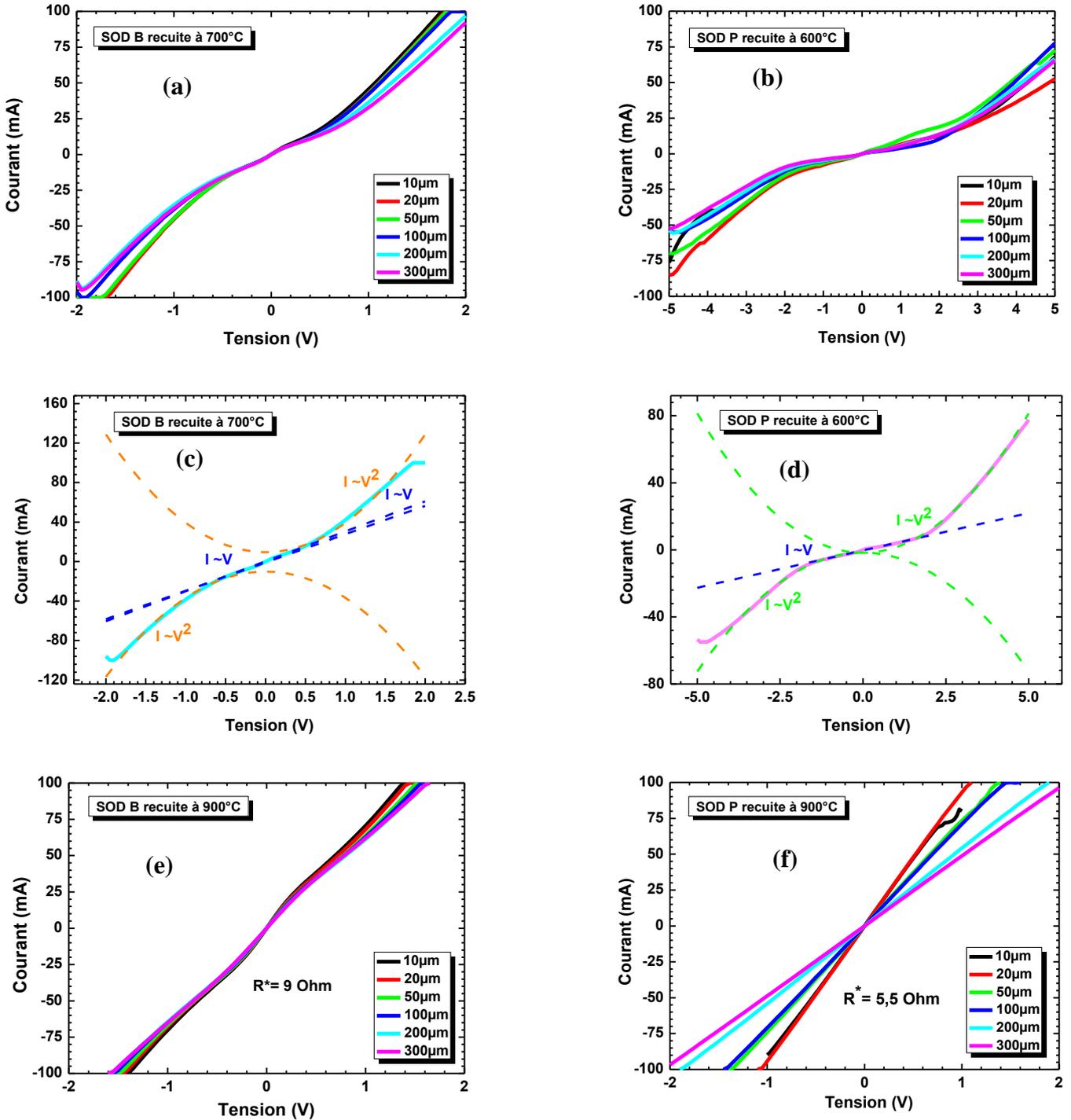


Figure 5.23: (a,b) Caractéristiques $I(V)$ mesurées en « horizontal » sur des ensembles de nanofils enrobés dans la SOD B et P à des températures de 600 et 700°C associées avec leur régression (c,d). (e,f) Caractéristiques $I(V)$ pour un dopage SOD B et SOD P à 900°C. Le nombre des nanofils sous un pad pour les échantillons SOD B et SOD P recuits est respectivement de 44318 et 30200.

Les mesures en « horizontal » réalisées sur les ensembles de nanofils enrobés dans la SOD montrent que les courbes $I(V)$ sont symétriques (figure 5.23).

A des températures de recuit inférieures à 900°C , les allures des courbes obtenues (figure 5.23(a et b)) s'expliquent par la présence d'une conduction ohmique à basse tension suivie d'une conduction SCLC à forte tension comme indiqué sur les figures 5.23 (c et d) après recuit à $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$. Rappelons que ce mécanisme a été observé même après l'enrobage dans la HSQ (figure 5.18). Par contre, après le recuit à 900°C , le courant devient totalement quasi-proportionnel à V (figure 5.23(e et f)). Donc, comme pour les mesures en « vertical », le dopage ex-situ par SOD à 900°C provoque une disparition de la conduction SCLC. Il convient de remarquer par ailleurs que l'effet parasite due à une résistance parallèle observé précédemment avec la jonction p-n en vertical pourrait être absent en mesure horizontale, puisque les porteurs peuvent emprunter des chemins de type n.

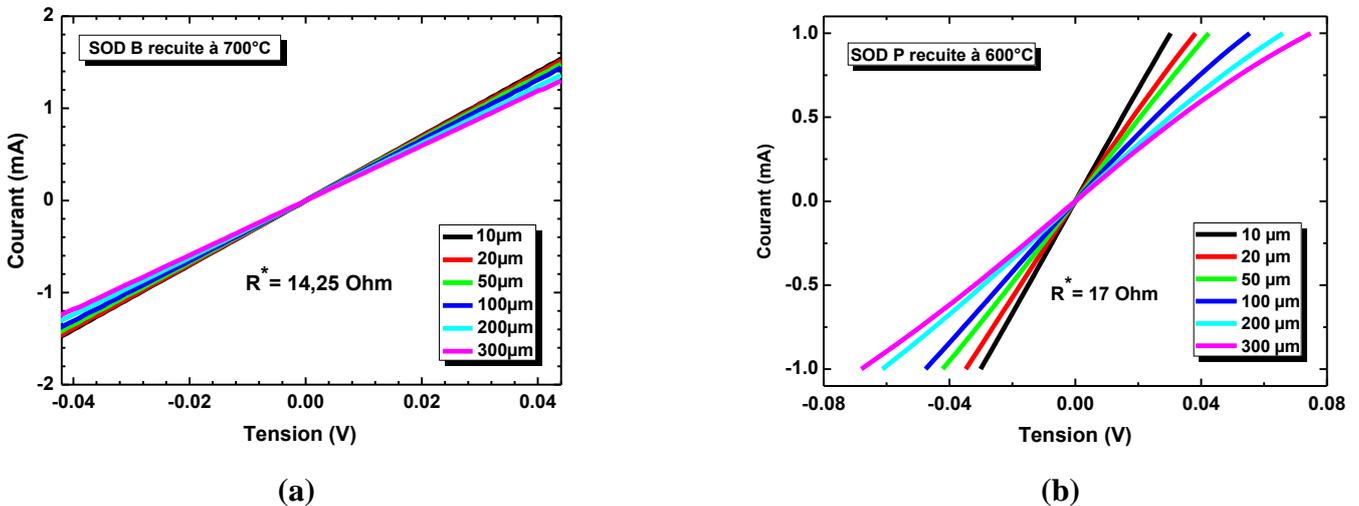


Figure 5.24: Caractéristiques $I(V)$ effectuées à basses tensions de polarisation sur des ensembles des nanofils enrobés dans (a) SOD B recuite à 700°C , (b) SOD P recuite à 600°C .

En calculant la résistance des nanofils (R^*), dans les parties linéaires des courbes $I(V)$ de la figure 5.24, on confirme que le dopage par SOD engendre une amélioration de la conduction des nanofils avec un recuit à 900°C . En fait, à une température de recuit inférieure à 900°C

(figure 5.24), la résistance des nanofils, soit 14,25 Ω (respectivement 17 Ω) pour SOD B (respectivement pour SOD P), est proche de celle obtenue avec l'utilisation de la HSQ ($R^* = 14 \Omega$). Par contre, R^* diminue à 9 Ω après le recuit de la SOD B à 900°C (figure 5.23 (c)) et à 5,5 Ω après le recuit de la SOD P à 900°C (figure 5.23(d)).

Par conséquent, de même que pour les mesures en « vertical », les caractérisations en « horizontal » des ensembles des nanofils de Si gravés de type p encapsulés dans la SOD (B ou P) indiquent que le dopage ex-situ par SOD n'est efficace qu'à 900°C. En « vertical », la mesure de la résistance des nanofils contactés en matrice (R^*) est affectée soit par le dopage superficiel du substrat (suite à l'incorporation des atomes de bore) soit par la compensation partielle du substrat (suite à l'incorporation des atomes de phosphore). En revanche, les mesures en « horizontal » permettent de bien observer les signatures du surdopage et de la sur-compensation de dopage au travers le calcul de R^* .

V.2.4.3. Comparaison des mesures en « vertical » et en « horizontal »

La conduction SCLC a été mise en évidence pour des températures de recuit inférieures à 900°C. Ce mode de conduction étant lié à la faible concentration de porteurs libres, il n'est plus observé après un dopage par SOD réalisé à 900°C. Néanmoins, les dopants commencent à diffuser et modifient la concentration initiale d'électrons pour des températures inférieures. Ceci est confirmé dans le tableau 5.3 qui indique qu'en « vertical » et en « horizontal », pour une température donnée, l'enrobage dans la SOD (B ou P) provoque une diminution de la tension de « cross-over » (V_c) par rapport à l'enrobage dans la HSQ. En présence d'une conduction SCLC, la valeur de V_c permet de remonter à la concentration des porteurs (n) dans un nanofil, que nous avons essayé de calculer dans la suite à partir de l'équation (5.11) [Ala-2017]. Dans notre étude, les nanofils possèdent un rayon (r) de 50 nm et une longueur (L) de 450 nm ; le milieu entourant le nanofil est la silice (HSQ ou SOD transformé en silice après recuit), ainsi ϵ_r , permittivité du milieu entourant le nanofil est de l'ordre de 3,9.

Nanofils enrobés dans	V_c en V		n 10^{16}cm^{-3}	Conductivité S cm^{-1}	Mobilité $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
	en vertical	en horizontal			
HSQ à 600°C	2,31	1,7	2,2	0,72	200
HSQ à 700°C	2,27	1,2	1,3	0,64	300
HSQ à 900°C	1	0,75	≈ 1	0,13	82
SOD B à 700°C	0,6	0,7	0,9	0,9	630
SOD P à 600°C	1,36	1,5	1,9	1,12	360
SOD B à 900°C	-	-	-	1,44	-
SOD P à 900°C	-	-	-	3,45	-

Tableau 5.3: Valeurs de la tension de « cross-over » obtenues par des mesures en « vertical » et en « horizontal » à des températures de recuit inférieures à 900°C ; densités de porteurs n en inverse calculées en fonction de V_c mesurée en « horizontal » ; conductivités en inverse déduites des mesures de résistance en « horizontal » ; valeurs de mobilité associées. Les conductivités mesurées après dopage à 900°C sont ajoutées à titre de comparaison.

Nous avons préféré utiliser les tensions de « cross-over » mesurées en « horizontal », qui sont a priori moins dépendantes des hypothèses faites sur la valeur de résistance du substrat qu'en « vertical ». L'augmentation de la température de recuit de la HSQ fait diminuer la concentration d'électrons en inverse. On aurait pu s'attendre à une amélioration de la mobilité, mais ce n'est pas du tout le cas. Le recuit à 700°C en présence de bore provoque une diminution de la concentration d'électrons et conduit à la valeur de mobilité de loin la plus élevée, vers $600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, alors que les autres valeurs calculées se situent vers 200-400 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. En présence de phosphore à 600°C, la concentration de porteurs est équivalente au cas sans dopant, mais la mobilité semble améliorée. Enfin, les dopages à 900°C donnent effectivement les conductivités les plus élevées. Mais dans ce cas, il n'est pas possible d'évaluer les mobilités correspondantes. Si on suppose que la mobilité d'électrons est égale à celle du massif, alors la concentration de donneurs atteinte serait d'environ $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Mais il est plus vraisemblable que la meilleure mobilité μ_n de $630 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mesurée à 700°C soit plus réaliste. La concentration de phosphore incorporé (et actif) serait alors d'environ $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le même raisonnement ne peut être fait pour le bore car nous n'avons pas

d'indication sur la mobilité des trous. Avec la mobilité du massif, la concentration de trous serait de l'ordre de l'ordre de $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, valeur vraisemblablement très sous-estimée.

V.2.5. Bilan

Les mesures « macroscopiques » réalisées sur des ensembles de nanofils de Si gravés de type p et contactés en matrice révèlent l'intérêt de la configuration en « horizontal » pour la caractérisation électrique des ensembles des nanofils et elles indiquent qu'il s'avère délicat de voir l'influence de la transformation de phase sur la signature électrique des nanofils. Concernant l'effet de dopage, ces mesures mettent en évidence l'effet de l'incorporation ex-situ des dopants de bore et de phosphore dans les nanofils de Si de type p et montrent que ces dopants n'altèrent notablement les propriétés de transport électrique des nanofils qu'à partir d'un recuit à 900°C.

V.3. Mesures SSRM sur nanofils individuels dans leur matrice

Pour compléter les mesures « macroscopiques » précédentes, nous avons effectué quelques essais de mesures locales de nanofils enrésinés. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures électriques en utilisant un microscope à force atomique à pointe conductrice en mode contact (CP-AFM) [Wol-1995] en appliquant une force d'appui élevée (de quelques μN) suivant les directions axiales et radiales des nanofils. Dans ces conditions, la technique de mesure se nomme SSRM (de l'anglais « Scanning Spreading Resistance Microscopy »).

V.3.1. Principe de la mesure SSRM

La SSRM est une technique de caractérisation permettant l'extraction de la distribution bidimensionnelle des porteurs de charge dans les matériaux semiconducteurs. Elle a été développée à partir de la technologie largement développée de profil de résistance d'étalement (de l'anglais « spreading resistance profiling », SRP) en combinaison avec la CP-AFM [Wol-1996]. Le principe de fonctionnement de la SSRM consiste à appliquer une force d'appui élevée ($> \mu\text{N}$) sur le cantilever de l'AFM afin d'établir un bon contact entre la pointe

conductrice et l'échantillon et effectuer une indentation de la surface de l'échantillon. La force d'appui est liée à la déformation de cantilever par $F = k \times d$, avec k et d respectivement la constante de raideur (donnée par le fournisseur) et la déflexion du cantilever. La force appliquée est calculée pour une valeur de « setpoint » donnée et elle dépend du matériau étudié. Généralement, pour le Si, une force d'appui au-delà de $15 \mu\text{N}$ [Eyb-2008] est exigée afin de percer la couche d'oxyde natif en surface et de transformer la phase cubique diamant à une phase métallique β -tin sous la pointe [Sch-2013]. Comme la pression d'appui est élevée, l'utilisation des pointes conductrices recouvertes de diamant est recommandée [Nie-1996]. Avec une polarisation constante appliquée au système pointe-échantillon, le courant est mesuré et la résistance correspondante est calculée pour chaque point durant le scan. La résistance totale mesurée (R_T) est la somme de la résistance de la pointe (R_p), la résistance de contact (R_c), la résistance de spreading (R_s), la résistance du nanofil (r_{nanofil}) et la résistance du substrat (R_{substrat}) placées en série (figure 5.25) :

$$R_T = R_p + R_c + R_s + r_{\text{nanofil}} + R_{\text{substrat}} \quad (5.16)$$

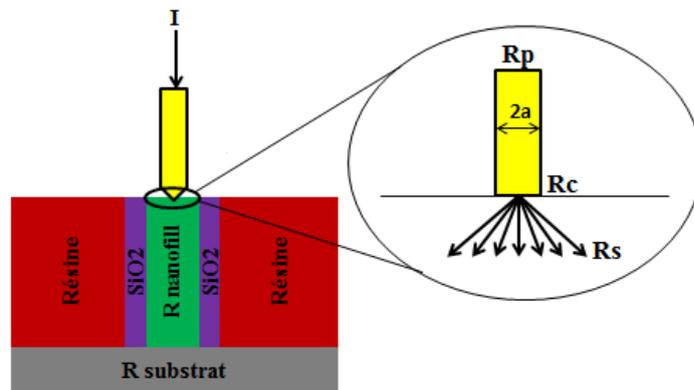


Figure 5.25: Représentation schématique illustration les différentes résistances mesurées lors du contact d'une pointe de rayon de courbure de $2a$ avec un nanofil enrobé dans une matrice.

