

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	L'explosion des "nanos" . . . . .	1
1.1.1	Quelques exemples d'applications envisageables : . . . . .	1
1.1.2	Quelques exemples de phénomènes physiques observables en nanoscience : . . . . .	2
1.1.3	Risques et principe de précaution : . . . . .	2
1.2	Nanostructures 1D . . . . .	4
1.2.1	Généralités sur les nanostructures 1D . . . . .	4
1.2.2	Les nanotubes de carbone . . . . .	4
1.2.3	Les nanofils . . . . .	4
Élaboration . . . . .	4	
Propriétés . . . . .	5	
1.3	Notre objectif . . . . .	6
1.3.1	L'objet de l'étude . . . . .	6
1.3.2	Le procédé envisagé . . . . .	6
<b>2</b>	<b>L'alumine</b>	<b>8</b>
2.1	Présentation générale de l'alumine nanoporeuse . . . . .	8
2.2	Pourquoi l'alumine ? . . . . .	9
2.2.1	Nos besoins et les réponses apportées par l'alumine nanoporeuse . . . . .	9
2.3	Réalisation et propriétés structurales de l'alumine . . . . .	10
2.3.1	Dépôt d'aluminum . . . . .	10
Procédé . . . . .	10	
Caractéristiques morphologiques . . . . .	11	
Adhérence de la couche d'aluminium et recuit éventuel . . . . .	11	
Limites et améliorations possibles . . . . .	12	
2.3.2	Anodisation de l'aluminium . . . . .	13
Généralités . . . . .	13	
Oxydation anodique de l'aluminium . . . . .	13	
La formation de pores et la maîtrise de leur géométrie . . . . .	15	
Une géométrie d'oxydation bien particulière . . . . .	15	
La maîtrise de la forme des pores . . . . .	16	
L'organisation des pores . . . . .	19	
Aide à l'organisation par préparation d'amorces . . . . .	20	
L'auto-organisation sans amorces sur de grandes épaisseurs, apport d'une double anodisation . . . . .	21	
Limite de l'auto-organisation en "grains" . . . . .	22	
Une alternative pour une organisation par amorces : le "nanoembossing"	22	
2.3.3	L'agrandissement, contrôle du diamètre des pores . . . . .	22
2.3.4	Application à notre cas et résultats, limites, améliorations possibles . . . . .	23
2.3.5	Recuit d'amélioration de l'alumine . . . . .	25

2.4	Conclusion sur l'alumine . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Les catalyseurs</b>	<b>28</b>
3.1	Pourquoi un catalyseur ? . . . . .	28
3.2	Les dépôts de catalyseurs sur silicium massif . . . . .	29
3.2.1	Le démolillage d'une couche d'or . . . . .	29
3.2.2	Les colloïdes sur silicium massif . . . . .	29
	Les méthodes simples . . . . .	30
	L'électro-migration . . . . .	30
3.2.3	Le dépôt d'or par réaction d'oxydo-réduction sur silicium massif . . . . .	33
3.3	Les dépôts dans l'alumine nanoporeuse . . . . .	36
3.3.1	Les colloïdes dans l'alumine . . . . .	36
3.3.2	Le dépôt d'or préalable à la réalisation de l'alumine . . . . .	37
3.3.3	Le dépôt d'or par réaction d'oxydo-réduction dans l'alumine . . . . .	39
3.4	Conclusion sur les catalyseurs . . . . .	41
<b>4</b>	<b>La croissance</b>	<b>42</b>
4.1	La fabrication de nanofils par gravure . . . . .	42
4.2	L'approche "croissance" . . . . .	42
4.2.1	Généralités sur les méthodes de croissance . . . . .	43
4.2.2	La croissance CVD . . . . .	43
4.2.3	La croissance CVD catalysée : La VLS . . . . .	44
	Les différents catalyseurs . . . . .	44
	Le cas d'école : L'or . . . . .	44
	Le cuivre . . . . .	47
	Autres exemples . . . . .	48
	Paramètres importants de la croissance . . . . .	48
	La température . . . . .	48
	La pression partielle de silane . . . . .	49
	La durée de croissance . . . . .	49
	Les flux de gaz . . . . .	49
	4.2.4 De l'importance de la préparation des échantillons . . . . .	50
4.3	Nanofils sur silicium massif . . . . .	51
4.3.1	Modèles de croissance et comparaisons avec les nanofils obtenus . . . . .	51
	Les explications avancées dans la littérature . . . . .	51
	Nos résultats sous l'angle des différentes explications possibles . . . . .	57
	Les "accidents" de croissance . . . . .	57
	Les aspects perfectibles . . . . .	59
4.3.2	Caractéristiques structurales . . . . .	61
	Caractère monocristallin et orientation des nanofils . . . . .	62
	Le facettage . . . . .	64
	Section des nanofils . . . . .	64
	Facettage en dents-de-scie des flancs des fils . . . . .	66
4.4	Nanofils dans les pores de l'alumine . . . . .	71
4.4.1	Une grande variété de types de nanofils . . . . .	71
4.4.2	Limites possibles . . . . .	75
	Le problème de l'apport gazeux . . . . .	76
	Paramètres critiques . . . . .	78
4.4.3	Le confinement et les propriétés structurales des nanofils . . . . .	81
4.4.4	Comparaison de la croissance sur silicium massif et dans l'alumine . . . . .	83
4.4.5	Premières mesures des propriétés électriques . . . . .	85
4.5	Une alternative originale : le dépôt CVD non catalysé dans les pores . . . . .	90
4.6	Conclusion sur les nanofils réalisés par croissance VLS . . . . .	93



# Introduction générale

## 1.1 L'explosion des "nanos"

**L**es développements technologiques de ces dernières années permettent aujourd’hui d’observer et de manipuler des objets de plus en plus petits. Lorsqu’au moins une des dimensions des objets en question est comprise entre 1 et 100 nm, le nom de "nano-objets" leur est alors donné. Et, par extension, le préfixe "nano" est associé à de nombreux termes en rapport avec ces "nano-structures". Ces nano-objets attirent naturellement l’attention d’un grand nombre d’équipes de chercheurs dans le monde. En effet, leur petite taille permet non seulement des réalisations jusqu’alors impossibles mais aussi, elle oblige la prise en compte des effets quantiques et autres lois physiques spécifiques à ces dimensions très réduites. La technologie trouve donc un intérêt dans cette "révolution nano" qui offre une multitude de perspectives parfois dignes de la science-fiction, et elle devient alors la nanotechnologie. La science, elle, devient la nanoscience et s’intéresse de près à ces nano-objets surtout pour les propriétés physiques qu’ils permettent de mettre en évidence.

### 1.1.1 QUELQUES EXEMPLES D’APPLICATIONS ENVISAGEABLES :

**D**u point de vue technologique, les applications possibles de ces nano-objets sont très nombreuses et surtout, appartiennent à des domaines très variés.

Un des secteurs les plus demandeurs de miniaturisation et qui vient tout de suite à l’esprit est la micro-électronique. La course à la réduction des tailles y est omniprésente et l’on pourrait même dire qu’elle en constitue le noyau. Il a souvent été fait des prédictions sur l’évolution des microprocesseurs à base de transistors [1] et cette industrie a constamment focalisé ses efforts à miniaturiser ces derniers, afin d’augmenter leur fréquence d’une part et d’en intégrer toujours plus au sein d’un processeur dont la taille n’a que très peu varié d’autre part. L’augmentation du nombre de transistors intégrés par unité de surface dépassant même parfois les prédictions faites quelques années auparavant [2, 3]. Aujourd’hui les tailles de gravure des processeurs atteignent des dimensions de l’ordre de 45 nm, ce qui fait une augmentation du nombre de transistors sur une puce d’un facteur 1000 en l’espace des 20 dernières années environ. Le principe de fonctionnement des processeurs, lui, n’a que peu évolué et le gain de puissance de calcul vient surtout de l’augmentation du nombre de transistors, rendue possible par la diminution extrême de la taille de ces derniers et c’est là que les nano-objets peuvent s’avérer

utiles. En effet, réduire les tailles permet d'augmenter les performances globales de tous ces circuits électroniques. Plus précisément par exemple, un oxyde de grille plus fin va permettre d'augmenter le contrôle sur le canal d'un transistor ; ou des gravures plus fines vont diminuer la consommation et la chaleur dissipée, qui sont deux aspects envers lesquels beaucoup d'efforts sont faits aujourd'hui. Des alternatives à l'électronique "classique" sont cependant étudiées comme, par exemple, l'électronique moléculaire [4], et ce même si un tel changement radical dans la conception des circuits électroniques risque de se faire doucement, surtout à cause du coût qu'il pourrait représenter pour l'industrie de la micro électronique.