Pour les pointes métal /semiconducteur fortement dopé, la résistance de la pointe, R_p , est très faible (de quelques Ohms) et peut donc être négligée. La résistance de contact, R_c , dépend de la hauteur de barrière Schottky $e\phi_B$ [Sze-1981] à l'interface entre la pointe et le dispositif

semiconducteur et donc des concentrations de dopage impliquées. Pour des niveaux de dopage élevés (n ou $p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la contribution de R_c peut être aussi négligeable. Par contre, pour des faibles niveaux de dopage (n ou $p < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la contribution de R_c n'est pas négligeable. La résistance du substrat (R_{substrat}) est négligeable puisque sa section transversale est très grande par rapport à celle du nanofil. La résistance de spreading (R_s) est donnée par l'équation du Maxwell [Wol-1998] : $R_s = C \rho / 4a$ avec C une constante dépendant de la forme du contact (circulaire, cylindrique, demi sphère), dans notre étude, le contact est circulaire et donc $C=1$; ρ est la résistivité du matériau et a le rayon de l'apex de la pointe c'est-à-dire le « rayon électrique » qui contacte l'échantillon. Le rayon électrique est généralement beaucoup plus petit (de quelques nanomètres, inférieur à 10 nm) que le rayon de courbure de la pointe [Eyb-2003]. Il est à noter qu'une résistance, due au spreading entre le nanofil et le substrat, s'ajoute aux différentes résistances mesurées dans l'équation (5.16).

En supposant que les résistances de pointe et de substrat sont négligeables, il ressort que la résistance totale mesurée est donc la somme de la résistance du nanofil, la résistance de spreading entre la pointe et le nanofil, la résistance de contact et la résistance de spreading entre le nanofil et le substrat. Dans le cas où la résistance de spreading entre la pointe et le nanofil serait dominante, sa mesure pourrait permettre une détermination quantitative des profils de concentrations des porteurs en utilisant une calibration [Wan-2016].

La mesure SSRM de la résistance est également dépendante du profil de concentration de charges autour du point de contact. En particulier, lors des caractérisations selon la section transversale de l'échantillon, la présence d'un matériau isolant proche de la pointe modifie fortement l'étalement des lignes de champ et par conséquent la mesure de résistance locale [Wol-1998]. Ce point doit être discuté précisément car les nanofils analysés lors de notre étude sont entourés d'une résine isolante.

La résolution spatiale de la SSRM dépend principalement du rayon électrique de la pointe,

de la profondeur de pénétration dans l'échantillon et de la nano-rugosité de la pointe (<10 nm) [Alv-2003]. Typiquement, la résolution de la SSRM est de l'ordre de 10-20 nm [Alv-2003] pour une nouvelle pointe, parfaitement pointue et présentant une concentration dynamique des porteurs comprise entre 10^{15} et 10^{20} cm⁻³.

V.3.2. Configuration des mesures

V.3.2.1. Conditions expérimentales

Dans le but de réaliser des cartographies des résistances locales ainsi que des caractéristiques I(V) sur des nanofils individuels de Si gravés de type p placés dans leur matrice, des mesures SSRM ont été effectuées, dans notre laboratoire C2N, en utilisant un système AFM équipé d'une pointe conductrice en silicium dopée de type n (résistivité $\rho = 0,01-0,025$ Ω .cm) avec un revêtement conducteur de diamant dopé bore (le système utilisé est le DD-ACTA du APPNANO). La pointe utilisée possède un rayon de courbure inférieur à 150 nm et sa résistance (résistivité $\rho = 0,003-0,005$ Ω .cm) peut être négligée par rapport aux autres valeurs de résistance. Ce système AFM utilise un module de conversion nommé « Resiscope » (figure 5.26). Le module « Résiscope », développé par le GeePS et commercialisé par Sientec, n'utilise pas un simple amplificateur logarithmique comme la plupart des systèmes [Est-2010]. Il permet une dynamique accrue (10 décades de résistances accessibles) avec une vitesse de balayage très rapide (5 lignes/secondes) et la réalisation des cartographies électriques avec des rapports signal/bruit élevés. Avec le « Resiscope », la signature électrique extraite à partir des cartographies est traduite en résistance SSRM locale égale à 10^{V+2} Ω où V est la tension lue sur les voies auxiliaires du contrôleur AFM et qui varie entre 0 et 10V. Ainsi la gamme de résistances s'étend de 10^2 Ω jusqu'à 10^{12} Ω . Pour atteindre 10^{12} Ω , la résistance est obtenue en retranchant deux décades au Log de la tension mesurée aux bornes de la résistance de shunt. Il est à noter que lors de l'extraction des résistances à partir des cartographies, le système tient compte de la chute de potentiel due à la résistance de

shunt, qui est en série avec la résistance de l'échantillon.

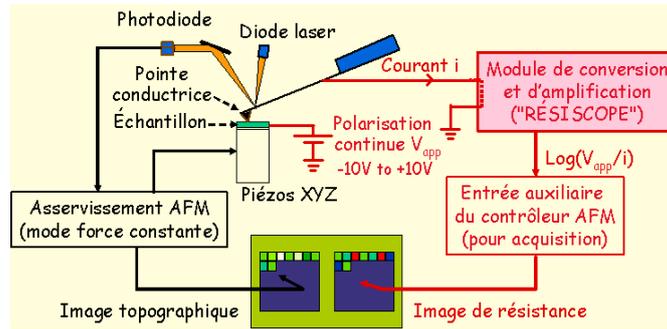


Figure 5.26: Schéma de principe du fonctionnement d'un AFM en mode contact et de la réalisation de mesures électriques par le module « Résiscope » [Vac-2015].

Afin de percer l'oxyde natif en surface et d'indenter la surface de l'échantillon, nous avons appliqué un « setpoint » de 2V sur le cantilever de l'AFM (à 2V la déflexion du cantilever, $d = 0,31\mu\text{m}$) ce qui traduit une force d'appui moyenne de l'ordre de $15\mu\text{N}$ avec une constante de raideur k de l'ordre de 25-75 N/m (donnée par le fournisseur). Le choix d'une telle force est argumenté dans le paragraphe V.3.3. L'ensemble des mesures (cartographies et caractéristiques $I(V)$) a été réalisé avec la même force d'appui. Les cartographies des résistances locales de la zone sondée ont été effectuées à une tension de polarisation constante de 2V. Toutes les caractéristiques $I(V)$ ont été faites en polarisant le porte échantillon (« chuck ») à tension de polarisation ($V_{appliquée}$) variant entre -8V et +8V et en récupérant le courant (I) collecté par la pointe qui est reliée à la masse. Il est à rappeler que la résistance totale mesurée dans la configuration SSRM peut être dominée par la résistance de spreading, $R_T = R_S = V_{appliquée}/I$, que si la caractéristique $I(V_{appliquée})$ est ohmique ou quasi-ohmique.

V.3.2.2. Principe de mesure

Pour caractériser électriquement des nanofils uniques dans leur matrice par SSRM, nous avons réalisé des mesures selon la direction axiale des nanofils et selon la section transversale. Pour les caractérisations axiales, le sommet des nanofils a été libéré par un polissage mécano-chimique. Ensuite, l'échantillon a été collé avec de la laque à l'argent sur une plaque en

cuivre. Durant ces mesures, la pointe de l'AFM scanne la surface polie de l'échantillon (figure 5.27(a)). Pour les caractérisations transversales, un échantillon contenant des nanofils enrésinés a été collé tête-bêche avec un substrat de Si (les nanofils sont donc pris en sandwich entre deux substrats). Un polissage des nanofils a ensuite été réalisé en section transversale. L'échantillon ainsi poli est collé sur sa tranche avec de la laque d'argent sur un support métallique. Lors de la mesure, la pointe scanne la section transversale polie donnant accès à toute la longueur du nanofil analysé (figure 5.27(b)).

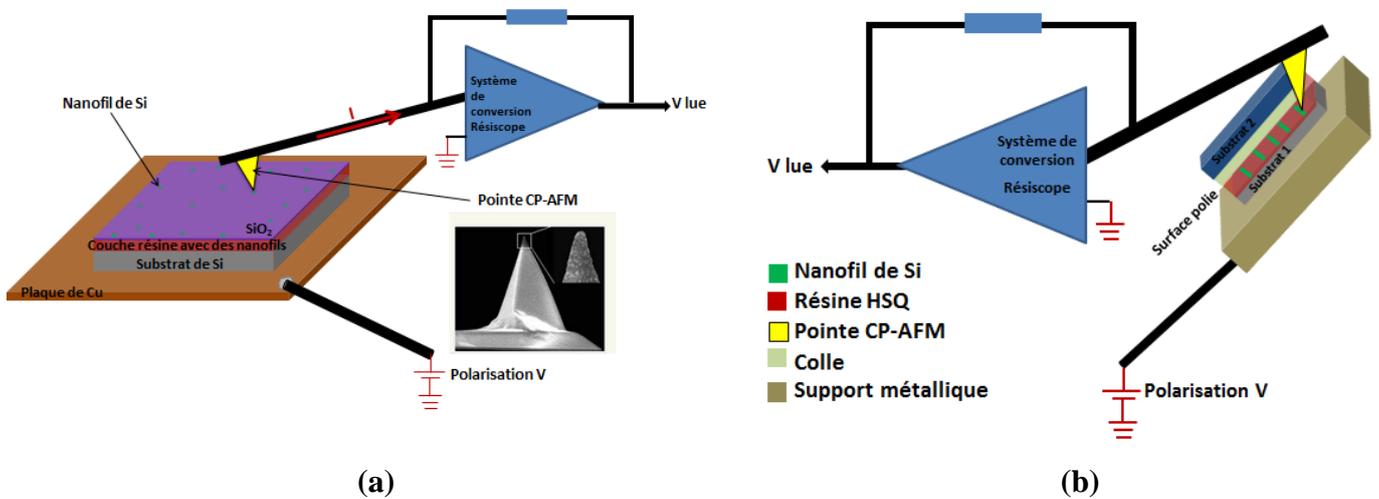


Figure 5.27: Schéma du principe de la mesure par SSRM selon (a) la direction axiale (b) la section transversale des nanofils individuels enrésinés dans leur matrice.

V.3.3. Mesures préliminaires des substrats

Afin de s'assurer de la validité de notre système de mesure et considérer les propriétés de contact de la pointe sur nos échantillons, des mesures préliminaires ont été effectuées sur des substrats de référence de Si de type p ($\rho=0,8-1,2 \Omega \cdot \text{cm}$) et de type n ($\rho=0,1-0,5 \Omega \cdot \text{cm}$). La figure 5.28(a) montre les courbes $I(V)$ obtenues pour différentes forces d'appui de $15 \mu\text{N}$ à $294 \mu\text{N}$ réalisées sur le substrat de référence de Si de type p. Quelle que soit la force d'appui, les courbes montrent des caractéristiques redresseuses y compris la courbe à $294 \mu\text{N}$ qui donne un comportement moins redresseur. Mais avec une telle force d'appui, les cartographies ne sont pas réalisables parce que la pointe détériore trop la surface de

l'échantillon. En plus, avec notre système, il est difficile de réaliser des caractéristiques I(V) sur les nanofils avec une force d'appui supérieure à 15 μN car au-delà, la pointe dérive et le contact avec le nanofil est perdu. Par conséquent, on n'utilisera que la force 15 μN pour la suite des caractérisations par SSRM.

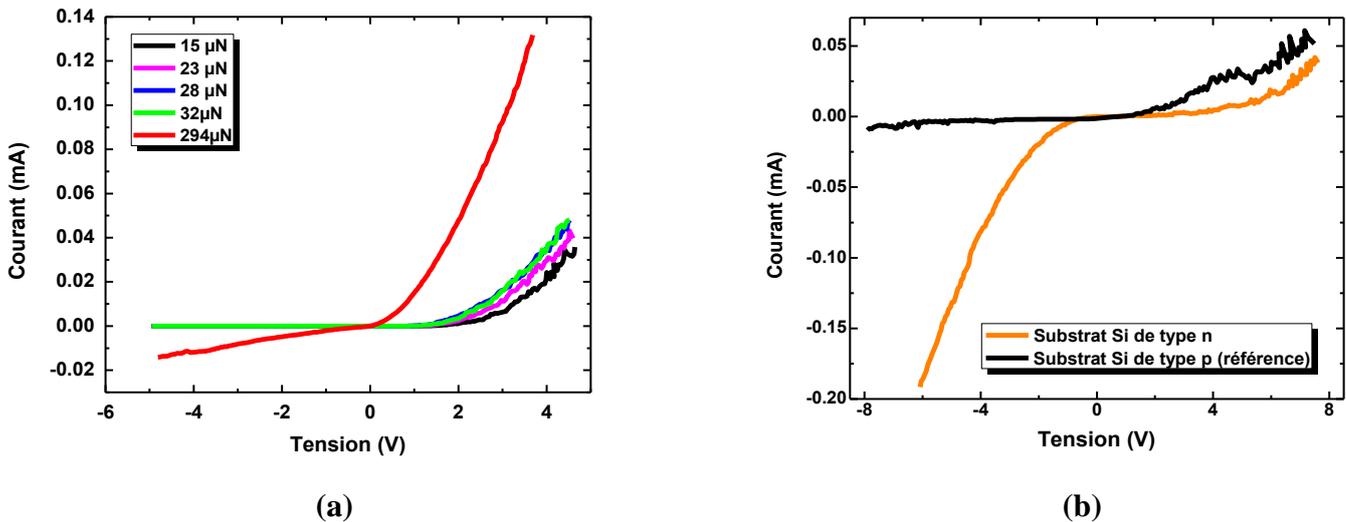


Figure 5.28: Caractéristiques I(V) (a) montrant l'influence de la force d'appui sur le comportement électrique d'un substrat de Si de type p, (b) réalisées sur des substrats de Si de type n et de type p nus avec une force d'appui de l'ordre de 15 μN .

La figure 5.28(b) présente les courbes I(V) obtenues avec une force appliquée de 15 μN sur les substrats de référence. Ces courbes non linéaires montrent l'existence d'un contact Schottky entre la pointe et le substrat de Si quel que soit son type (n ou p). En revanche, les valeurs de courant en polarisation directe reflètent bien les différences de la conductivité, c'est-à-dire, la différence de concentrations en porteurs entre les deux substrats caractérisés.

Néanmoins, les conditions de mesures ne satisfont pas l'hypothèse $R_s = \rho_{\text{substrat}}/4a$ car les caractéristiques I(V) ne sont pas linéaires. Donc nous ne prétendons pas pouvoir faire des mesures quantitatives de profil de porteurs de charges. Néanmoins, comme nous allons le montrer, les cartographies des résistances SSRM mesurées donnent des informations complémentaires aux mesures « macroscopiques ».

V.3.4. Mesures sur dispositifs complets selon la direction axiale du nanofil

V.3.4.1. Cartographies des résistances locales

Les cartographies des résistances locales $R = 10^{(V+2)} \Omega$ réalisées à une polarisation $V_{\text{appliquée}}$ de 2V avec une force d'appui de l'ordre de 15 μN sur des nanofils de Si gravés de type p enrobés dans la HSQ ou la SOD (B ou P) recuite à différentes températures sont rapportées sur la figure 5.29. La matrice enrobant les nanofils est très résistive comme attendue. Ici, localement, la mesure n'est pas sensible à des problèmes de fractures pouvant provoquer des fuites telles que mises en évidence par les mesures macroscopiques. Sur les cartographies, les nanofils sont facilement identifiables avec des résistances largement inférieures à celle de la matrice.

L'évaluation des cartographies électriques réalisées sur les nanofils enrobés dans la HSQ non recuite (figure 5.29(a)) ou recuite à 900°C (figure 5.29(b)) révèle que la distribution des résistances SSRM est homogène et stable sur les nanofils observables sans recuit, soit $10^8 \Omega$, et variant entre 10^6 et $10^8 \Omega$ après recuit. Les cartographies des résistances réalisées sur des nanofils enrobés dans la SOD B et P recuites à 900°C (figure 5.29(c et d) respectivement) montrent une diminution significative de la résistance SSRM des nanofils et mettent alors en évidence l'effet du dopage. Il faut cependant remarquer que la figure 5.29(c) montre une inhomogénéité des résistances R entre 10^5 - $10^7 \Omega$ sur l'ensemble des nanofils observables. Il est également à noter que la forme des nanofils enrobés dans la SOD P à 900°C (figure 5.29(d)) n'est pas circulaire ce qui est probablement dû au polissage.

Ces caractérisations présentent les premiers tests de mesure SSRM sur nos échantillons. Les observations montrent une diminution de la résistance et confirment les résultats « macroscopiques » obtenues lors du dopage par SOD.

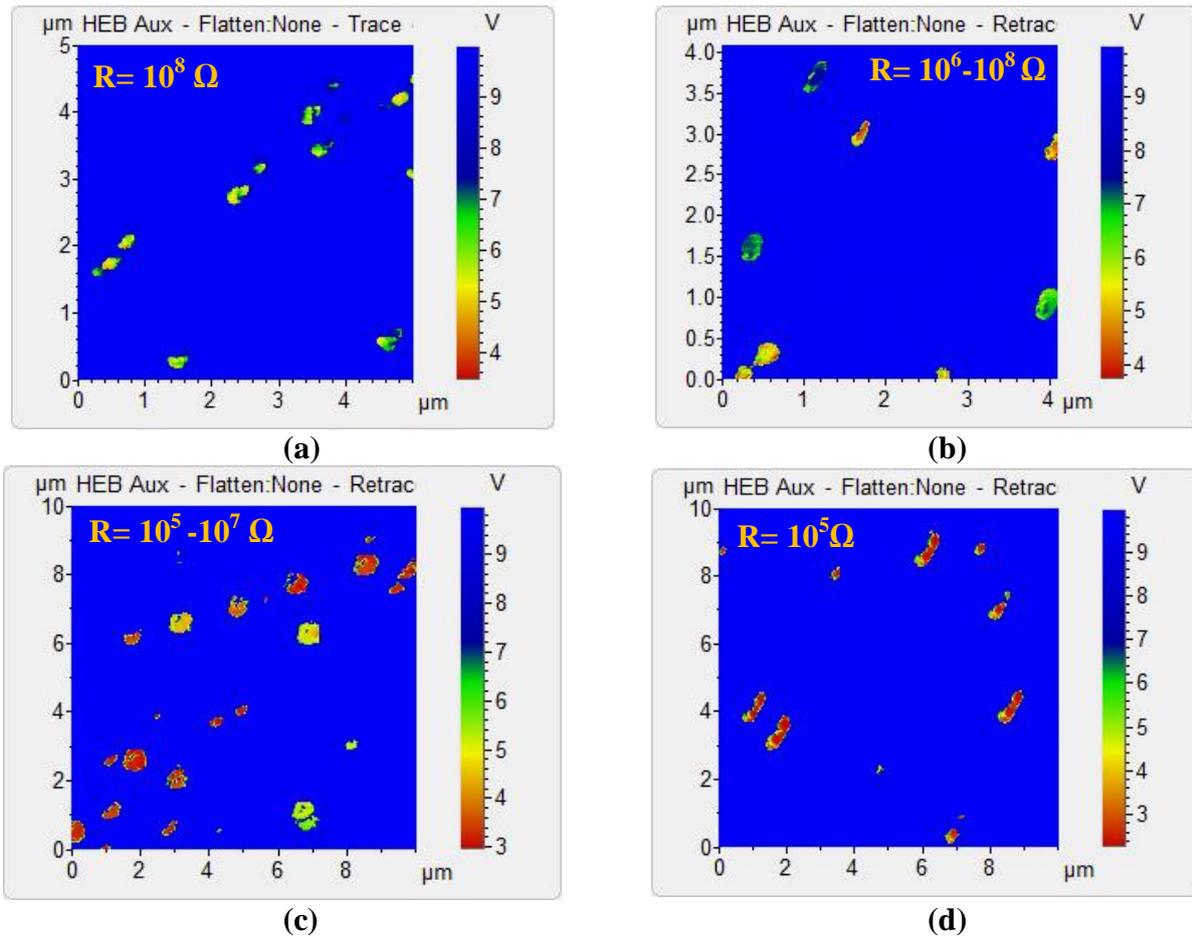


Figure 5.29: Cartographies des résistances ($R= 10^{(V+2)} \Omega$) réalisées sur des nanofils de Si gravés de type p enrobés dans la (a) HSQ non recuite ; (b) HSQ recuite à 900°C ; (c) SOD B recuite à 900°C ; (d) SOD P recuite à 900°C . Les cartographies ont été réalisées à une tension de polarisation de 2V avec une force d'appui de $15 \mu\text{N}$.

V.3.4.2. Mesures I(V) sur nanofil unique de Si type p enrobé

Rappelons que nous avons appliqué une force d'appui de l'ordre de $15 \mu\text{N}$ pour réaliser des caractéristiques $I(V_{\text{appliquée}})$ sur des nanofils individuels gravés de type p enrobés.

V.3.4.2.1. HSQ non recuite contre HSQ recuite

La figure 5.30(a) présente les caractéristiques $I(V_{\text{appliquée}})$ enregistrées sur des nanofils individuels de type p encapsulés par la HSQ non recuite et recuite à différentes températures ($600, 700, 900^{\circ}\text{C}$). Avant recuit, la conduction d'un nanofil enrobé est pratiquement nulle. Après recuit, les courbes $I(V)$ montrent un caractère nettement redresseur. Pour les

polarisations positives, l'augmentation de la température de recuit mène à une augmentation du courant. Pour les polarisations négatives, l'effet de recuit n'est visible qu'à partir de 900°C où une augmentation du courant est observée. On peut donc conclure que l'amélioration de la conductivité électrique nécessite un recuit ce qui est en accord avec les mesures précédentes réalisées sur l'ensemble de nanofils de Si gravés de type p dans leur matrice (voir figure 5.13(a)). Mais contrairement aux mesures obtenues précédemment, on observe des caractéristiques redresseuses dû à l'effet du contact Schottky entre le nanofil et la pointe AFM en diamant dopé, alors que le contact était ohmique avec la couche Au/Al.

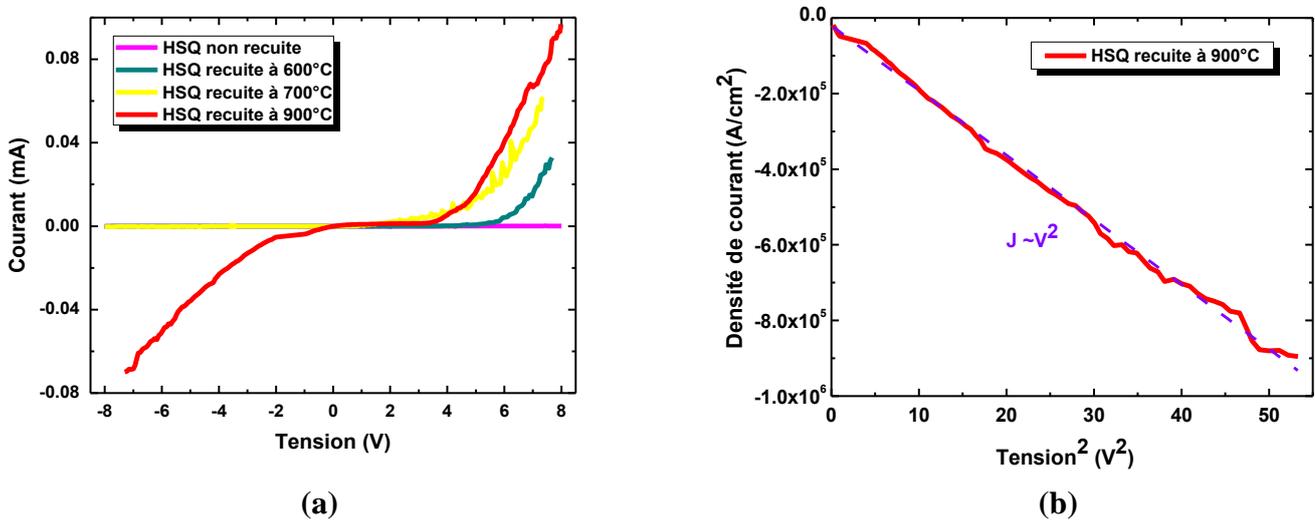
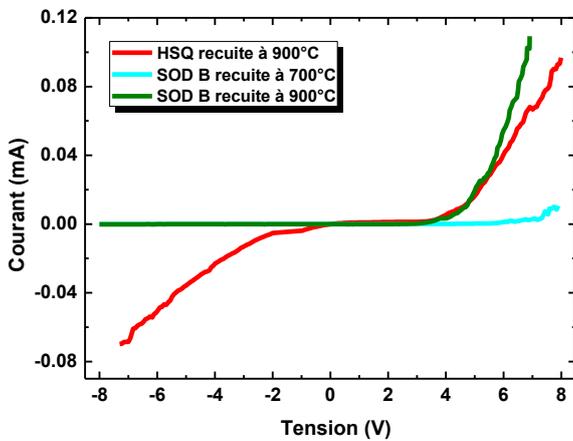


Figure 5.30: (a) Caractéristiques $I(V)$ montrant l'effet de la température de recuit sur les caractéristiques $I(V_{appliquée})$ réalisées sur des nanofils individuels enrobés dans la HSQ recuite à différentes températures. (b) Caractéristique $J(V_{appliquée}^2)$ mettant en évidence la conduction SCLC pour un nanofil individuel enrobé dans la HSQ recuite à 900°C.

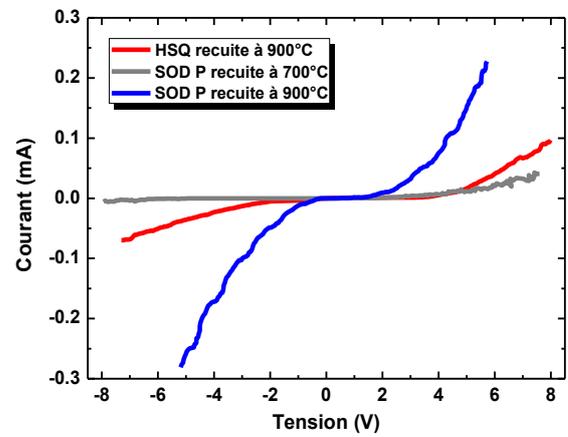
Dans le cas du nanofil enrobé dans la HSQ recuite à 900°C, en courant positif, on ne peut que constater la non-ohmicité du contact avec la pointe. Par contre, la courbe $J(V^2)$ est totalement linéaire en V^2 pour les tensions négatives (figure 5.30(b)) permettant ainsi de mettre en évidence un éventuel comportement SCLC. Par conséquent, comme avec les caractérisations « macroscopiques », une conduction SCLC est à nouveau mise en évidence en inverse dans les nanofils individuels enrobés dans la HSQ recuite à 900°C.

V.3.4.2.2. SOD bore et SOD phosphore

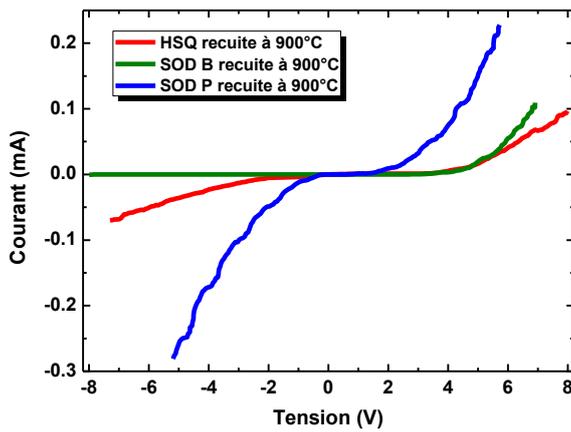
Les caractéristiques $I(V_{\text{appliquée}})$ réalisées sur des nanofils individuels de Si gravés de type p enrobés dans la SOD (B ou P) et recuits à 700°C et 900°C sont représentées en figures 5.31. Le courant mesuré dans un nanofil avec recuit à 900°C est beaucoup plus élevé que celui mesuré dans un nanofil avec recuit à 700°C comme illustré dans les figures 5.31 (a et b). La figure 5.31(c) révèle qu'à après recuit à 900°C le dopage augmente la conduction dans les nanofils en direct.



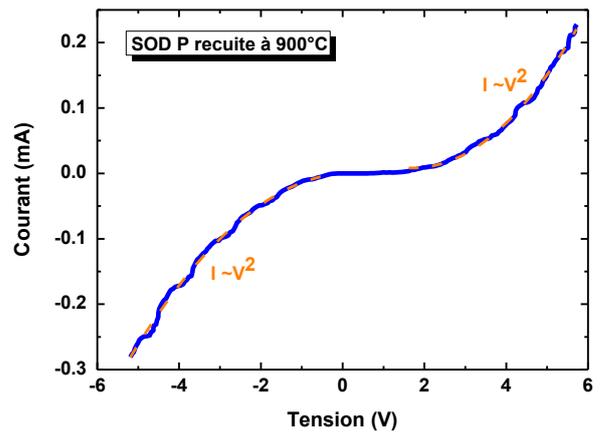
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5.31: Caractéristiques $I(V)$ mettant en évidence (a,b,c) l'activation des dopants en bore et en phosphore dans des nanofils individuels enrobés; (d) la conduction SCLC dans un nanofil enrobé dans la SOD P à 900°C.

La comparaison entre les courbes $I(V)$ des nanofils individuels dopés B et P à 900°C montre

un comportement résolument Schottky en type p et quasi symétrique en type n (figure 5.31(c)). Cette différence de comportement peut être expliquée par une résistance de contact quasi-ohmique lorsque le dopage n est suffisant, ce qui permet d'observer une conduction SCLC en direct et en inverse (figure 5.31(d)). Il est intéressant de constater que les comportements en inverse des deux échantillons recuits à 900°C, l'un sans dopage et l'autre avec dopage phosphore (figure 5.31(b)), sont dominés par le mode SCLC, ce qui conforte l'hypothèse que le transport en inverse observé en mesure collective est dû aux électrons.

V.3.4.2.3. Conclusion

Les différentes caractéristiques I(V) réalisées par SSRM sur des nanofils de Si de type p individuels et enrobés, confirment la nécessité d'un recuit de la HSQ pour améliorer la conduction électrique des nanofils, la prédominance de la conduction SCLC lorsque la température de recuit de la HSQ est élevée et l'efficacité de dopage à 900°C. Ces résultats sont en conformité avec les résultats « macroscopiques » obtenus précédemment sur des ensembles de nanofils de Si de type p contactés en matrice.

Ces caractérisations présentent les premiers tests des mesures SSRM sur des nanofils individuels enrobés. Néanmoins, les conditions requises pour une mesure quantitative ne sont pas satisfaites. La quantification des mesures se réalise sur un échantillon étalon (en s'assurant des conditions de spreading). Par contre, une cartographie qualitative suivant la direction transversale des nanofils peut donner des informations complémentaires.

V.3.5. Mesures sur dispositifs complets selon la section transversale du nanofil

La cartographie de la résistance mesurée, $R = 10^{(V+2)} \Omega$, effectuée avec une force d'appui de l'ordre de 15 μN , sur la section transversale des nanofils de Si gravés de type p enrobés dans la HSQ non recuite (figure 5.32(a)) montre un fort contraste à l'interface Si/HSQ et en périphérie des nanofils qui indique un courant plus élevé. Ce contraste disparaît après recuit de la HSQ à 900°C (figure 5.32(b)). La différence de contraste observée sur le pourtour des

nanofils et en surface du substrat (après gravure) est trop important pour pouvoir être interprétée par l'effet de la proximité d'une interface isolante telle que décrite par Wolf et al. [Wol-1998]. Le facteur correctif ne permettrait pas de justifier la différence de résistance mesurée entre le bord et le centre du nanofil (respectivement de l'ordre de 10^7 et 10^{10} Ω). Par ailleurs, cet effet s'atténue très rapidement lorsque la pointe s'éloigne de l'interface alors que la résistance relevée sur l'image est plus faible sur plus de 100 nm sous la surface du substrat. Enfin, le fait que l'on n'observe pas ce contraste sur l'échantillon recuit prouve que l'hypothèse de l'effet de bord peut être éliminée. Nous pensons que cette cartographie met bien en évidence la forte concentration de porteurs de charge en périphérie des nanofils à la suite de la gravure (nanofils obtenus par procédé Bosch). Une densité importante d'états de surface peut être créée par le procédé de gravure. Ces états de surface sur le substrat de type p constitueraient alors des pièges donneurs. Ce qui expliquerait la forte résistance globale des nanofils avant recuit. Ces états de surface sont éliminés par recuit augmentant ainsi la conductivité. A 900°C, le profil de charges devient plus homogène dans le nanofil, mais on soupçonne un effet dans la partie où la transformation de phase a eu lieu. Ce point reste à valider.