Mais les applications possibles des nano-objets ne se limitent pas à ce secteur, loin s'en faut. Un des secteurs les plus prometteurs est peut-être celui de l'interface entre la physique, la biologie et la médecine ou la chimie [5, 6, 7, 8], avec tous les dispositifs imaginables allant de capteurs dont les surfaces spécifiques seront découpées par rapport aux dispositifs actuels [9] jusqu'à des nano-vecteurs capables d'aller délivrer une substance sélectivement dans un organisme [10, 11] (un très récent exemple dans la recherche sur la thérapie contre le cancer est donné dans [12]), en passant par l'utilisation de nanotubes de carbones pour stocker de l'hydrogène [13] dans le cadre du développement des énergies nouvelles.

On retrouve aussi les "nanos" dans des domaines plus proches de notre quotidien comme le domaine des textiles qui développe l'utilisation des nano-objets [14, 15] pour modeler les propriétés des vêtements, pour ajouter des fonctionnalités au sein même des textiles ou pour rendre les tissus "intelligents". Par exemple, des "nano-capsules" intégrées dans les fibres pourraient libérer des substances au fur et à mesure du temps ou en fonction des conditions extérieures. Des nano-objets intégrés dans les fibres pourraient aussi en modifier les propriétés, et ce éventuellement de différentes manières en fonction de l'humidité, ou de la température.

Le domaine des cosmétiques fournit un autre exemple de commercialisation de produits contenant déjà des "nanos". Certaines crèmes intègrent en effet des nano-particules leur conférant des propriétés bien précises comme la brillance, modifiant leur viscosité ou encore jouant sur leurs couleurs [16].

#### 1.1.2 QUELQUES EXEMPLES DE PHÉNOMÈNES PHYSIQUES OBSERVABLES EN NANOSCIENCE :

Le développement des nanotechnologies permet aussi à la science de manipuler, étudier, observer et comprendre des choses à une échelle très réduite. Ainsi, les nanosciences mettent aujourd'hui en lumière des effets physiques parfois prévus par la théorie mais observables uniquement à très petite échelle. Par exemple, les nanotubes de carbone [17], qui ont été découverts il y a plusieurs années maintenant, permettent de réaliser de nombreuses expériences mettant en jeu des effets quantiques [18]. On peut aussi citer le transport quantique [19], les effets de blocage de Coulomb [20] ou encore les transitions Métal/Isolant [21].

#### 1.1.3 RISQUES ET PRINCIPE DE PRÉCAUTION :

Il est naturel ensuite de se poser des questions quant aux risques nouveaux liés aux développements de ces nano-matériaux et de leurs applications. Pour donner un exemple, la nocivité des fibres d'amiante a été découverte alors qu'elle avait déjà été utilisée en grande quantité. De par leur petite taille, les nano-objets pourraient bien avoir le même genre de propriétés et s'avérer tout aussi nocifs (voir plus

nocifs même) en cas d'inhalation. Et les risques ne s'arrêtent pas à l'inhalation ou l'ingestion car, du fait de leur très petite taille, ils peuvent passer à travers de nombreuses membranes habituellement étanches.

Quelques groupes se sont penchés sur ces problèmes, notamment au niveau de l'éthique [22, 23] mais assez peu d'efforts sont consacrés à la prévention des risques nouveaux, ou même simplement à leur identification, par rapport à l'essor du domaine. Le manque de communication sur la question des précautions prises par les entreprises et les laboratoires travaillant sur les nanotechnologies peut provoquer la méfiance, voire l'hostilité des populations. C'est notamment le cas à Grenoble où des associations "anti-nanos" rassemblent de nombreux habitants, le plus souvent seulement inquiets, parfois plus agressifs. Ce type d'évolution où l'on "guérit" plutôt que de "prévenir" dénoncé par ces associations a déjà souvent entraîné des dommages importants. Par exemple dans le cas de l'amiante ou dans l'utilisation des rayons X sans que les mesures de protection suffisantes pour les personnels ne soient mises en œuvre.

Il semblerait donc raisonnable de s'intéresser à la question des risques potentiels de ces nouvelles nanotechnologies rapidement et plus sérieusement qu'aujourd'hui. Commencer par identifier les risques potentiels, puis étudier leur réelle dangerosité et les mesures nécessaires le cas échéant paraît une bonne ligne de conduite. Bien sûr, il ne faut pas non plus sombrer dans la psychose, imaginer les pires dangers venant des nanotechnologies et les proscrire totalement.

Comme souvent, les nanosciences peuvent s'avérer être des sources de risques importants en fonction des applications qu'on leur donne mais risquent fort aussi de fournir des outils révolutionnaires pour de nombreuses utilisations bénéfiques, ne serait-ce que dans le domaine médical.

## 1.2 Nanostructures 1D

**E**n attendant de pouvoir créer des nano-robots capables de s'auto-répliquer, comme certains l'envisagent et d'autres le craignent, les scientifiques tentent plutôt pour l'instant d'élaborer des "briques de base" de différentes formes dans des matériaux variables de manière reproductible et contrôlée. Ils cherchent ensuite à étudier les propriétés spécifiques à la petite taille de leurs "nano-briques".

### 1.2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOSTRUCTURES 1D

La forme la plus simple possible est certainement la nano-structure 0D, c'est-à-dire de taille très réduite dans les trois dimensions de l'espace. Dans cette catégorie on peut trouver les "boîtes quantiques" [24, 25] ou les nano-particules. La deuxième catégorie d'objet est évidemment les structures 1D, c'est-à-dire de taille très réduite dans seulement deux directions de l'espace. Cette notion est bien évidemment relative, et dépend du contexte de l'étude. D'une manière générale, pour l'étude d'une propriété donnée ayant une longueur caractéristique donnée, une nanostructure 1D aura deux dimensions comparables ou inférieures à cette longueur caractéristique. Cette catégorie contient des objets utilisant de nombreux matériaux et ayant de nombreuses applications possibles [26] et nous citerons ici les nanotubes de carbone et les nanofils, surtout semi-conducteurs.

### 1.2.2 LES NANOTUBES DE CARBONE

L'origine des nanotubes de carbone est relativement complexe puisqu'ils ont toujours été synthétisés les premières fois par accident. Pour ce qui est purement de leur origine, l'article de Marc Monthioux et Vladimir Kuznetsov [27] est très complet. De manière générale, les nanotubes de carbone constituent aujourd'hui l'un des domaines de recherche les plus répandus dans le monde. Ils sont presque systématiquement l'exemple parfait utilisé pour illustrer les nanotechnologies et sont à la base de projets dignes de la science-fiction. Tout cela vient probablement de leur découverte relativement précoce comparée aux autres produits directement issus des nanotechnologies. De plus, leurs propriétés (mécaniques en particulier) les destinent à des usages très variés. Nous pouvons dire aujourd'hui qu'ils sont complètement intégrés à des objets de la vie courante puisqu'on peut en trouver dans les écrans plats [28] ou bientôt dans les disques durs [29] par exemple.

### 1.2.3 LES NANOFILS

Les nanofils constituent un sujet de recherche très voisin mais plus récent. La différence géométrique majeure étant que les nanofils sont pleins, alors que les nanotubes sont creux. De plus, ils peuvent être faits de matériaux bien plus divers que les nanotubes qui sont presque toujours en carbone (Il en existe aussi, par exemple, en Nitrure de Bohr). On trouve en particulier des nanofils de tous les semi-conducteurs ou métaux les plus courants.

### Élaboration

Sans rentrer dans les détails, deux approches principales sont possibles pour fabriquer des nanofils. L'approche par gravure, tenant plutôt des techniques dites "top-down", dans laquelle le matériau

constituant les nanofils est taillé de manière filiforme. Et l'approche par croissance, plutôt classée dans les techniques dites "bottom-up", dans laquelle le matériau constituant les nanofils est directement déposé à la forme voulue. On fait en quelque sorte croître les nanofils.

Pour l'élaboration de ce genre de structures, outre les techniques de lithographie-gravure de la micro-électronique, les méthodes dites "template", c'est-à-dire utilisant un moule, sont assez répandues. L'alumine nanoporeuse, à laquelle le chapitre 2 est consacré, est un de ces moules, souvent utilisée pour déposer des matériaux dans les pores et les voir alors prendre des formes de nanofils.

## Propriétés

Les propriétés des nanofils sont très variables en fonction du matériau qui les constitue. Cependant, le point commun à tous les matériaux est la forme et la taille qu'ont ces nanostructures.

Leur forme (filaire) peut les destiner à la conduction. Il paraît tout à fait logique d'utiliser un fil pour conduire du courant. L'intérêt dans ce domaine vient alors de leur diamètre très réduit. Les propriétés de conduction d'un nanofil sont ainsi modifiées. Grossièrement, le rapport surface/volume étant très grand, les interactions des porteurs avec la surface ne peuvent plus être négligées comme dans le cas d'un fil plus gros. Dans les semi-conducteurs par exemple, le diagramme de bandes du matériau est modifié du fait du diamètre réduit et donc la physique est différente.

Mais ce rapport surface/volume important, qui est à la base de beaucoup de propriétés des nanostructures en général, permet d'autres applications. Par exemple, dans le domaine des capteurs, les nanofils offrent des perspectives très intéressantes. En effet, leur surface peut servir de récepteur et leur forme permet une intégration aisée dans un dispositif électrique. La grande surface permettra d'obtenir des sensibilités très importantes, un grand rapport surface/volume allant toujours de paire avec une sensibilité élevée dans ce domaine.

## 1.3 Notre objectif

### 1.3.1 L'OBJET DE L'ÉTUDE

Étant donné le nombre de nanostructures existantes et en cours d'étude, nous avons décidé de nous focaliser sur les nanofils de silicium élaborés par croissance CVD/VLS (Chemical Vapour Deposition/Vapour-Liquid-Solid) et plus particulièrement de nous intéresser à la problématique de leur localisation et de la maîtrise de leur direction de croissance, sachant que ces deux aspects sont étroitement liés.

Le choix des nanofils semi-conducteurs se justifie par le nombre de leur applications possibles, dont quelques exemples ont été donnés ci-dessus, tant pour les nanosciences que pour les nanotechnologies. En ce qui concerne le matériau, le silicium est peut-être l'un des plus connus au monde (scientifiquement et techniquement) à cause de son utilisation dans l'industrie de la micro-électronique, et donc de l'étude presque exhaustive de ses propriétés surtout à petite échelle, étude rendue possible grâce aux moyens financiers importants dont dispose cette industrie. Il a également un faible coût de production car il forme environ 28 % de l'écorce terrestre. Pour ces raisons, le silicium se révèle être un excellent candidat pour réaliser des nanofils semi-conducteurs.

### 1.3.2 LE PROCÉDÉ ENVISAGÉ

Notre but étant de réaliser des nanofils de silicium en contrôlant leur positionnement et leur direction de croissance, nous avons choisi d'utiliser l'alumine nanoporeuse et la méthode dite "template". Cette méthode consiste à utiliser une matrice, ici l'alumine nanoporeuse, servant de moule à la fabrication de nos nanofils. En réalité, l'alumine sert à déterminer les emplacements des catalyseurs et donc les emplacements de croissance de nos nanofils dans un premier temps puis à guider leur croissance dans un second temps et elle ne sert donc pas vraiment de moule au sens strict du terme.

L'alumine nanoporeuse a été très largement étudiée au cours des années passées et sera décrite en détails dans le chapitre 2 de ce manuscrit mais le choix de l'utiliser peut déjà se justifier par ses propriétés morphologiques, électriques ainsi que chimiques, par son faible coût et sa relative facilité de fabrication et par le fait qu'elle était déjà bien documentée justement. De nombreuses contributions en détaillent les propriétés et les méthodes de fabrication [30, 31, 32]. Il est même possible d'en acheter, mais notre choix a été de développer un procédé pour pouvoir en fabriquer au laboratoire.

Nous présenterons dans le chapitre 3 les différentes études effectuées sur les catalyseurs et nous verrons quelles solutions sont les plus intéressantes pour nos besoins. Dans ce domaine, les méthodes que nous avons étudiées sont assez variées et étaient bien connues pour la plupart (dépôt d'or par évaporation [33], utilisation de colloïdes [34], oxydo-réduction [35]). Nous verrons cependant que nous nous sommes inspirés de ces méthodes pour mettre au point des procédés plus originaux et plus adaptés à nos besoins (comme par exemple l'électromigration des colloïdes).

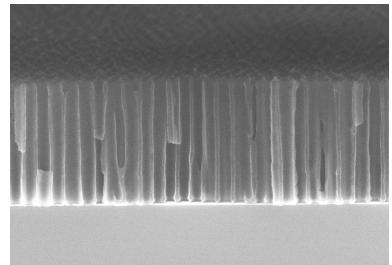
Enfin, le chapitre 4 sera dédié à l'étude de la croissance des nanofils ainsi qu'à l'analyse de certaines de leurs propriétés. Nous présenterons et comparerons des résultats obtenus sur des nanofils crûs sur silicium massif et d'autres crûs dans l'alumine. Ce domaine est en plein développement et de nombreuses contributions voient le jour chaque année. Certains aspects de la croissance sont relativement bien compris mais ce n'est pas le cas de tous. L'originalité de notre approche consistera à

faire croître les nanofils dans un milieu confiné, même si quelques équipes travaillent aussi sur le sujet [36, 37, 38]. En ce qui concerne les propriétés des nanofils résultants, là encore, elles sont étudiées par de nombreuses équipes [39]. Nous avons surtout obtenus des résultats intéressants et nouveaux en ce qui concerne les propriétés structurales.

Sauf indication contraire, nous avons réalisé les photos MEB (Microscopie Électronique à Balayage) présentées sur un microscope Zeiss Ultra 55 équipé d'une colonne Gemini permettant l'utilisation de tensions de 100 V à 30 kV (résolution nominale de 1 nm à 15 kV) et équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour le contraste chimique (voir [40] pour plus d'informations)

# Chapitre 2

## L'alumine



### 2.1 Présentation générale de l'alumine nanoporeuse

L'alumine nanoporeuse a été étudiée pour la première fois par Keller *et al.* [30] en 1953 qui ont observé sa structure particulièrement régulière. En effet, lors de la formation d'alumine par oxydation électrochimique de l'aluminium dans des conditions appropriées, on observe la formation de pores parfaitement cylindriques et pouvant être organisés dans le plan perpendiculaire à l'axe de ces pores en un réseau hexagonal de type "nid d'abeilles". Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium par les différents acides utilisables pour arriver à ce type de structures ont été étudiés et modélisés [41, 31] pour comprendre d'où venait cette structure particulière et comment mieux la contrôler. Plus récemment, l'alumine nanoporeuse a beaucoup attiré l'intérêt pour son utilisation comme "template" dans de nombreuses réalisations surtout à cause de la très petite taille de ses pores combinée à son faible coût de fabrication. La réalisation de l'alumine est maintenant bien connue et parfaitement contrôlée et Masuda *et al.* ont montré à de nombreuses reprises leur maîtrise de la fabrication de l'alumine ainsi que des exemples d'applications utilisant cette propriété de "template" [42, 43, 44, 45].

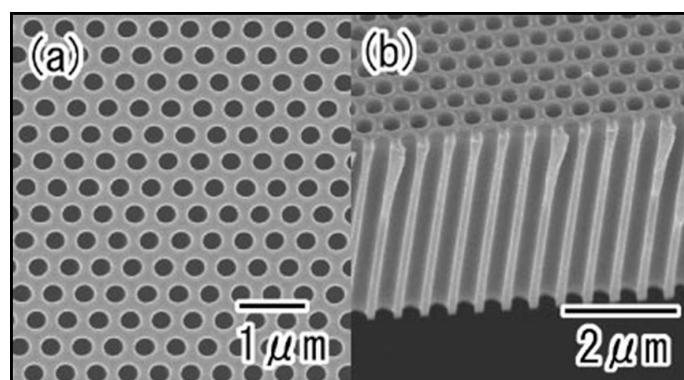
## 2.2 Pourquoi l'alumine ?