Cette configuration de caractérisation s'avère très instructive car elle permet d'explorer en détail les zones d'interface entourant entre le substrat et les nanofils. Néanmoins, elle nécessite un polissage particulièrement soigné.

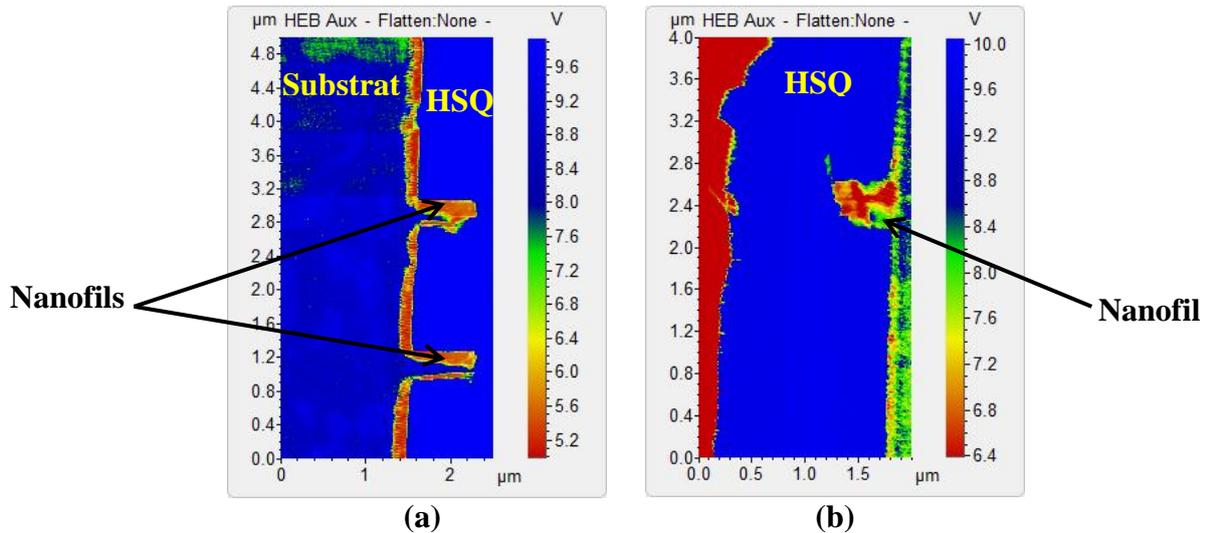


Figure 5.32: Cartographies des résistances $R = 10^{(V+2)} \Omega$ réalisées sur des nanofils de Si gravés de type p enrobés dans la HSQ (a) non recuite et (b) recuite à 900°C. Les cartographies sont réalisées à une tension de polarisation de 2V avec une force d'appui de 15μN.

V.4. Mesures par pointes sous MEB sur nanofils individuels libérés

Le troisième type d'objet sur lequel on souhaitait voir l'influence de l'interface 3C/2H et étudier l'efficacité du dopage ex-situ par les résines SOD (B et P) se présente sous la forme d'un nanofil individuel « dés-encapsulé ». Cette étude a été réalisée sur des nanofils de Si gravés de type p et de type n dont les caractéristiques sont présentées dans la section V.1.

Pour ces mesures, le dés-enrésinement des nanofils a été réalisé en gravant toute la résine (HSQ et SOD) dans une solution de BHF pendant quelques minutes (voir chapitre III), et deux configurations ont été explorées. La première configuration consiste à caractériser des nanofils de Si gravés de type p et n verticaux attachés à leur substrat de synthèse. La deuxième configuration consiste à caractériser des nanofils de Si gravés de type n couchés sur un substrat et contactés selon la technique décrite dans le troisième chapitre. Les caractérisations par pointe sous MEB permettent la réalisation des caractéristiques courant-tension et des cartographies EBIC (de l'anglais « Electron Beam Induced Current ») dont le principe est décrit brièvement ci-dessous.

La technique EBIC est une technique mise en œuvre dans un MEB qui permet la détection des défauts [Lea-1982], la localisation des jonctions p-n axiales [Hof-2009] et des hétérostructures axiales [Gus-2007] dans des dispositifs à base d'un nanofil unique. L'EBIC permet également la caractérisation des nanofils possédant des hétérostructures radiales [Tcher-2012, Yu-2013] et la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [Cha-2012]. Le signal EBIC provient de trois phénomènes physiques [Lea-1982] (figure 5.33) : (1) la génération locale des paires électron-trou dans le semiconducteur suite à la collision des électrons du faisceau avec les atomes de matériau, (2) la séparation des paires dans une zone de charge d'espace, par exemple une jonction p-n (en l'absence de champ interne, les paires électron-trou se recombinent et il n'y a pas de courant collecté) et (3) le transport des charges collectées jusqu'aux contacts.

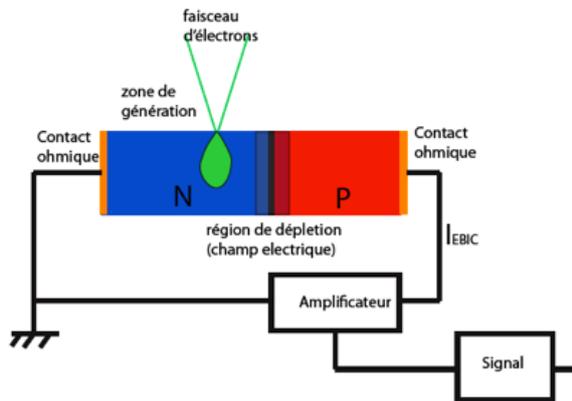


Figure 5.33 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de l'EBIC illustré dans le cas d'une jonction p-n.

V.4.1. Principe de mesure

Les caractérisations électriques sous pointe des nanofils individuels ont été réalisées dans un MEB à émission par cathode froide Hitachi SU8000. La station sous pointes est équipée avec des pointes en tungstène, de rayon de courbure de 100 nm, attachées à des micromanipulateurs. Le mouvement des micromanipulateurs est contrôlé par un ordinateur et le positionnement de la pointe est effectué à l'aide de l'imagerie MEB. Pour la caractérisation des fils uniques maintenus sur leur substrat de synthèse, une pointe est mise en contact avec le nanofil et le deuxième contact est pris au niveau de la face arrière du substrat avec de la laque

d'argent (figure 5.34(a)). Pour la caractérisation des nanofils uniques contactés, les pointes sont positionnées sur les pads métalliques in (figure 5.34(b)). Une fois posées, les pointes sont connectées à l'extérieur du MEB à un préamplificateur de courant Stanford Research System SR570 et à un Keithley 2636 SMU (Source Meter Units). Le Stanford permet la réalisation des cartographies EBIC avec des tensions de polarisation comprises entre ± 5 V et le Keithley permet l'acquisition des caractéristiques I(V) entre ± 20 V. Durant l'acquisition des courbes I(V), le faisceau du microscope a été « blanké » afin d'éliminer son influence sur les mesures.

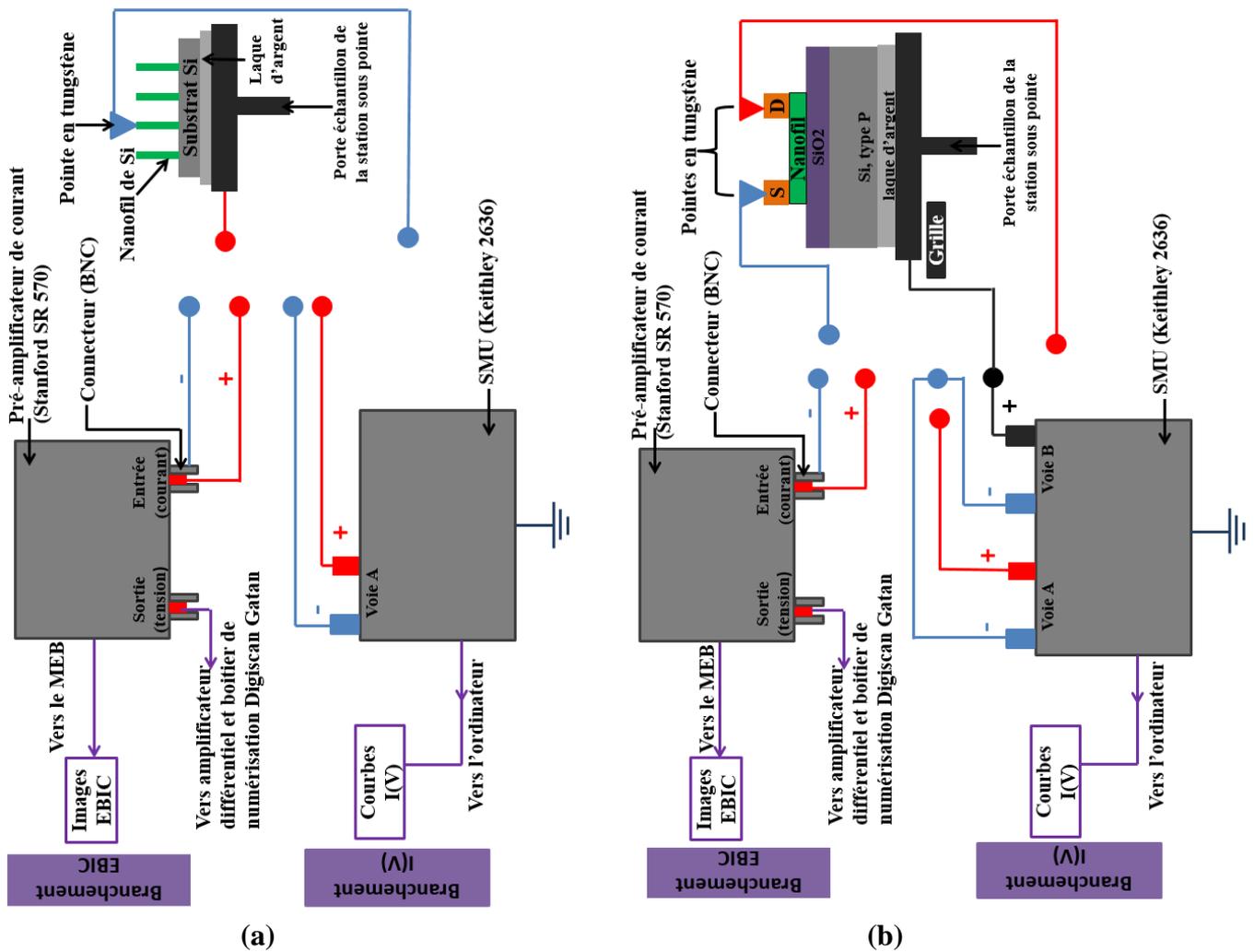


Figure 5.34: Présentation schématique du principe de mesure par pointes sous MEB des nanofils individuels libérés (a) attachés à leur substrat de synthèse, (b) contactés en configuration NW FET.

Dans notre étude, nous avons réalisé des caractéristiques $I(V)$ à faible tension de polarisation afin de ne pas fondre le nanofil étudié et des cartographies EBIC à une tension d'accélération de 3kV, un courant d'extraction de 58 pA, un gain de 1×10^7 et à une polarisation de 0 V.

V.4.2. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type p et n « dés-encapsulés » et maintenus sur leur substrat de synthèse

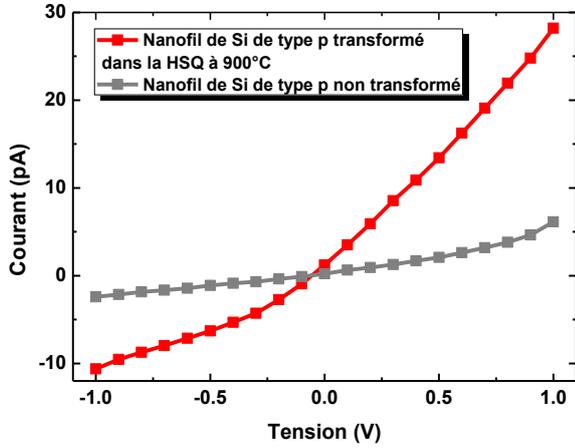
Cette configuration de mesure consiste à mettre en contact une pointe avec un nanofil individuel attaché à son substrat de synthèse sans indentation. La résistance totale mesurée (R_T) est donc composée par la résistance de la pointe (R_p), la résistance de contact (R_c), la résistance du nanofil (r_{nanofil}) et la résistance de substrat (R_{substrat}) placées en série. La résistance de la pointe (R_p) est de l'ordre de $0,4 \Omega$ et sa contribution peut être donc négligée par rapport aux autres résistances. La résistance du substrat (R_{substrat}) est aussi négligeable puisque les dimensions du substrat sont grandes par rapport à celle du nanofil. Par conséquent, la résistance totale mesurée (R_T) dans ce cas de figure est la résistance de contact (R_c) associée à la résistance du nanofil (r_{nanofil}).

V.4.2.1. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type p « dés-encapsulés »

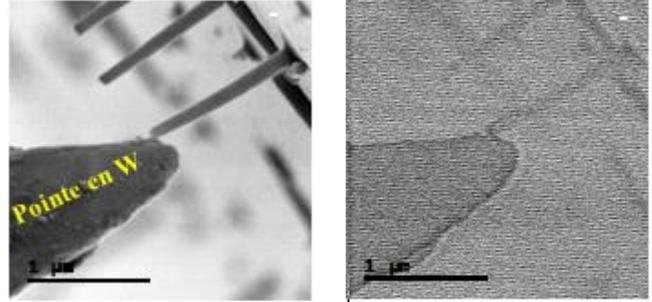
Après avoir mis en contact la pointe avec un nanofil de Si gravé de type p, nous avons réalisé des caractéristiques $I(V)$ entre $\pm 1V$ et des cartographies EBIC à 0V avec un gain de 1×10^7 .

V.4.2.1.1. Influence du recuit de la HSQ

La figure 5.35 montre les caractéristiques $I(V)$ et les images EBIC correspondantes réalisées sur deux nanofils uniques de Si de type p, l'un non recuit (et jamais enrésiné) et l'autre recuit dans la HSQ à 900°C et donc transformé (puis « dés-encapsulé »). Le courant passant dans un nanofil recuit/transformé est plus élevé que dans un nanofil non transformé (figure 4.35(a)).

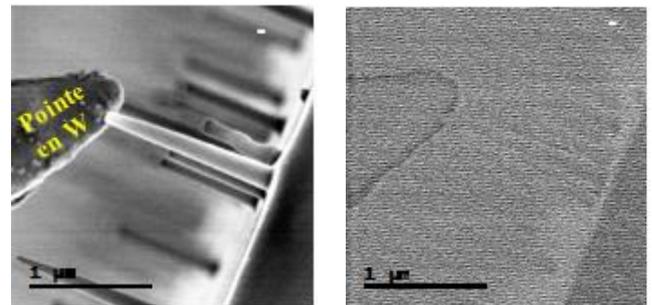


(a)



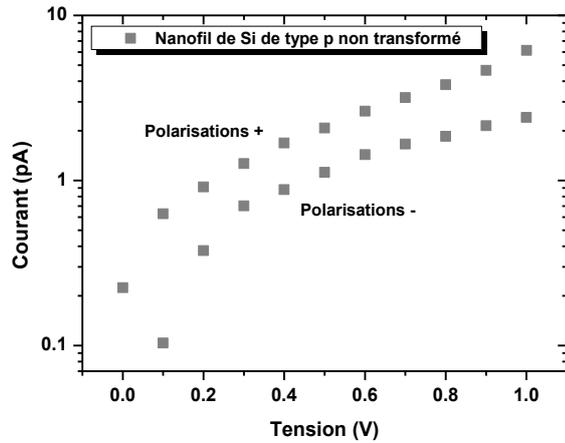
(b)

(c)

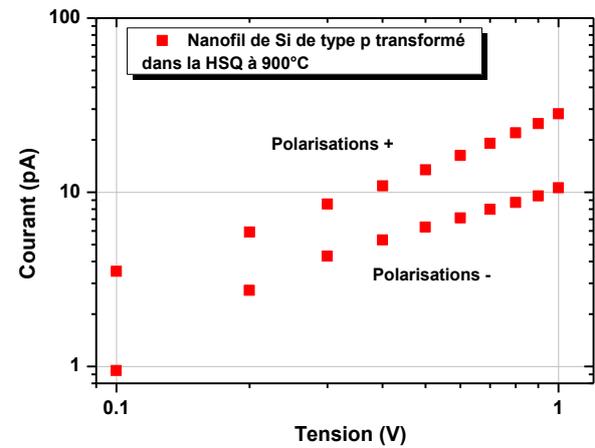


(d)

(e)



(f)



(g)

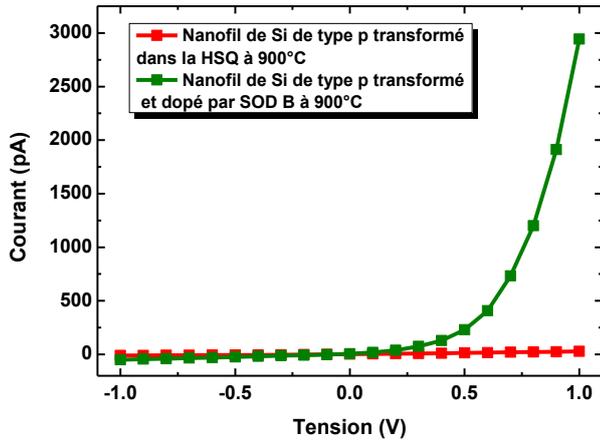
Figure 5.35 : (a) Caractéristique $I(V)$ montrant l'influence du recuit sur le comportement électrique des nanofils de Si de type p ; (b,d) images MEB associées à leurs cartographies EBIC (c,e) d'un nanofil respectivement non transformé (b,c) et transformé dans la HSQ (d,e). Les images EBIC ont été réalisées à 0V avec un gain de 1×10^7 . (f) $I(V)$ en semi-Log du nanofil non recuit, (g) $I(V)$ en Log-Log du nanofil recuit dans la HSQ à 900°C.

La caractéristique $I(V)$ de l'échantillon recuit à 900°C est quasi-linéaire dans les deux polarisations (figure 5.35(g)), avec néanmoins une résistance trois fois plus élevée en inverse (*i.e.* avec le substrat polarisé négativement). La conduction de type SCLC observée en mesures collectives ne se retrouve pas ici (la tension de « cross-over » n'étant peut-être pas atteinte). Les images EBIC montrées sur les figures 5.35(c et e) ne montrent pas de contraste EBIC sous la pointe en conformité avec une zone de charge d'espace réduite sous le contact. Dans le nanofil non recuit, un comportement redresseur est observé avec un contraste néanmoins assez faible entre les deux sens de polarisation (figure 5.35(f)). Il faut remarquer que l'intensité mesurée est du même ordre de grandeur que celle d'une mesure en SSRM sur un nanofil enrésiné avant recuit.

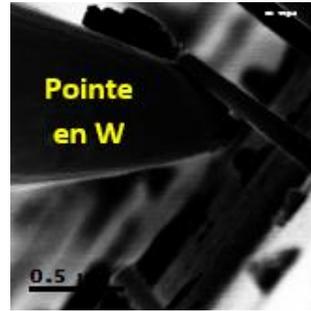
V.4.2.1.2. Influence du dopage par les SOD B et P

En comparant les courbes $I(V)$ de la figure 5.36 mesurées sur des nanofils transformés non dopés et transformés dopés, soit en bore (figure 5.36(a)) soit en phosphore (figure 5.36(d)), on constate que les nanofils dopés conduisent plus que le nanofil non dopé.

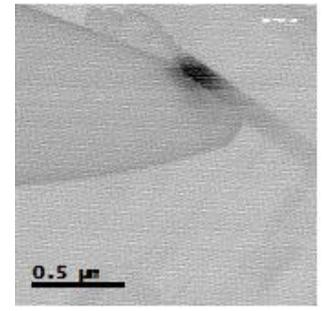
Après dopage au bore, la caractéristique $I(V)$ est redresseuse, le tracé en semi-Log montre un comportement en $\exp(V)$ bien marqué (figure 5.37(a)). Le contraste EBIC observé à l'interface pointe/ nanofil dopé au bore (figure 5.36(c)) confirme la présence d'une charge d'espace. Ce contraste est révélé par une tache noire indiquant la présence d'un courant EBIC, traduisant ainsi la présence d'un contact Schottky sous la pointe.



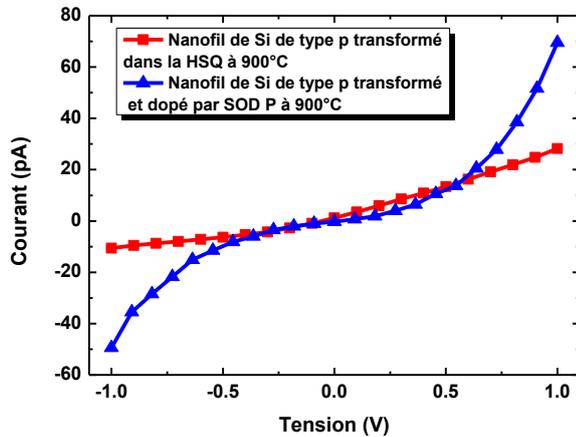
(a)



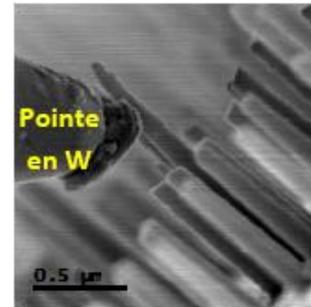
(b)



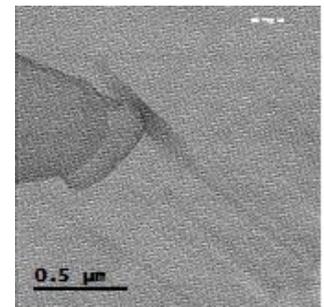
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 5.36: (a,d) Caractéristiques $I(V)$ indiquant l'effet du dopage par SOD B et P respectivement sur des nanofils de Si de type p « dés-encapsulés »; (b,e) images MEB associées à leurs images EBIC des nanofils de Si de type p individuels transformés et dopés par (c) SOD B et (f) par SOD P à 900°C . Les images EBIC ont été réalisées à 0V avec un gain de 1×10^7 .

Par contre avec un dopage phosphore, le comportement en $I(V)$ est parfaitement symétrique (figure 5.36(d)) et une conduction de type SCLC est observée en direct et en inverse (figure 5.37(b)) après l'incorporation des dopants de type n. Les $I(V)$ en direct et en inverse sont parfaitement symétriques, ce qui laisse supposer un contact pratiquement ohmique. Ce mode de conduction SCLC dans les deux sens a déjà été observé par SSRM dans

les nanofils dopés n (figures 5.31(c,d)), mais pas au cours des mesures en matrice (figures 5.22(d) et 5.23(f)), qui montrent clairement un comportement ohmique, soit dans les deux sens en mesure horizontale soit en inverse seulement si la mesure est réalisée en vertical, avec un redressement de type p-n en direct (figure 5.22(d)). Rappelons que le mode SCLC est néanmoins observé en mesure collective lorsque la conduction (en inverse) est due aux minoritaires (figures 5.16 et 5.18).

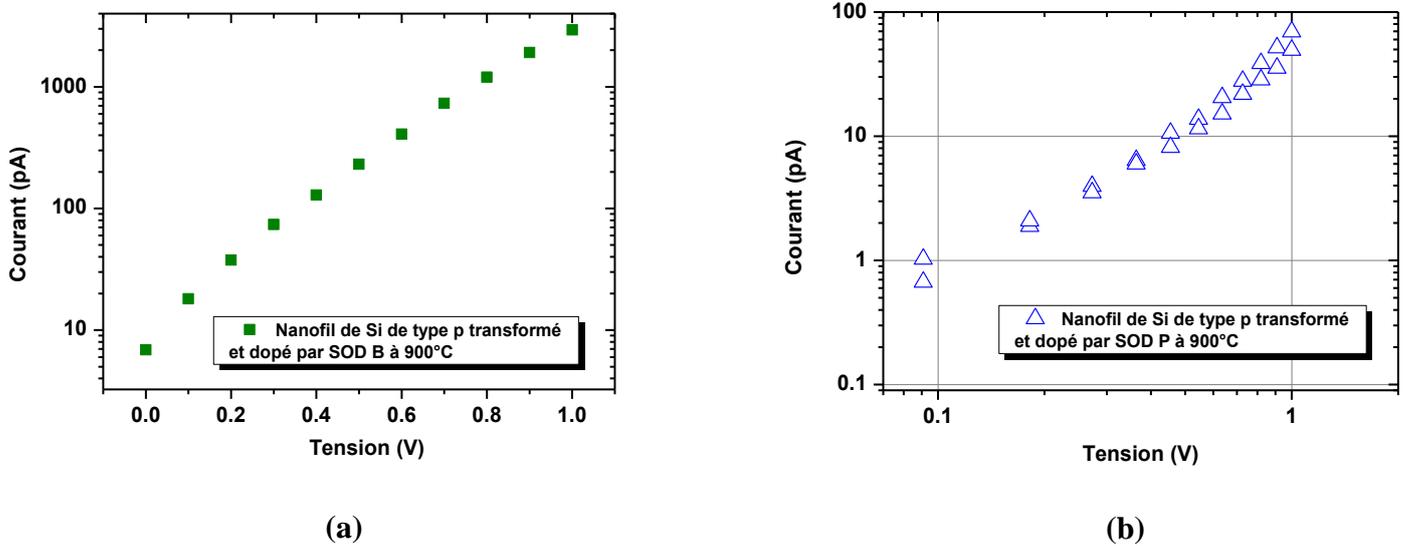


Figure 5.37: (a) $I(V)$ en semi-Log du nanofil dopé par SOD B, (b) tracé en Log-Log de $I(V)$ en direct et en inverse du nanofil dopé par SOD P.

La différence essentielle entre ces différents types de mesure réside dans la géométrie des contacts métalliques : des contacts quasi-ponctuels en SSRM et sous pointes en tungstène (W) dans le MEB, et un contact étendu et parallèle au plan du substrat en mesure collective. Les cartographies du champ électrique sont très différentes dans ces deux configurations, ainsi que le montrent les simulations rapportées dans l'article de Maheswaran et Karmalkar [Mah-2011] réalisées dans trois géométries. Les résultats sont réunis dans la figure 5.3 Comme on pouvait le prévoir dans le cas (c) qui correspond à la situation de nos mesures collectives, le champ électrique est parallèle au nanofils (figure 5.3(c)) et le potentiel varie linéairement à l'intérieur

de celui-ci (figure 5.38(b)). Par contre dans les situations décrites sur les figures 5.3(a) et (b ou d), la répartition du champ est très inhomogène. Les lignes de champ se concentrent soit aux extrémités du nanofil (a) soit au niveau du seul contact ponctuel (b,d). Cette situation résulte en une chute de potentiel très élevée à l'une des extrémités du nanofil (figure 5.38(b)). Comme environ 50% de la différence de potentiel appliquée est localisée dans 10% de la longueur du nanofil, le champ électrique dans cette région du nanofil serait donc environ 5 fois plus élevé qu'avec des contacts étendus aux deux extrémités du nanofil. On peut comprendre que dans ces conditions le mode SCLC soit prépondérant, y compris avec une densité initiale de donneurs élevée.

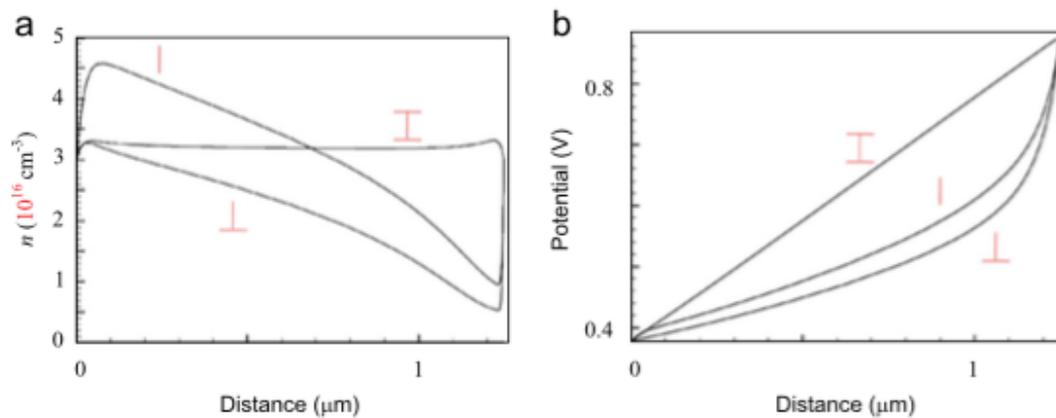


Figure 5.38: (a) Densité de porteurs et (b) répartition du potentiel dans un nanofil, calculées dans un nanofil de 30nm de diamètre, dopé n à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et soumis à une différence de potentiel de 0,5V pour différentes géométries de contact [Mah-2011].

V.4.2.2. Mesures sur des nanofils uniques de Si gravés de type n « dés-encapsulés »

Afin de compléter notre étude concernant l'influence de la phase 2H et du dopage ex-situ par SOD sur les propriétés électriques des nanofils, nous avons réalisé des mesures sur des nanofils de Si gravés de type n. Les caractéristiques I(V) ont été réalisées entre $\pm 3 \text{ V}$ et les cartographies EBIC ont été effectuées à 0V avec un gain de 1×10^7 .

V.4.2.2.1. Influence du recuit de la HSQ

La figure 5.39(a) présente des caractéristiques I(V) réalisées sur deux nanofils de Si de type n, l'un examiné après gravure sans avoir jamais été enrésiné, et l'autre transformé dans la HSQ à 900°C. Cette figure montre que la conduction du nanofil "as-etched" est nettement meilleure que celle du nanofil transformé. La caractéristique I(V) du nanofil non recuit (non transformé) a un comportement redresseur qui peut être associé au contraste EBIC existant entre la pointe et le nanofil (figure 5.39(e)). Ce résultat est a priori contradictoire avec le précédent (figure 5.35(d)), à savoir que le contact de la pointe tungstène sur le nanofil initialement de type p puis dopé phosphore, est ohmique. Par contre, il est consistant avec l'observation faite avec le cas du sur-dopage bore (figure 5.36(a)). Le nanofil de type n avant recuit se comporte donc comme s'il était dopé p. Il convient de rapprocher ce point à des réflexions et observations antérieures : nous avons fait l'hypothèse que les états de surface sont responsables du courant excédentaire mesuré en collectif après recuit de la HSQ et que les porteurs correspondant sont de type p. D'autre part, une couche conductrice présente initialement à la surface des nanofils a été observée par SSRM (figure 5.32). En supposant que cette couche est de type p, nous pouvons comprendre cette dernière observation, et confirmer l'hypothèse précédente.

Après recuit dans la HSQ à 900°C, le tracé en Log-Log permet d'établir un comportement quadratique dans les deux polarisations, avec néanmoins une dissymétrie assez marquée.