### 2.2.1 NOS BESOINS ET LES RÉPONSES APPORTÉES PAR L'ALUMINE NANOPOREUSE

Pour localiser et guider la croissance des nanofils de silicium, nous avons choisi d'utiliser la méthode "template", c'est-à-dire utiliser une matrice comme masque ou moule. Afin de comprendre le choix de l'alumine pour ce "template", il convient de comprendre nos besoins. Le problème présente deux aspects : localiser les nanofils, et pour cela il faut localiser les catalyseurs qui serviront à la croissance et guider la croissance des fils dans une direction contrôlée, évitant ainsi de les laisser pousser dans la direction naturelle de croissance des nanofils de silicium (souvent la direction <111> du silicium). En fonction de l'utilisation envisagée pour les échantillons, la densité de fils obtenue sera aussi un critère. De plus, il faut évidemment une technique la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre possible.

Il est aussi intéressant de garder à l'esprit les applications possibles des nanofils de silicium qui vont, elles aussi, apporter leur lot d'impératifs. Par exemple, supposons que l'on veuille utiliser ces nanofils dans des dispositifs intégrés dans des composants micro-électroniques (Le choix du silicium comme matériau est particulièrement adapté à ce genre de perspective). Pour ce genre d'applications, certains matériaux vont être interdits (l'or par exemple à cause de sa très grande mobilité dans le silicium et donc des contaminations qu'il peut provoquer) et la fabrication ne devra pas inclure des étapes trop longues à trop haute température pour ne pas détériorer les autres composants. Dans la même idée, les matériaux devront résister aux nettoyages standards du silicium.

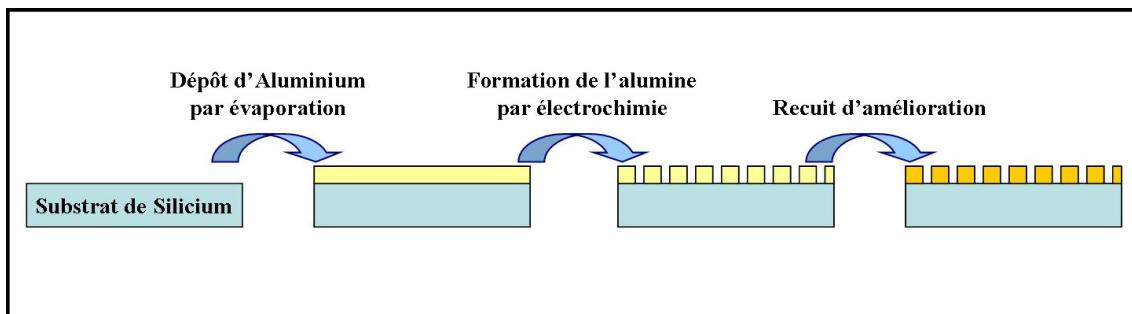
L'alumine nanoporeuse apparaît ainsi comme un bon candidat. En effet, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, ses caractéristiques structurales sont assez largement contrôlables en faisant varier les conditions de fabrication. Cela va s'avérer particulièrement intéressant pour adapter la morphologie des pores à la taille exacte des nanofils désirés. De plus, il est possible de fabriquer l'alumine nanoporeuse directement sur du silicium. L'alumine répond aux besoins de localisation ainsi qu'à celui de guidage de la direction de croissance des fils. L'alumine étant un matériau relativement bien résistant mécaniquement, elle apporte une tenue mécanique nécessaire aux nanofils, surtout quand ceux-ci atteignent des diamètres très petits (inférieurs à 10 nm). Enfin, l'alumine étant un isolant électrique, elle permet d'envisager des applications électriques aux nanofils qui seront ainsi isolés les uns des autres par les parois des pores. Pour avoir une idée de ce qu'il est possible d'obtenir, la figure 2.1 montre des images en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'alumine nanoporeuse de Yanagishi *et al.* [46]



**Fig. 2.1:** Exemples d'images MEB d'alumine nanoporeuse obtenue par Masuda *et al.* [46]

## 2.3 Réalisation et propriétés structurales de l'alumine

Le procédé de fabrication de l'alumine utilisé se décompose en trois étapes principales : le dépôt d'une couche d'aluminium sur le substrat de silicium, l'oxydation électrochimique de cette couche d'aluminium en alumine, et enfin une étape de recuit pour améliorer les propriétés de l'alumine ainsi que son adhérence sur le substrat. Ce procédé est présenté figure 2.2.



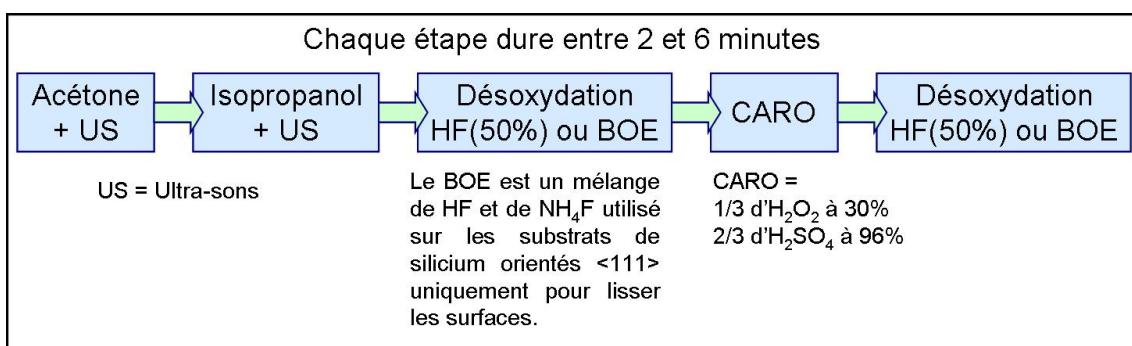
**Fig. 2.2:** Schéma des étapes de formation de l'alumine nanoporeuse sur silicium. Le dépôt d'aluminium et son traitement thermique éventuel sont détaillés au paragraphe 2.3.1, l'étape de formation de l'alumine au paragraphe 2.3.2 et le recuit final au paragraphe 2.3.5.

### 2.3.1 DÉPÔT D'ALUMINUM

Pour obtenir une alumine nanoporeuse de bonne qualité après l'étape d'oxydation anodique, le dépôt d'aluminium doit pouvoir atteindre des épaisseurs assez importantes (de l'ordre de quelques microns) et présenter une surface la moins rugueuse possible (des variations d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres sont tolérables si elles ne sont pas trop rapides).

#### Procédé

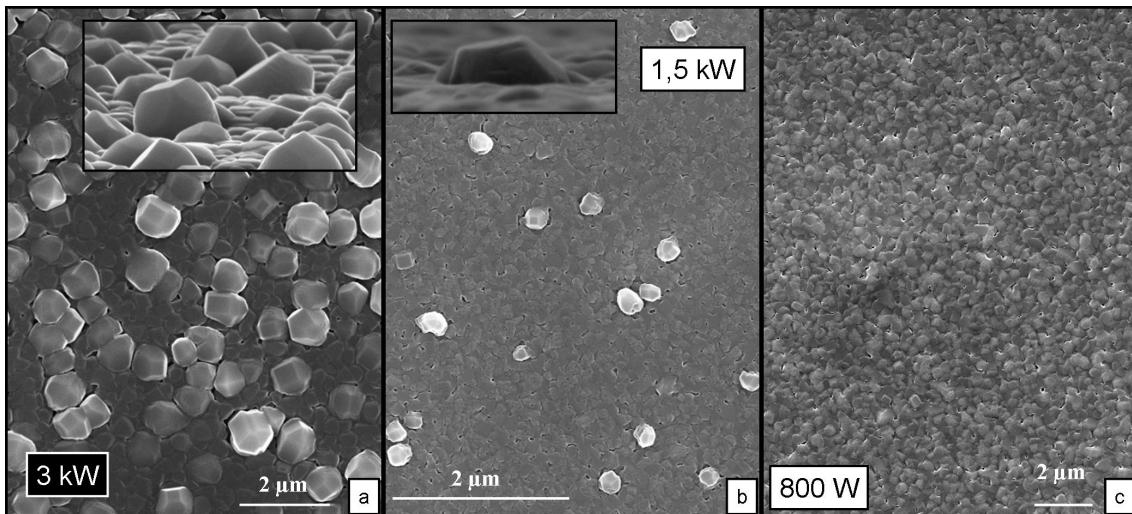
Les substrats de silicium d'orientation  $<100>$  ou  $<111>$  sont préalablement nettoyés par la procédure présentée figure 2.3. Nous avons testé deux méthodes différentes : un dépôt par évaporation à l'aide d'un canon à électrons et un dépôt par pulvérisation. Le dépôt a lieu dans un bâti sous vide pour l'évaporation et dans un plasma pour la pulvérisation. Le substrat a pu être chauffé *in situ* à différentes températures dans le cas de l'évaporation.



**Fig. 2.3:** Schéma des étapes de nettoyage des substrats de silicium.

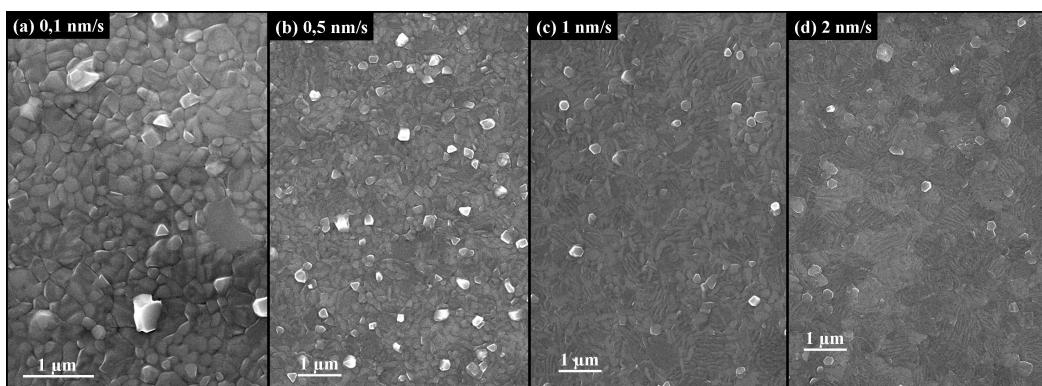
## Caractéristiques morphologiques

Des images MEB de la surface des échantillons venant des différents essais par pulvérisation [47] sont présentées dans la figure 2.4. Le paramètre qui varie ici est la puissance utilisée pour créer le plasma dans la chambre. A forte puissance (3 kW) on observe de gros cristaux typiquement de diamètre 1  $\mu\text{m}$ . On peut constater une nette amélioration de l'état de surface à plus faible puissance (800 W) où le dépôt se rapproche d'une couche 2D mais cela reste encore assez peu satisfaisant pour réaliser de l'alumine par la suite (la taille typique des grains et donc des "collines" dépassant de la surface est de l'ordre de 200 nm).



**Fig. 2.4:** Images MEB de la surface d'aluminium après le dépôt par pulvérisation à différentes puissances (3000 W en (a), 1500 W en (b) et 800 W en (c)).

C'est pourquoi nous avons fait des essais par évaporation [33]. Les résultats, à température ambiante, en fonction de la vitesse à laquelle est fait le dépôt sont présentés dans la figure 2.5. Ils sont beaucoup plus satisfaisants. La taille des défauts et leur nombre diminuent quand la vitesse augmente jusqu'à 2 nm/s environ, limite au-delà de laquelle l'amélioration n'est plus significative.



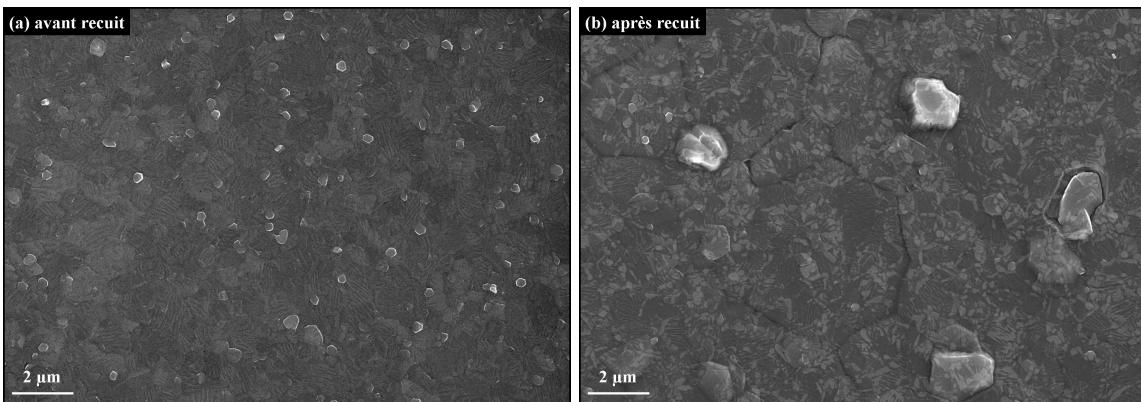
**Fig. 2.5:** Images MEB de la surface d'aluminium déposé par évaporation sur substrat de silicium à différentes vitesses. Il semble que la rugosité soit minimale pour une vitesse de l'ordre de 1 à 2 nm/s.

## Adhérence de la couche d'aluminium et recuit éventuel

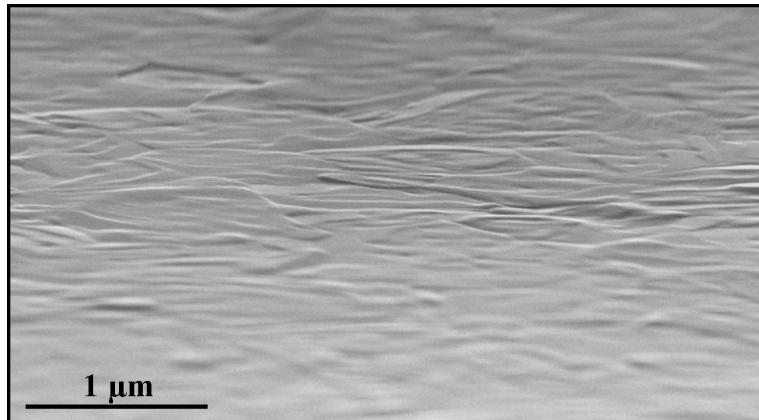
En général, après un dépôt d'aluminium sur silicium, on effectue un recuit d'adhérence à 450°C pendant environ 30 minutes. Cela permet à l'aluminium et au silicium de créer une petite zone d'inter-

diffusion, améliorant l'adhérence et rendant le contact ohmique. Cette adhérence est d'autant plus cruciale que l'épaisseur de la couche est importante et si l'on ne s'en préoccupe pas, la couche d'aluminium risque de se décoller lors de l'étape d'électrochimie.

Malheureusement, le recuit après un dépôt augmente nettement la rugosité en surface comme illustré sur la figure 2.6. Pour palier à ce problème nous avons chauffé l'échantillon *in situ* pendant le dépôt plutôt que de faire un recuit après, *ex situ*. Les résultats ont été satisfaisants et la rugosité de la surface d'aluminium obtenue ainsi reste faible si l'on ne dépasse pas 350°C environ, sachant que cette température suffit à donner une bonne adhérence à la couche d'aluminium. Une image MEB typique de ce qu'on peut obtenir comme surface par cette méthode est présentée dans la figure 2.7. On constate que les ondulations de la surface sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres en amplitude et se font sur des extinctions de l'ordre de 1 μm.



**Fig. 2.6:** Images MEB de la surface d'aluminium déposé par évaporation avant (a) et après (b) un recuit *ex situ* d'adhérence à 450 °C pendant 30 minutes.



**Fig. 2.7:** Exemple d'image MEB d'une belle surface d'aluminium déposé par évaporation sur silicium, le substrat étant chauffé *in situ* à 200 °C pendant le dépôt et sans recuit d'adhérence ensuite.