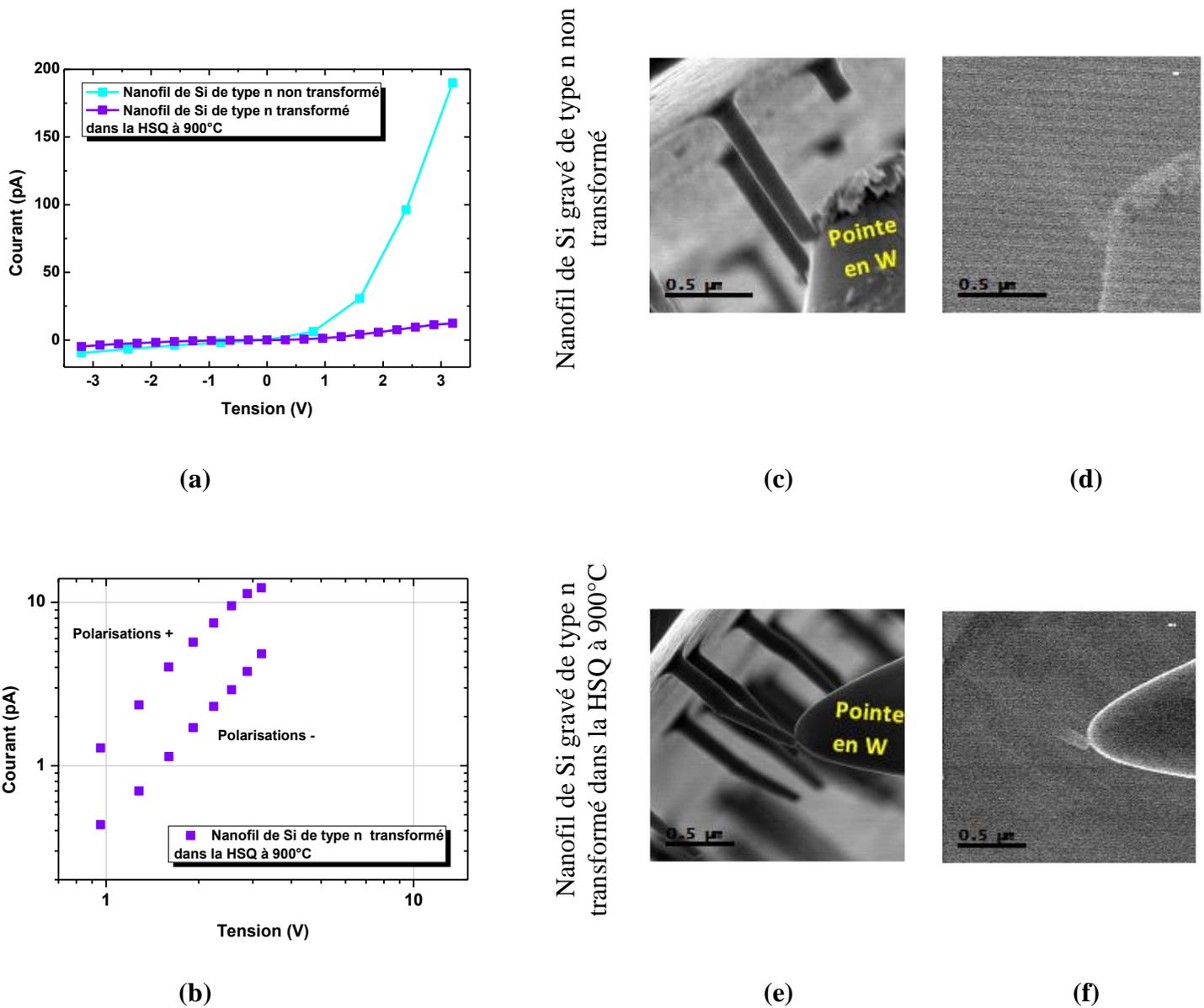


Figure 5.39 : (a) Caractéristiques $I(V)$ des nanofils de Si de type n non recuit et recuit dans la HSQ à 900°C ; (b) $I(V)$ en log-log d'un nanofil transformé dans la HSQ à 900°C, en direct et en inverse ; (c,e) images MEB associées à des cartographies EBIC d'un nanofil (d) non transformé, (f) transformé. Les cartographies EBIC ont été réalisées à 0V et avec un gain de 1×10^7 .

V.4.2.2.2. Etude de l'influence du surdopage par SOD P

Après l'incorporation des atomes de phosphore dans un nanofil de Si de type n, le courant mesuré dans le nanofil transformé dopé est plus élevé que celui dans le nanofil transformé non

dopé (figure 5.40(a)). Ainsi une amélioration nette de la conductivité électrique du nanofil est observée.

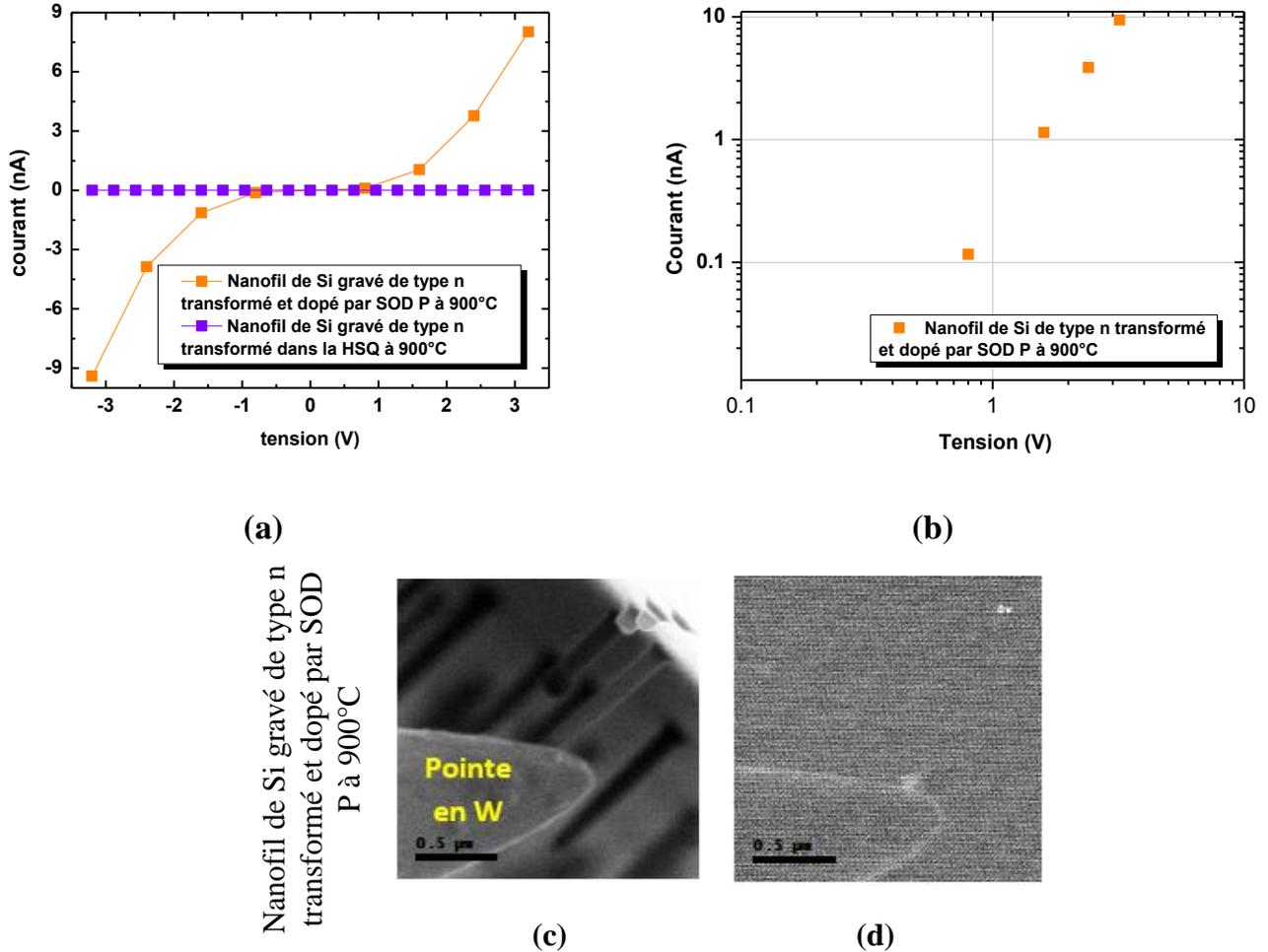


Figure 5.40: (a) Caractéristiques $I(V)$ des nanofils de Si de type n recuit à 900°C et après dopage SOD P à 900°C ; (b) $I(V)$ en Log-Log d'un nanofil transformé et dopé par SOD P à 900°C ; (c) image MEB associée à (d) cartographie EBIC d'un nanofil de Si gravé de type n transformé et dopé dans la SOD P à 900°C . La cartographie EBIC a été réalisée à 0V, un gain de 1×10^7 .

De plus, après dopage, la caractéristique $I(V)$ devient symétrique en positif et en négatif mais pas linéaire. La conduction dans le nanofil de type n^+ relève du mode SCLC (figure 5.40(b)). Néanmoins, un signal EBIC de faible étendue est observé entre la pointe et le nanofil surdopé en phosphore (figure 5.40(d)), qui indique une zone de charge d'espace au niveau du

contact métallique. Cela n'exclut pas que le contact apparaisse comme ohmique en mode tunnel.

V.4.3. Influence du dopage en phosphore sur des nanofils uniques de Si gravés de type n « dés-encapsulés » contactés en configuration NW FET

Afin de compléter notre étude sur les nanofils de Si de type n, nous avons réalisé des mesures sur des nanofils de type n contactés. Comme la fabrication du dispositif correspondant est délicate et chronophage (pour plus de détail, voir chapitre IV), nous ne pouvons présenter que peu de mesures. Celles dont nous disposons sont relatives à l'influence du dopage ex-situ par SOD P. Rappelons que le principe de mesure de cette configuration est le même que celui utilisé pour caractériser des nanofils maintenus sur leur substrat sauf qu'ici, une pointe est placée sur l'une des électrodes et l'autre est placée sur l'autre électrode (voir paragraphe V.4.1). Dans ce cas de figure, la résistance mesurée est la résistance du nanofil à laquelle s'ajoute celles des résistances de contact. L'intérêt est de proposer une configuration de contact symétrique avec des zones de contact réduites.

La figure 5.41 montre les dispositifs imagés par MEB standard et par EBIC, ainsi que les mesures $I(V)$ réalisées sur des nanofils de Si de type n transformés (après recuit dans HSQ à 900°C) et après dopage (après recuit dans SOD P à 900°C). La comparaison entre ces mesures indique que le surdopage en phosphore aboutit à une augmentation nette du courant avec une courbe $I(V)$ quasi-symétrique mais non linéaire (figure 5.41(a)), en V^2 (figure 5.41(b)), i.e. caractéristique du mode de conduction SCLC. D'après la cartographie EBIC réalisée sur le nanofil de type n^+ , on remarque l'existence d'un signal EBIC de part et d'autre du nanofil (figure 5.41(d)). Là encore, les contacts peuvent néanmoins être ohmiques si on suppose un mécanisme d'injection assisté par le champ électrique intense prévu dans cette configuration (figure 5.3(a)).

Cette configuration de contact confirme donc les résultats obtenus sur un nanofil de type n

attaché à son substrat de synthèse. Plus d'informations auraient pu être déduites en modulant le courant via la polarisation d'une grille, c'est à dire en se mettant en configuration de NWFET. Dans le dispositif testé, le substrat peut *stricto sensu* servir de grille. Malheureusement, l'épaisseur d'oxyde, égale à 300 nm, a été choisie pour assurer un bon isolement, mais s'est avérée bien trop élevée pour provoquer une déplétion mesurable dans la gamme de tensions disponibles dans notre équipement.

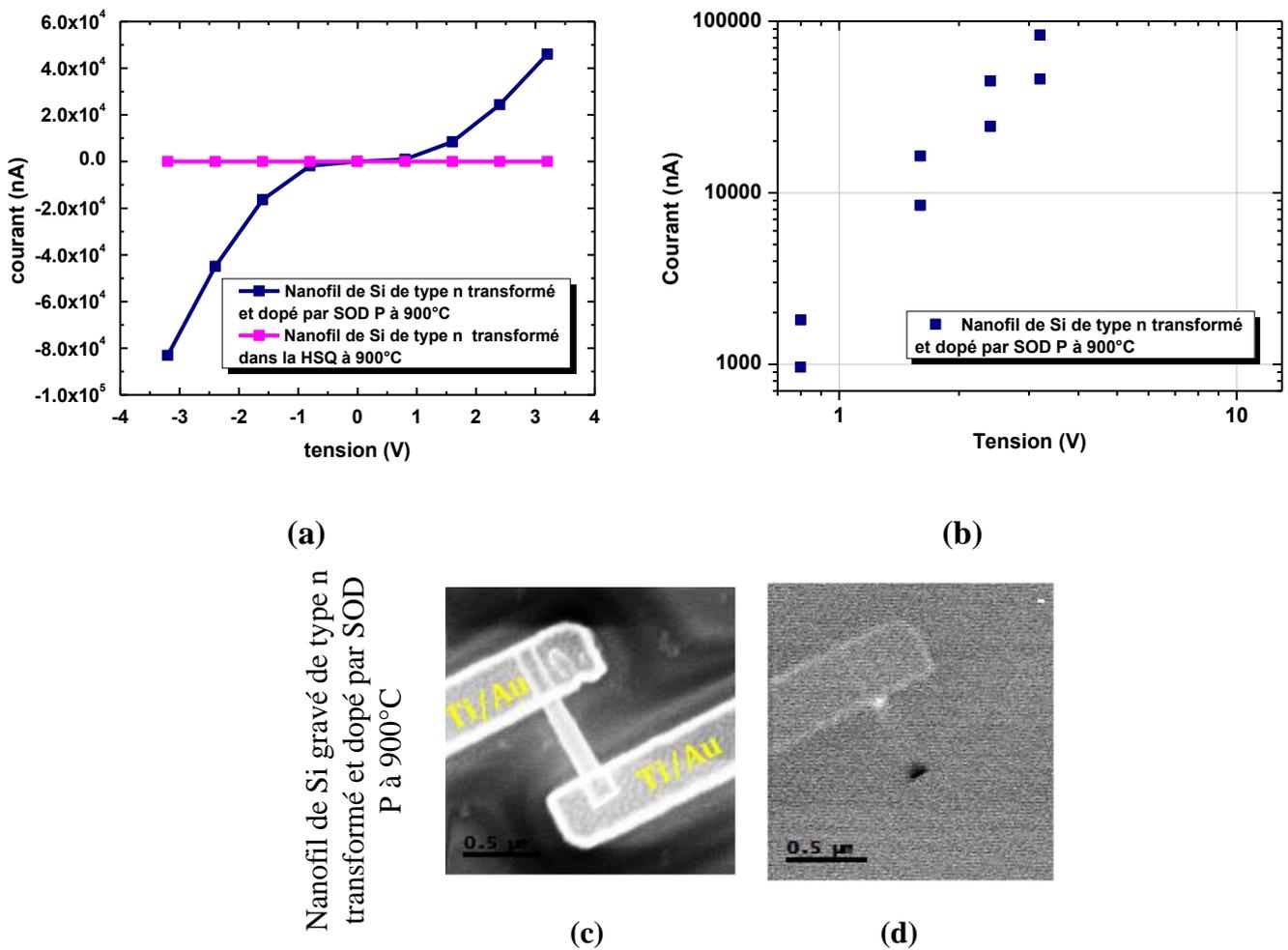


Figure 5.41: (a) Caractéristiques I(V) réalisées sur un nanofil de Si de type n contacté en configuration NW FET montrant l'effet de surdopage en phosphore ; (b) I(V) en Log-Log d'un nanofil transformé et dopé par la SOD P à 900°C ; (c) image MEB associée à (d) cartographie EBIC d'un nanofil de Si gravé de type n dopé par la SOD P à 900°C. La cartographie EBIC a été réalisée à 0V, un gain de 1×10^7 .

Conclusion

Les figures 5.42 et 5.43 présentent une synthèse des différentes configurations de mesure et les courbes I(V) obtenues. On retient en particulier que :

Sur des nanofils gravés de type p

- Le mode de conduction SCLC dans les nanofils recuits et transformés est mis en évidence dans toutes les configurations de mesures en polarisation inverse (substrat polarisé en négatif) excepté pour les mesures sous pointes MEB car la gamme de tension utilisée est trop réduite. Nous avons montré que ce mode de conduction en inverse est probablement dû aux électrons minoritaires.

- Après un dopage SOD B (i.e. un surdopage de type p), la caractéristique est ohmique avec des pads Al/Au mais redresseuse de type Schottky avec des pointes Si n/ diamant dopé et tungstène (W).

- Après un dopage SOD P (i.e. une sur-compensation de dopage et une augmentation de la densité d'électrons), le mode SCLC n'est plus visible en mesures macroscopiques bien qu'il le soit en mesures sous pointes SSRM ou MEB. Ici la géométrie de contact ; pads larges vs. contact ponctuel, change notablement les lignes de champs autour du nanofil. La configuration ponctuelle amplifie la conduction SCLC.