### Limites et améliorations possibles

Le nettoyage préalable au dépôt d'aluminium semble jouer un rôle important sur l'état de surface final. D'autre part, un dépôt de plusieurs microns que ce soit par évaporation ou par pulvérisation n'est pas quelque chose de courant et cela peut entraîner des complications techniques au niveau de la machine de dépôt. Évidemment, déposer une plus grande épaisseur semble donc assez difficile de cette

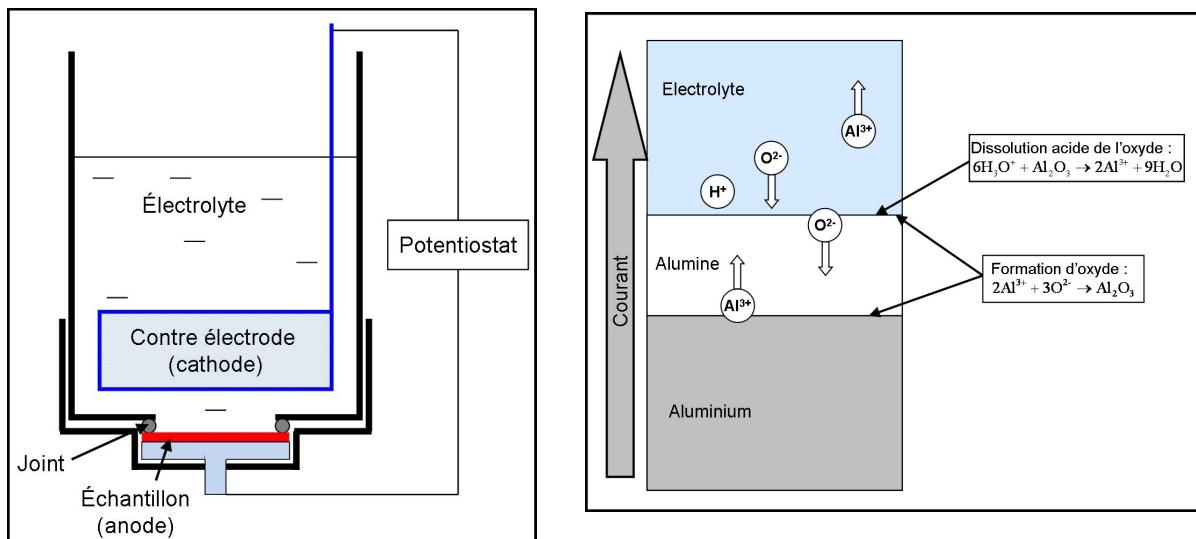
manière. Pour améliorer l'état de surface de l'aluminium après le dépôt, il serait envisageable d'utiliser des procédés de polissage chimique, mécanique ou mécano-chimique. Ces méthodes permettent d'obtenir de très bons états de surface mais en enlevant de la matière. Or le dépôt de quelques microns est déjà la limite maximale envisageable sans trop de complications, et nous aimerais donc ne pas perdre en épaisseur par un éventuel polissage. Certaines équipes utilisent un procédé de polissage électrochimique qui semble assez intéressant. En outre, la perte de matière par cette méthode semblant beaucoup plus faible que par des méthodes mécaniques ou mécano-chimiques, elle constitue peut-être une bonne solution pour améliorer encore l'état de surface.

### 2.3.2 ANODISATION DE L'ALUMINIUM

La formation de l'alumine nanoporeuse proprement dite se fait par une oxydation électrochimique de la couche d'aluminium préalablement déposée sur le substrat de silicium [30].

#### Généralités

Dans ce procédé, l'échantillon est utilisé comme anode pour la réaction électrochimique et une contre-électrode en platine immergée dans l'électrolyte constitue la cathode. Une solution d'acide constitue l'électrolyte et le tout est alimenté par un potentiostat (figure 2.8).



**Fig. 2.8:** Schéma du montage électrochimique.

**Fig. 2.9:** Schéma des réactions électrochimiques lors du processus d'oxydation anodique de l'aluminium en solution acide.

#### Oxydation anodique de l'aluminium

Lorsque l'on impose une tension entre l'échantillon et la contre-électrode en solution, une réaction d'oxydation de l'aluminium a lieu sur la surface de l'échantillon, créant ainsi une couche d'oxyde d'aluminium (alumine). Cette couche d'oxyde étant isolante, les réactions d'oxydoréduction et les mouvements d'ions ont lieu aux deux interfaces comme indiqué de manière simplifiée sur la figure 2.9 et conduisent à une compétition entre plusieurs réactions. Principalement, la réaction de dissolution acide de l'alumine qui a lieu à l'interface alumine/électrolyte et seulement pour certains paramètres

d'anodisation (c'est pourquoi elle est traitée à part et en italique dans le tableau suivant), et la réaction de formation d'alumine qui a lieu aux deux interfaces de l'alumine avec l'électrolyte et l'aluminium.

Le détail des réactions chimiques ayant lieu est donné dans le tableau 2.1.

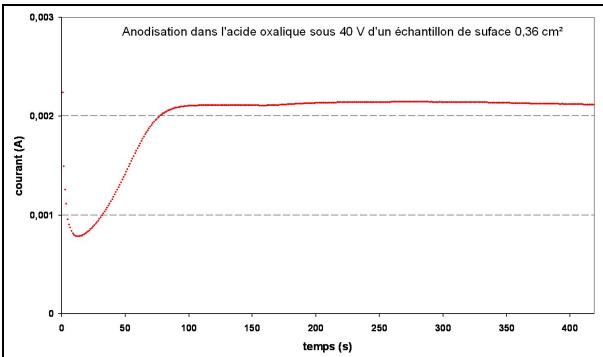
À l'anode, à l'interface entre l'aluminium et l'oxyde :	
Ionisation d'atomes d'aluminium qui fournissent des électrons pour le courant électrique	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
Création d'alumine à partir des ions aluminium et d'ions oxygène ayant migré à travers la couche d'oxyde	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$
À l'anode, à l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte :	
Création d'alumine à partir des ions aluminium ayant migré à travers la couche d'oxyde et d'ions oxygène	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$
Électrolyse de l'eau	$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$
<i>Dissolution localisée de l'oxyde d'aluminium</i>	$6H_3O^+ + Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 9H_2O$
À la cathode :	
Dégagement d'hydrogène et consommation d'électrons venant du courant électrique	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
<i>Équation bilan de l'oxydation anodique de l'aluminium seulement (sans la dissolution de l'alumine) :</i>	
$4Al + 6H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 6H_2$	
Équation bilan totale :	
$4Al + 6H_3O^+ \rightarrow Al_2O_3 + 2Al^{3+} + 6H_2 + 3H_2O$	

**Tab. 2.1:** Liste des différentes réactions entrant en jeu dans le processus d'anodisation de l'aluminium.

Si l'on se place dans des conditions où la dissolution de l'alumine par l'acide n'a pas lieu, on obtient donc la formation d'une couche d'alumine continue en surface de l'aluminium. Cette réaction va naturellement ralentir alors que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, le transport des espèces ioniques à travers cette couche devenant de plus en plus limitant.

En revanche, si l'on se place dans des conditions où la dissolution de l'alumine par l'acide a lieu en même temps que la formation de la couche d'oxyde, on constate que seulement une partie des atomes d'aluminium initiaux vont se retrouver dans la couche finale d'alumine, l'autre partie finissant dissous sous forme ionique. On notera donc que pour obtenir une épaisseur d'alumine finale précise il faudra donc préalablement étalonner notre procédé et qu'on ne pourra pas se contenter de calculer la différence de volume entre l'aluminium pur et l'alumine. Lorsque cette dissolution a lieu en même temps que la formation d'alumine, en imposant une tension fixe et en suivant l'évolution du courant au cours de l'anodisation on observe une stabilisation du courant après quelques secondes, stabilisation due à l'épaisseur à laquelle s'équilibre la couche d'oxyde d'aluminium (figure 2.10). On observe ainsi globalement une croissance de la couche d'oxyde sur son interface avec l'aluminium alors qu'elle se fait dissoudre petit à petit de l'autre côté par l'électrolyte. Et en régime permanent, l'épaisseur de la couche d'alumine est donc dans ce cas constante, fixée par la tension d'oxydation. Il est possible aussi d'utiliser différents acides (Une liste des acides utilisables pour former de l'alumine ainsi que leur

formule chimique est donnée dans le tableau 2.2) pour effectuer cette anodisation, ceux-ci influençant généralement la morphologie des pores obtenus avec des paramètres d'électrochimie donnés [32].



**Fig. 2.10:** Courbe expérimentale du courant en fonction du temps lors de l'anodisation de l'aluminium dans l'acide oxalique sous 40 V.

Acide	Formule
Oxalique	$H_2C_2O_4$
Tartrique	$C_4H_6O_6$
Citrique	$C_6H_8O_7$
Sulfurique	$H_2SO_4$
Orthophosphorique	$H_3PO_4$
Chromique	$H_2CrO_4$

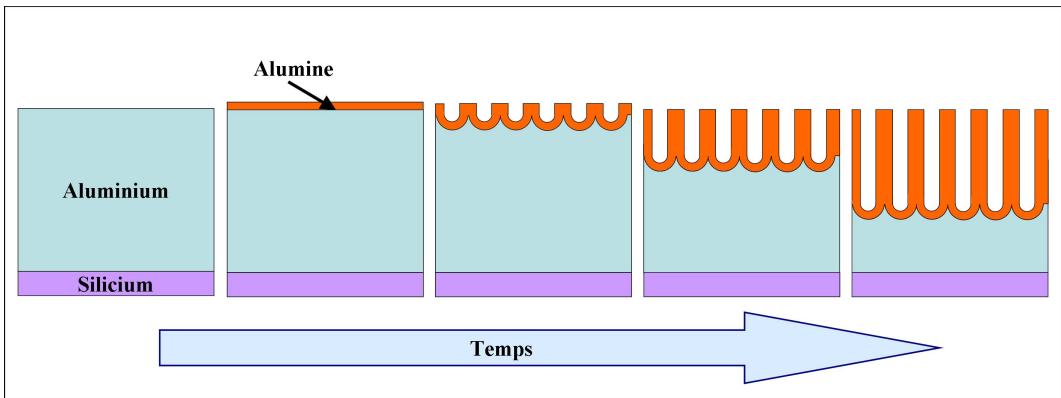
**Tab. 2.2:** Liste des différents acides utilisables pour former de l'alumine nanoporeuse accompagnée de leurs formules respectives.

## La formation de pores et la maîtrise de leur géométrie

### *Une géométrie d'oxydation bien particulière*

En faisant varier les paramètres de l'anodisation, on peut séparer deux régimes distincts. Un régime "2D" qui forme une couche d'alumine (dite "couche barrière") dont l'épaisseur augmente avec le temps mais qui tend vers une épaisseur limite déterminée par la tension d'oxydation (dans ce régime, l'oxydation de l'aluminium se fait à l'interface aluminium/oxyde mais aussi à l'interface oxyde/électrolyte et l'alumine n'est presque pas dissoute par l'acide). Et un régime "poreux" qui donne une couche d'alumine nanoporeuse dont l'épaisseur augmente avec le temps à une vitesse constante après stabilisation de la réaction (dans ce régime, l'oxydation ne se fait qu'à l'interface aluminium/oxyde et l'acide dissout l'alumine). Cette croissance de la couche d'alumine, illustrée sur la figure 2.11, vient en réalité de la formation de pores dont la profondeur augmente à vitesse constante, faisant ainsi grandir l'épaisseur de la couche totale d'alumine poreuse tout en maintenant une couche barrière d'épaisseur constante entre le fond de ces pores et l'aluminium sous-jacent.

Le problème est donc maintenant d'expliquer pourquoi la réaction décrite au paragraphe précédent et illustrée sur la figure 2.9 a lieu au fond des pores et non pas sur toute la surface de la couche d'alumine en contact avec l'électrolyte. Il existe plusieurs interprétations possibles à ce phénomène [31, 32, 48, 49], basées sur l'influence d'un échauffement local de la solution ou sur des phénomènes



**Fig. 2.11:** Schéma de la croissance des pores et de la couche d'alumine poreuse lors de l'oxydation anodique de l'aluminium en solution acide.

de contraintes (une excellente explication est donnée dans [31]) sans pour autant nécessairement être incompatible avec une élévation locale de température. En effet, la transformation de l'aluminium en alumine s'accompagne d'une variation de volume, provoquant des contraintes entre la couche d'alumine et l'aluminium sous-jacent. Ceci donnerait lieu à des forces de répulsions entre les pores, et participerait à l'auto-organisation de ces derniers en réseau hexagonal [50, 51].

Pour comprendre pourquoi ces pores se forment ainsi, il faut de partir de quelques propriétés simples des réactions chimiques.

Premièrement, les réactions ayant lieu ici mettent en jeu des transferts de charges et nécessitent donc un déplacement d'ions ou d'électrons, donc un courant électrique. Plus ce courant sera important et plus la réaction en question sera rapide. Deuxièmement, comme la plupart des réactions chimiques, les réactions auxquelles nous avons affaire ici sont activées thermiquement, c'est-à-dire qu'elles sont d'autant plus rapide que la température est élevée.

Partons de la première étape de la figure 2.11. Une couche d'alumine d'épaisseur constante se forme entre l'aluminium et l'électrolyte (couche barrière). Supposons qu'il y ait de légères irrégularités dans l'épaisseur de cette couche, ce qui est immanquablement le cas. Les endroits légèrement plus fins seront aussi légèrement moins résistifs étant donné que l'épaisseur d'alumine (isolante) sera légèrement plus faible qu'ailleurs. Le courant passera donc préférentiellement à ces endroits, chauffant localement légèrement plus qu'à côté. Du coup, les réactions de dissolution de l'alumine et de formation de la couche vont être accélérées, creusant un peu plus à cet endroit précis. Le phénomène s'auto-accélère donc. De plus, le courant électrique venant du bas (dans notre cas), les charges vont être épuisées sur les côtés de ce début de pore et il va donc s'étendre naturellement dans la direction des lignes de champ électrique. Un autre pore va croître à côté de celui-ci et à une distance fixée par l'épaisseur de la couche barrière. En effet, l'épaisseur des parois entre deux pores va naturellement tendre vers la valeur de deux fois l'épaisseur de la couche barrière.

#### *La maîtrise de la forme des pores*

Les paramètres électrochimiques déterminent la géométrie des pores, en particulier l'épaisseur de la couche barrière d'alumine qui va se former. Les paramètres les plus importants sont la température, la tension, le temps d'attaque, la concentration en acide et le pH de la solution utilisée comme électrolyte et le type d'acide employé. De nombreux essais avec différents paramètres nous ont permis de trouver

des conditions fournissant une géométrie idéale pour l'alumine nanoporeuse telle que nous la voulions. Voyons l'influence de certains paramètres.

Le premier paramètre capital est la tension que l'on impose entre l'échantillon et la contre-électrode en solution. Elle influence directement l'épaisseur de la couche barrière d'alumine comme nous avons pu le voir précédemment. Mais plus concrètement, lorsque la tension augmente, la vitesse de formation de la couche d'alumine poreuse augmente et la distance moyenne entre deux pores augmente aussi (ce qui est une conséquence directe de l'augmentation de l'épaisseur de la couche barrière puisque nous avons vu que l'épaisseur de la paroi entre deux pores est égale à deux fois l'épaisseur de cette couche). En faisant varier la tension, on peut ainsi contrôler la distance entre les pores et la vitesse de réaction (les deux étant liées). Les variations de ces deux paramètres en fonction de la tension sont données sur les figures 2.12 et 2.13. A une tension donnée, la vitesse est bien constante pendant la réaction comme le prouvent les courbes linéaires de l'épaisseur attaquée en fonction du temps sur la figure 2.14.

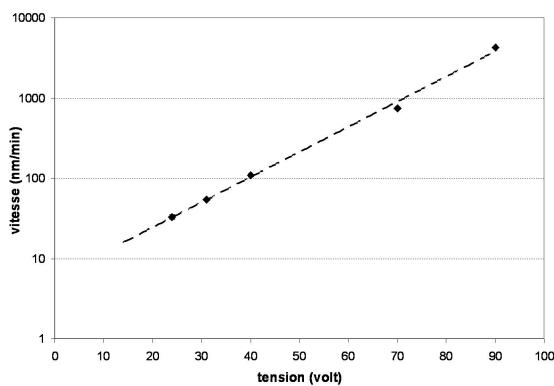


Fig. 2.12: Courbe de l'influence de la tension sur la vitesse de la réaction (acide oxalique, température ambiante).

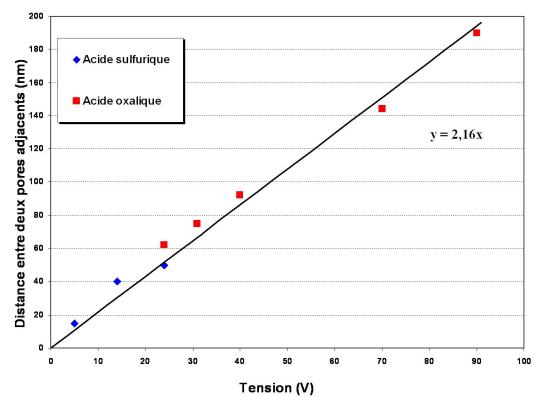


Fig. 2.13: Courbe de l'influence de la tension sur la distance entre deux pores adjacents à température ambiante. On mesure une relation linéaire avec une pente proche de 2 nm/V correspondant à ce qui est généralement mesurée dans la littérature.

La température est un second paramètre important. En effet, étant donné que plusieurs réactions chimiques entrent en jeu, on s'attend à ce que la vitesse du processus de formation de l'alumine augmente avec la température.