Sur des nanofils gravés de type n

- Le comportement est Schottky avec des pointes W avec un courant avant recuit largement plus important qu'après recuit. Après recuit un courant SCLC apparaît. Le fort courant avant recuit est dû aux charges de surface de type p.

- Après surdopage type n, on retrouve un contact ohmique et un mode de conduction SCLC cohérent avec les nanofils gravés de type p dopés n.

Nanofils gravés de type p
($\rho_{\text{substrat}} = 0,8-1,2 \Omega \cdot \text{cm}$)

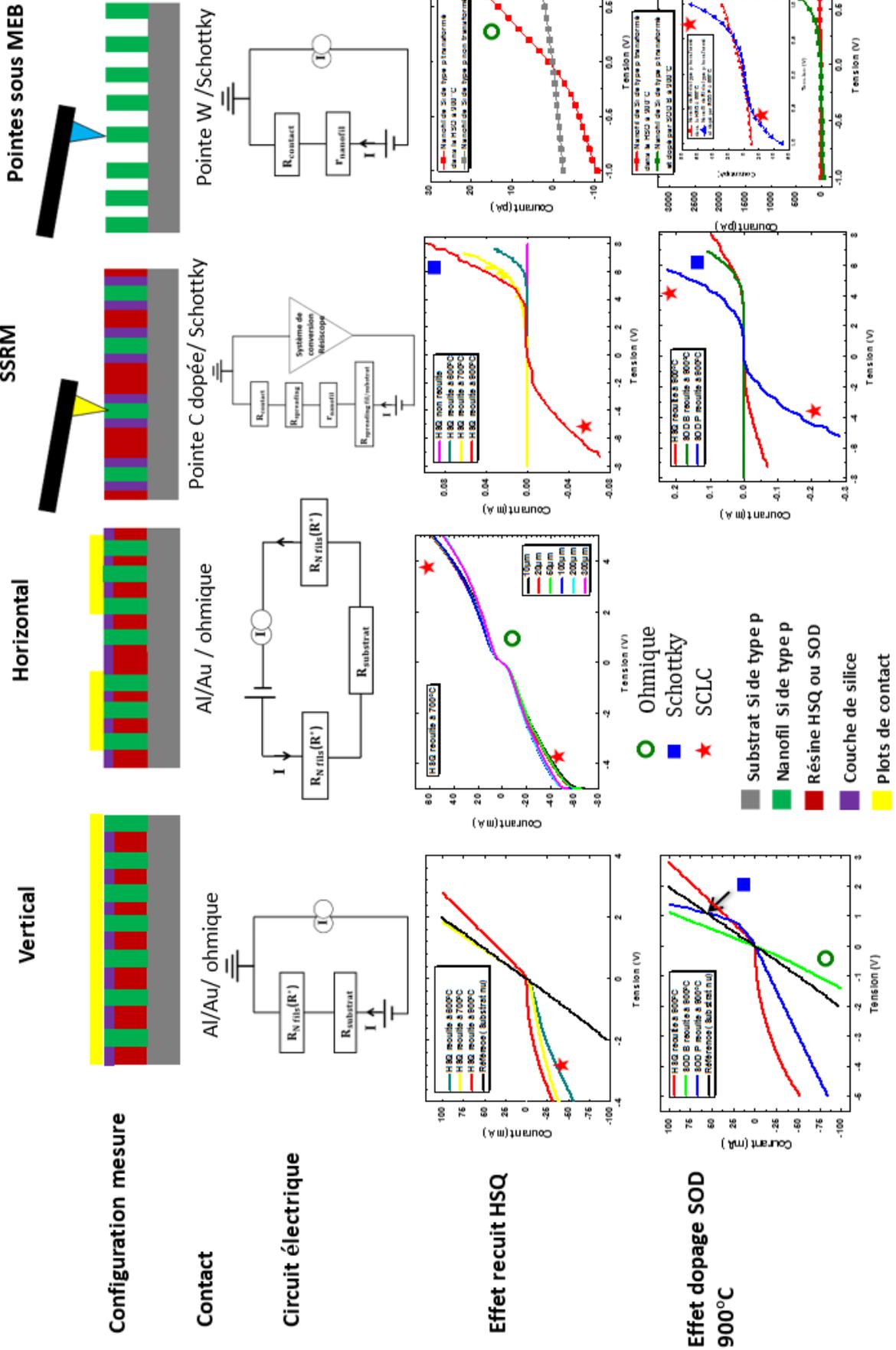


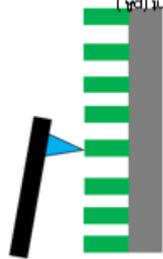
Figure 5.42: Récapitulatif des différentes configurations réalisées sur des nanofils gravés de type p.

Configuration mesure

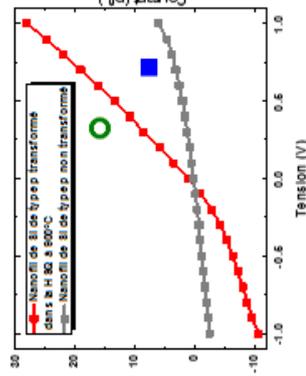
Nanofils gravés de type p
($\rho_{\text{substrat}}=0,8-1,2\Omega.\text{cm}$)

Nanofils gravés de type n
($\rho_{\text{substrat}}=0,1-0,5\Omega.\text{cm}$)

Pointes sous MEB

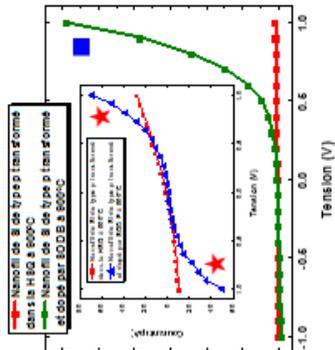


Pointe W/Schottky



Effet recuit HSQ

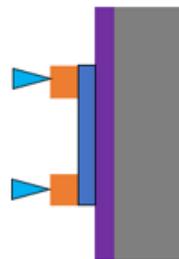
Effet dopage SOD 900°C



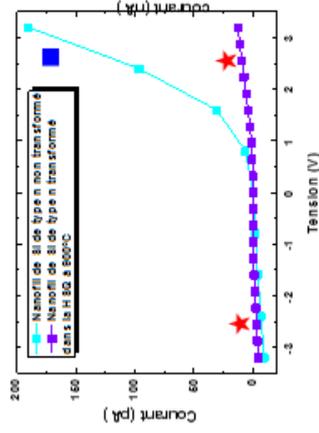
Schottky **avant recuit**

Schottky **après SOD B**
Ohmique **après SOD P**

NW FET

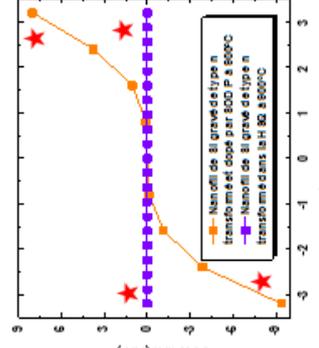


- Substrat Si de type p
- Nanofil Si de type p
- Nanofil de Si de type n
- Couche de silice
- Pads métallique (Ti/Au)



Effet recuit HSQ

Effet dopage SOD 900°C



Schottky **avant recuit**

Ohmique **après SOD P**

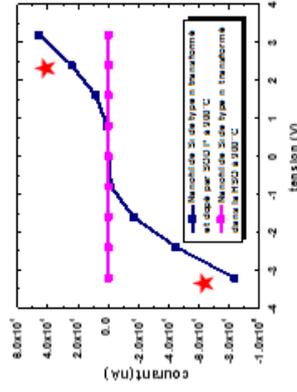


Figure 5.43 : Récapitulatif des différentes configurations réalisées par pointes sous MEB sur des nanofils individuels gravés de type p et de de type n.

Références bibliographiques

- [Ala-2017] S. Alagha, A. Shik, H. E. Ruda, I. Saveliev, K. L. Kavanagh, et S. P. Watkins, “Space-charge-limited current in nanowires”, *Journal of Applied Physics* 121, 174301 (10), 2017.
- [Alv-2003] D. Alvarez, J. Hartwich, M. Fouchier, P. Eyben, et W. Vandervorst, “Sub-5-nm-spatial resolution in scanning spreading resistance microscopy using full-diamond tips”, *Applied Physics Letters* 82, 1724-1726, 2003.
- [And-1970] J. M. Andrews et M.P.Lepselter, “Reverse current-voltage characteristics of metal-silices Schottky Diodes”, *Solid-State Electronics* 13, 1011-1023, 1970.
- [Cha-2012] C-C. Chang, C-Y. Chi, M. Yao, N. Huang, C-C. Chen, J. Theiss, A.W. Bushmaker, S. LaLumondiere, T-W. Yeh, M.L. Povinelli, C. Zhou, P.D. Dapkus, et S.B. Cronin, “Electrical and Optical Characterization of Surface Passivation in GaAs Nanowires”, *Nano Letters* 12, 4484–4489, 2012.
- [Cui-2000] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, et C.M. Lieber, “Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires”, *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 5213-5216, 2000.
- [Cui-2003] Y. Cui, Z.Z. hong, D. Wang, W.U. Wang, et C.M. Lieber, “High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors”, *Nano letters* 3, 149-152, 2003.
- [Est-2010] I. Estevez, “Développement d’une technique d’imagerie d’impédance électrique locale à partir d’un microscope à force atomique”, these, Université Paris-Sud 11, 2010.
- [Eyb-2003] P. Eyben, S. Denis, T. Clarysse, W. Vandervorst, “Progress towards a physical contact model for scanning spreading resistance microscopy”, *Materials Science and Engineering B* 102, 132-137, 2003.
- [Eyb-2008] P. Eyben, J. Mody, S.C. Vemula, et W. Vandervorst, “Impact of the environmental conditions on the electrical characteristics of scanning spreading resistance microscopy”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 26, 338-341, 2008.
- [Gru-2006] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 2006, Springer-Verlag, Berlin
- [Gur-2016] V.K. Gurugubelli, et S. Karmalkar, “Effective medium theory of the space-charge region electrostatics of arrays of nanoscale junctions”, *Journal of Applied Physics* 119, 024507(12), 2016.
- [Gus-2007] A. Gustafsson, M.T. Bjork et L. Samuelson, “Locating nanowire heterostructures by electron beam induced current”, *Nanotechnology* 18, 205306 (6), 2007.

- [Has-2012] U. Hashim, T. Adam, N. Hamat N.H et S. Fatimah, “Shallow Junction Formation: A Simulation Based Study of Thermal Diffusion by Spin on-dopants technique”, *Journal of Applied Sciences Research* 8, 1154-1161, 2012.
- [Hof-2009] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, Th. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, et S. H. Christiansen, “Axial p-n Junctions Realized in Silicon Nanowires by Ion Implantation”, *NanoLetters* 9, 1341-1344, 2009.
- [Kor-2009] E. Koren, Y. Rosenwaks, J. E. Allen, E. R. Hemesath, et L. J. Lauhon, “Nonuniform doping distribution along silicon nanowires measured by Kelvin probe force microscopy and scanning photocurrent microscopy”, *Applied Physics letters* 95, 092105 (3), 2009.
- [Mah-2011] K.R.K. Maheswaran, et S. Karmalkar, “Effect of the ambient field on the I–V characteristics of nanowire resistors and junctions-A simulation study”, *Physica E* 44, 700–707, 2011.
- [Mot-2011] A. Motayed, J.E. Bonevich, S. Krylyuk, A.V. Davydov, G. Aluri et M.V. Rao, “Correlation between the performance and microstructure of Ti/Al/Ti/Au Ohmic contacts to p-type silicon nanowires”, *Nanotechnology* 22, 075206 (10), 2011.
- [Nie-1996] Ph. Niedermann, W. Hänni, N. Blanc, R. Christoph, et J. Burger, “Chemical vapor deposition diamond for tips in nanoprobe experiments”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14, 1233-1236, 1996.
- [Sch-2009] H. Schmid, M.T. Bjork, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, et W. Riess, “Doping Limits of Grown in situ Doped Silicon Nanowires Using Phosphine”, *NanoLetters* 9, 173-177, 2009.
- [Sch-2009] R.A. Schlitz, D.E. Perea, J.L. Lensch-Falk, E.R. Hemesath, et L. J. Lauhon, “Correlating dopant distributions and electrical properties of boron-doped silicon nanowires”, *Applied Physics Letters*, 95, 162101, 2009.
- [Sch-2013] A. Schulze, A.S. Verhulst, A. Nazir, T. Hantschel, P. Eyben, et W. Vandervorst, “A comprehensive model for the electrical nanocontact on germanium for scanning spreading resistance microscopy applications”, *Journal of Applied Physics*, 113, 114310, 2013.
- [Sze-1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., 1981, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ.
- [Tal-2008] A. Talin, F. Leonard, B. S. Swartzentruber, X. Wang, S.D. Hersee, “Unusually strong space-charge-limited current in thin wires”, *Physical Review Letters*, 101, 076802, 2008.
- [Tch-2012] M. Tchernycheva, L. Rigutti, G. Jacopin, A.de L. Bugallo, P. Lavenus, F.H. Julien, M. Timofeeva, A. D. Bouravleuv, G. E. Cirlin, V. Dhaka, H. Lipsanen et L. Largeau, “Photovoltaic properties of GaAsP core–shell nanowires on Si

- (001) substrate”, *Nanotechnology* 23, 265402 (7), 2012.
- [Vac-2015] A. Vecchiola, “Developpement d'une imagerie de résistance électrique locale par AFM à pointe conductrice en mode contact intermittent”, thèse, Université Paris-sud, 2015.
- [Wan-2016] L. Wang, “Carrier profiling of ZnO nanowire structures by scanning capacitance microscopy and scanning spreading resistance microscopy”, these, Université de Lyon, 2016.
- [Wol-1995] P. De Wolf, J. Snauwaert, T. Clarysse, W. Vandervorst, et L. Hellemans, “Characterization of a pointcontact on silicon using force microscopy supported resistance measurements”, *Applied Physics Letters* 66, 1530-1532, 1995.
- [Wol-1996] P. De Wolf, T. Clarysse, W. Vandervorst, J. Snauwaert, et L. Hellemans, “One and twodimensional carrier profiling in semiconductors by nanospreading resistance profiling”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14, 380-385, 1996.
- [Wol-1998] P. De Wolf, T. Clarysse, et W. Vandervorst, “Quantification of nanospreading resistance profiling data”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 16, 320-326, 1998.
- [Yu-2013] L. Yu, L. Rigutti, M. Tchernycheva, S. Misra, M. Foldyna, G. Picardi, et P. Roca i Cabarrocas, “Assessing individual radial junction solar cells over millions on VLS-grown silicon nanowires”, *Nanotechnology* 24, 275401 (8), 2013.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude du dopage ex-situ de nanofils semiconducteurs IV pour plusieurs applications notamment la spintronique et la thermoélectricité. Deux techniques ont été explorées : l'implantation ionique et le Spin-On-Doping (SOD).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des implantations d'ions Mn dans des nanofils de Ge. Les nanofils ont été élaborés par le mécanisme VLS (vapeur-liquide-solide) par dépôt chimique en phase vapeur à partir des gouttes d'or. Le phénomène de pulvérisation de matière est un problème majeur pour les nanofils du fait de la proximité de la cascade de collision avec la surface. Dans ce contexte, l'implantation d'ions lourds, Mn, offre l'opportunité d'une étude des modifications structurales et morphologiques induites par irradiation dans les nanofils. Alors, pour suivre en temps réel, la pulvérisation et l'endommagement des nanofils ainsi que le comportement du Mn implanté en fonction de la fluence, nous avons effectué des implantations in-situ dans un microscope électronique en transmission sur l'équipement JANNUS d'université Paris-Sud à température ambiante. Les implantations ont été faites perpendiculairement à l'axe de nanofils dispersés. La comparaison entre les observations menées pendant et après implantations ont montré qu'une forte pulvérisation est due à un effet synergétique des deux faisceaux d'ions et d'électrons. Des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray) ont révélé une concentration de Mn de quelques pourcents (2,5 at.%) sans amorphisation des fils ni formation de précipités, ce qui est très encourageant pour la synthèse de DMS. Afin de compléter ce travail, nous pouvons envisager une étude expérimentale du comportement du Mn implanté, après recuit thermique. D'un point de vue fondamental, l'endommagement des nanofils sous irradiation/implantation constitue une étude ambitieuse qui nécessite une approche expérimentale systématique à

coupler avec des simulations numériques. La proximité des surfaces dans les structures 1D modifie largement les mécanismes de création, de diffusion et d'accumulation des défauts. Une nouvelle physique et de nouveaux modèles sont à développer.

Dans un second temps, nous avons étudié le dopage de nanofils par Spin-On-Doping (SOD). Cette technique de dopage consiste à faire diffuser les dopants dans le matériau à haute température suite à l'étalement en surface d'une résine dopante de type HSQ (Hydrogen silsesquioxane) par centrifugation.

Quoique le SOD soit considéré comme une technique non destructive, les analyses structurales de nos nanofils traités par SOD ont révélé que cette méthode d'enrésinement engendre une transformation de phase de l'allotrope diamant-cubique (3C) vers l'allotrope diamant-hexagonal (2H). La transformation de phase est produite uniquement dans la partie du nanofil enrésiné sous l'effet de la contrainte de cisaillement induite par la densification de la résine au-delà de 400°C et 500°C respectivement pour les nanofils de Ge et de Si. Un recuit au-dessus de 650°C entraîne l'amorphisation des nanofils de Ge, ce qui empêche leur dopage par SOD parce que la diffusion des dopants se fait généralement à partir de 900°C. Pour les nanofils de Si, l'augmentation de la température de recuit (de 500 à 900°C) engendre une augmentation de la taille et de la densité des domaines 2H. Jusqu'à 900°C aucune amorphisation n'est observée. Par conséquent, nous avons étudié uniquement le dopage et les propriétés électriques des nanofils de Si.

Dans un troisième temps, nous avons caractérisé électriquement des nanofils de Si gravés par le procédé Bosch, hétérostructurés 3C/2H et dopés par SOD (les deux effets ne sont pas complètement séparés) par différentes approches : (1) des mesures « macroscopiques » collectives d'ensembles de nanofils enrésinés en matrice dans des résines dopées ou non sur leur substrat d'origine, (2) des mesures par contact d'une pointe en haut d'un nanofil, enrésiné ou non, mais encore maintenu sur le substrat d'origine et (3) des mesures sur des nanofils

uniques couchés sur un substrat isolant et contactés par un pad métallique. La fabrication de ces dispositifs s'est avérée un travail laborieux et chronophage et qui a constitué une partie très importante dans mes travaux de thèse. Le contactage des nano-objets, lié particulièrement à la faible longueur de nos nanofils, nous a demandé de développer une nouvelle stratégie pour le repérage de nanofils et de maîtriser d'autres aspects comme les paramètres de l'écriture électronique et le développement.

Les résultats de différentes configurations ont été comparés pour mettre en évidence le rôle de la phase 2H et l'efficacité du dopage n et p par SOD. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre diverses techniques de caractérisation (I-V en configuration verticale ou horizontale de type TLM (Transient Linear Measurement), SSRM (scanning spreading resistance microscopy), EBIC (electron beam induced current)).

Les mesures collectives des ensembles de nanofils gravés de type p enrobés dans la HSQ (non dopée) ont révélé qu'un recuit est nécessaire pour observer un courant notable dans le dispositif. Au-delà d'une température de recuit de 600°C, une polarisation négative du substrat induit un comportement conforme au mécanisme SCLC (space charge limited current) attendu pour des nanofils faiblement dopés enrobés dans une matrice isolante. En positif, on observe une caractéristique I(V) ohmique et une densité de courant jusqu'à 500 fois plus élevée dans les nanofils que dans le substrat. Ce comportement pourrait être dû à l'influence des états d'interface provenant de la technique de gravure qui produirait une couche très conductrice de type p à la surface des nanofils. Cette hypothèse est confortée par diverses observations : (i) après recuit à 900°C, le courant en direct s'explique en considérant un dopage dans les nanofils proche de celui du substrat, (ii) la mesure sous pointe de nanofils de type n non recuits révèle un comportement de type p, et (iii), la plus démonstrative, l'observation en SSRM d'une couche conductrice interfaciale entre nanofils et HSQ. Le mode SCLC en polarisation négative du substrat est mis en évidence également pour les mesures

réalisées en SSRM sauf pour les mesures réalisées sous pointe MEB parce que la gamme de tension utilisée est réduite. Nous avons montré que ce mode de conduction en inverse est dû aux électrons. Ces mesures n'ont pas mis directement en évidence l'influence de la transformation de phase.

Le dopage de type n ou p par SOD s'avère efficace après recuit à 900°C. Dans ce cas, lors de mesures collectives, les comportements observés (pas de conduction SCLC), contacts ohmiques et jonctions p-n, peuvent être interprétés plus simplement en considérant des niveaux de dopage supérieurs à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en type p et à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en type n. Ces valeurs déduites des résistivités mesurées sont sans doute très sous-estimées puisque la mobilité dans les fils est sans doute inférieure à celle du volume.

Par SSRM ou par pointe sous MEB sur un nanofil unique, le surdopage en bore (dopage par SOD B) provoque un comportement redresseur qui est dû au contact Schottky entre la pointe en Si/diamant (utilisée lors des mesures SSRM) ou en tungstène (utilisée pour les mesures sous MEB) et le nanofil. Au contraire, la sur-compensation de dopage (après dopage par SOD P) provoque un comportement ohmique et une conduction SCLC. Cette différence de comportement peut être expliquée par une résistance de contact quasi-ohmique lorsque le dopage n est suffisant.

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé des mesures par pointes sous MEB sur des nanofils uniques gravés de type n. Avant recuit, le courant mesuré pourrait être dû à la couche de type p présente initialement à la surface des nanofils comme elle a été observée par SSRM sur des nanofils de type p. Après recuit, le mode de conduction SCLC apparaît. Après le surdopage en n (dopage par SOD P), nous avons retrouvé un contact ohmique et le mode SCLC, ce qui est cohérent avec l'ensemble des résultats obtenus sous pointe sur les nanofils gravés de type p dopés en n.

La différence essentielle dans les différents types de mesure est la géométrie des contacts

métalliques : un contact collectif étendu et parallèle au plan du substrat en mesures collectives et des contacts quasi-ponctuels en SSRM et sous pointe dans le MEB. Les cartographies du champ électrique sont très différentes entre ces deux configurations, un renforcement notable étant prédit sous contact de faible étendue. Les contacts ponctuels favorisent la conduction SCLC, dès lors que les porteurs sont de type n. Cette tendance est confirmée en configuration NW FET.

Nous n'avons pas eu le temps d'aborder dans ce travail le point important sur la diffusion des dopants en fonction de la température et du temps du recuit dans les nanostructures. Enfin des mesures électriques à basse température nous sont apparues indispensables pour les études futures du mode de conduction SCLC dans les nanofils. Pour conclure sur l'aspect dopage SOD, la synthèse de résines dopantes entraînant moins de contrainte de cisaillement est indispensable si on souhaite s'affranchir de la transformation de phase.

Cette étude et les outils mis en œuvre lors de ce travail de thèse ouvrent de larges perspectives. La mise en œuvre et l'analyse détaillée de la structure des nanofils après enrésinement pour dopage SOD a mis en évidence une transformation de phase assez inattendue. Cette observation originale a ouvert dans l'équipe HETERNA une thématique de recherche centrée sur l'étude des mécanismes de transformation de phase dans les nanofils Ge et Si et sur les effets de taille associés. Cette modification structurale est induite par la contrainte mécanique apportée par la résine. Il semble donc opportun d'étudier l'influence de cette contrainte souvent négligée dans les autres systèmes soumis à des enrésinements similaires largement utilisés pour la formation de matrices de nanofils dans des applications photovoltaïques par exemple. Sur ce point des simulations par calculs par éléments finis seraient nécessaires pour appréhender l'influence de la configuration de la contrainte sur les mécanismes de transformation dans les nanofils Si et Ge.

Le changement structural est forcément associé à une modification de la structure de

bande. Cette hétérostructure 2H/3C offre donc de nouvelles propriétés à explorer en terme d'ingénierie de bandes et des opportunités d'applications inédites des nanofils semiconducteurs IV.

En particulier, le développement des systèmes thermoélectriques à base de nanofils SiGe₂H/3C peut être envisagé si les propriétés thermoélectriques des structures apparaissent satisfaisantes... La présence d'interfaces périodiques entre les deux phases 3C et 2H est susceptible d'induire une forte réduction de la conductivité thermique (par diffusion des phonons) sans altérer la conductivité électrique, ce qui aboutirait à une amélioration importante de la figure de mérite thermoélectrique. C'est pourquoi l'étude présentée dans cette thèse nécessite d'être développée de manière systématique pour appréhender plus précisément les différents facteurs identifiés :

- l'effet des états d'interface dûs aux procédés de synthèse des nanofils ;
- l'effet de la température de recuit de la résine (i.e. densité et taille des domaines) sur les propriétés de transport thermique et électrique des nanofils hétérostructurés.

L'étude des mécanismes de transport SCLC est une étude bien plus générale qui doit être accomplie par des simulations théoriques et des études expérimentales pour étudier l'influence du rapport d'aspect surface/volume et le rôle de la configuration des contacts et du diélectrique environnant. Enfin, ce mode de conduction SCLC dans les nanofils peut devenir un atout pour les dispositifs thermoélectriques à bases de nanofils [Leo-2012]⁴.

⁴ F. Leonard: "Thermoelectric efficiency in the space-charge-limited transport regime in semiconductors", arXiv, 1209.6361v1, 2012.

Title: Development of ex-situ doping methods of group IV semiconductor nanowires

Keywords: Ex-situ doping, Nanowires, Electrical properties, Heterostructures.

Abstract : This thesis aims at studying the ex-situ doping of semiconducting nanowires (NWs) for applications in electronics, spintronics or thermoelectricity. Two widely used techniques have been envisaged: ion beam implantation and Spin-On-Doping (SOD).

The ion beam implantation of Mn ions has been tested in Ge NWs in an attempt to form a 1D diluted magnetic semiconductor structure. A Mn concentration of few percents can be achieved without amorphization of the nanowire nor clustering, what is very promising. During implantation done in situ in a transmission electron microscope, a strong enhancement of the sputtering under electron irradiation has been observed.

The doping by SOD results from the thermal diffusion of p-type or n-type impurities contained in a HSQ (Hydrogen silsesquioxane) resist in which the NWs are embedded. The curing of the HSQ resist (doped or not) leads to a structural modification of nanowires (while SOD is generally assumed to be non-destructive). As a result of the annealing, a partial transformation of the 3C diamond phase towards the 2H hexagonal phase is observed in Si and Ge nanowires, above 500 et 400°C respectively. The main parameters of that phase transformation are the shear stress due to the HSQ densification and the thermal budget. Ge NWs are found to turn to amorphous above 650°C, what renders SOD practically unusable for Ge NWs. Two methods are currently used for the fabrication of nanowires, the VLS (vapor-liquid-solid) growth and reactive ion etching of (111) Si wafers. For practical reasons, etched NWs were used for the study of their electrical properties.

The electrical characterizations were done on arrays of Si NWs embedded in a HSQ matrix or on single NWs. For contacting single NWs in the NW FET (nanowire field effect transistors) configuration, a process based on electron beam lithography has been developed. The issues to be solved were related to the low length of NWs. Various measurement techniques were used: I-V in two tips or TLM (Transient Linear Measurement) arrangement, SSRM (scanning spreading resistance microscopy), EBIC (electron beam induced current). Collective measurements were done on arrays of p-type NWs embedded in a HSQ resist, doped or not. It was firstly observed that an annealing is needed to observe a noticeable current in the structure. Above an annealing temperature of 600°C, for a negative bias applied to the substrate, the observed behavior can be described by the SCLC (space charge limited current) mechanism expected for poorly doped NWs in an isolating matrix, while a positive bias applied to the substrate results in an ohmic characteristic and in a current density up to 500 times higher in the NWs than in the substrate. This unexpectedly high intensity in direct bias may be attributed to electrically active surface states resulting from the etching process. This hypothesis is conformed by the fact that an annealing at 900°C (without extra doping) the measured intensity can be explained by assuming the same doping level in NWS than in the substrate. In addition, an interfacial conductive between resist and nanowires can be observed by SSRM. These interfacial states can be also involved for understanding the measurements done on n-type NWS. The SCLC mechanism of transport has been also observed for single NWs contacted by tips or by lithographed contacts. These measurements were not able to evidence the effect of the phase transformation on the electrical properties.

P-type and n-type doping by SOD becomes effective after annealing at 900°C. After doping, ohmic or rectifying behaviours on p-type substrate are observed as expected. That renders more easy the interpretation of results, by assuming doping levels in the NWs of $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for p-type and n-type respectively. These values as deduced from resistivities are probably very underestimated as the mobilities in NW are probably much lower than in the bulk.



Titre : Développement de méthodes ex-situ de dopage des nanofils semiconducteurs IV

Mots clés : Dopage ex-situ, Nanofils, Propriétés électriques, Hétérostructures.

Résumé : L'objet de cette thèse est d'étudier le dopage ex-situ de nanofils semi-conducteurs IV pour des applications en électronique, spintronique ou encore thermoélectricité. Deux techniques de dopage ont été explorées : l'implantation par faisceaux d'ions et le Spin-On-Doping (SOD).

L'implantation d'ions Mn a été testée dans les nanofils de Ge avec l'objectif de synthétiser un matériau semiconducteur ferromagnétique dilué. Une concentration en Mn de quelques pourcents peut être atteinte sans amorphisation du nanofil ni formation de précipités, ce qui est très encourageant. Lors d'expériences d'implantation réalisées in situ dans un microscope électronique en transmission, une forte exaltation de la pulvérisation sous irradiation électronique a été constatée.

La technique SOD consiste à faire diffuser thermiquement les impuretés de type p ou n contenues une résine de type HSQ (Hydrogen silsesquioxane) qui enrobe les nanofils. Le recuit de la HSQ (dopée ou non) engendre une modification structurale des nanofils (bien que cette technique soit considérée comme non destructive). Lors du recuit, une transformation partielle de la phase diamant 3C vers la phase hexagonale 2H, a en effet été observée dans les nanofils de Si et de Ge, au-delà de 500 et 400°C respectivement. Les paramètres essentiels de la transformation de phase sont la contrainte de cisaillement résultant de la densification de la résine et le budget thermique. Les nanofils de Ge deviennent amorphes au-delà de 650°C, ce qui interdit en pratique leur dopage par SOD.

Les caractérisations électriques ont été réalisées sur des nanofils de Si réalisés par gravure ionique réactive sur substrats orientés (111) et contactés en matrice ou individuellement. Pour le contactage de nanofils uniques en configuration NW FET (nanowire field effect transistors), un procédé technologique basé sur la lithographie électronique a dû être développé. Les difficultés à surmonter étaient relatives à la faible longueur des nanofils. Diverses techniques de caractérisation ont été mises en œuvre (I-V en configuration verticale ou horizontale de type TLM (Transient Linear Measurement), SSRM (scanning spreading resistance microscopy), EBIC (electron beam induced current)). Les mesures collectives concernent des ensembles de nanofils de type p enrobés dans une résine qu'elle soit dopante ou non. Pour observer un courant notable dans la structure, un recuit est nécessaire. Au-delà d'une température de recuit de 600°C, une polarisation négative du substrat induit un comportement conforme au mécanisme SCLC (space charge limited current) attendu pour des nanofils faiblement dopés enrobés dans une matrice isolante. En positif, on observe une caractéristique I(V) ohmique et une densité de courant jusqu'à 500 fois plus élevée dans les nanofils que dans le substrat. Ce comportement pourrait être dû à l'influence des états d'interface provenant de la technique de gravure. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'après recuit à 900°C, le courant en direct s'explique en considérant dans les nanofils un dopage proche de celui du substrat, et surtout par l'observation en SSRM d'une couche conductrice interfaciale entre nanofils et HSQ. Elle permet aussi d'interpréter les mesures sous pointes faites sur les nanofils de type n. Le mode de transport SCLC a également été observé pour des nanofils individuels contactés sous pointe ou par lithographie. Ces mesures n'ont pas mis directement en évidence l'influence de la transformation de phase.

Le dopage de type n ou p par SOD s'avère efficace après recuit à 900°C. Dans ce cas, les comportements observés, contacts ohmiques et jonctions p-n, peuvent être interprétés plus simplement en considérant des niveaux de dopage supérieurs à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en type p et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en type n. Ces valeurs déduites des résistivités mesurées sont sans doute très sous-estimées puisque la mobilité dans les nanofils est sans doute inférieure à celle du volume.