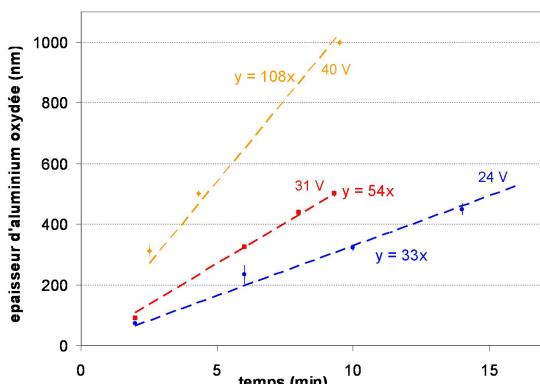


Fig. 2.14: Courbes de l'épaisseur d'aluminium oxydée en fonction du temps pour différentes tensions (acide oxalique, température ambiante).

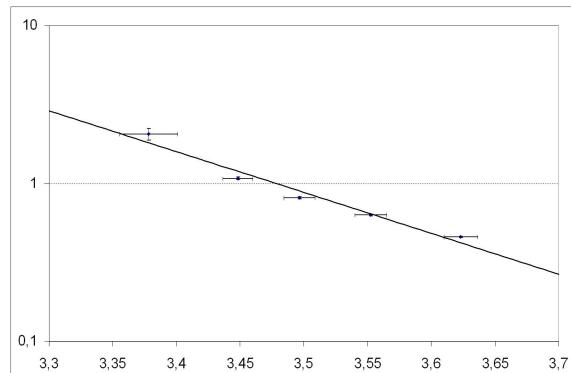
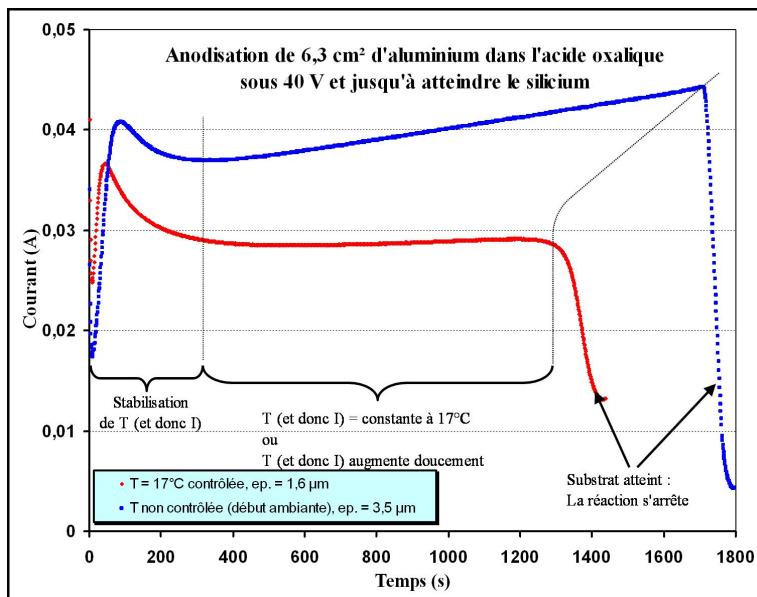


Fig. 2.15: Vitesse (en nm/sec) de la formation d'alumine en nanomètres par seconde en fonction de 1000/T (en K<sup>-1</sup>) (acide oxalique, 40 V).

La figure 2.15 montre que la variation de la vitesse de notre processus est proche d'être linéaire en échelle logarithmique en fonction de  $1/T$ , ce qui est caractéristique des réactions suivant une loi d'Arrhénius. De manière générale, la pente de la droite est alors l'énergie d'activation de la réaction étudiée. Dans notre cas, le processus complet étant constitué, entre autres, de plusieurs réactions, lui attribuer une énergie d'activation n'a pas réellement de sens physique mais peut permettre d'avoir un ordre de grandeur de l'influence de la température sur l'ensemble du processus. Nous trouvons ainsi une valeur de  $49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui est en accord avec d'autres valeurs mesurées par exemple par Ba *et al.* [52] qui trouvent une énergie d'activation du processus d'anodisation de  $0.52 \text{ eV}$  soit environ  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

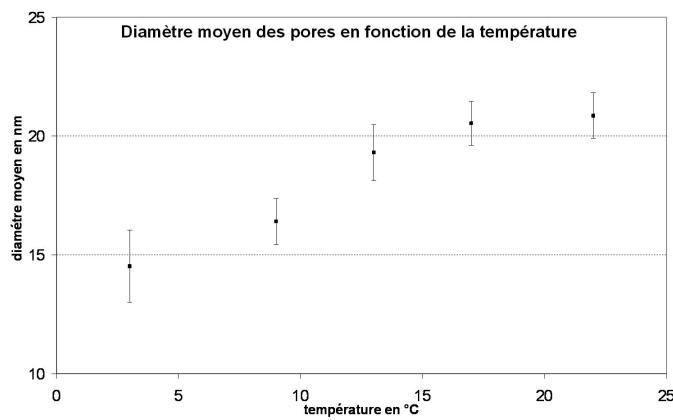
Cette dépendance de la vitesse d'attaque vis à vis de la température est assez sensible et nous oblige à réguler la température de l'électrolyte dans la cellule électrochimique pour éviter une dérive de la vitesse de formation de la couche. En effet, comme illustré sur la figure 2.16, sans régulation de température, on constate une augmentation lente mais sensible de la température (et donc de la cinétique de réaction et donc du courant d'anodisation) avec le temps au cours de l'attaque. Cette dérive est le résultat d'un échauffement de l'électrolyte par les réactions chimiques et le passage du courant. En revanche, si la température est contrôlée pendant l'attaque, la cinétique reste constante et le courant d'anodisation qui en est le reflet reste stable.



**Fig. 2.16:** Comparaison des courbes du courant d'anodisation en fonction du temps de l'attaque au cours de deux anodisations jusqu'au silicium avec et sans régulation de température. Le courant d'anodisation est un très bon outil de suivi en temps réel de la vitesse de réaction, elle-même influencée par la température. Les durées totales ne sont pas les mêmes étant donné que les épaisseurs étaient différentes ainsi que les vitesses, ces dernières dépendant de la température.

Mais la température s'est avérée avoir une autre influence dans notre cas : Elle joue aussi sur le diamètre des pores formés lors de la réaction électrochimique. En effet, comme le montre la figure 2.17, les diamètres des pores formés varient légèrement mais sensiblement avec la température (entre  $0^\circ\text{C}$  et l'ambiante). Ce phénomène peut être expliqué en considérant que si la température est plus basse, la zone où la solution sera localement chauffée sera plus réduite et donc le pore sera moins large. Plus de détails sur la modification des diamètres des pores après leur formation sont donnés page 22.

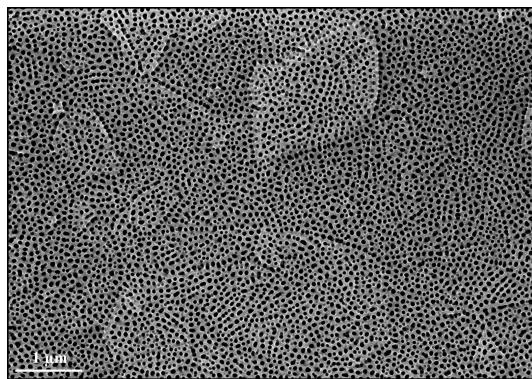
D'autres paramètres peuvent influencer les résultats que nous obtiendrons après oxydation de



**Fig. 2.17:** Variation du diamètre des pores en fonction de la température de formation de l'alumine dans de l'acide oxalique sous 40 V.

l'aluminium en alumine. Par exemple, le type d'acide employé va influencer la forme générale des pores, voire ne pas former de pores pour certains acides (voir tableau 2.2 et [32]). Dans notre cas, la plupart des expériences étaient faites avec de l'acide oxalique, mais nous avons aussi testé l'acide orthophosphorique et l'acide sulfurique. La principale différence entre les acides vient des plages de tensions utilisables. Par exemple, l'acide sulfurique permet de fixer la tension à des valeurs plus faibles (entre 5 et 30 V environ) que l'acide oxalique (qui autorise des tensions allant d'une dizaine à une centaine de volts environ). Les gammes de tensions dans lesquelles on pourra travailler vont ainsi dépendre de l'acide employé. De même, la concentration de ces acides influence l'attaque en général. Cependant, pour les gammes de tailles de pores visées, l'acide oxalique semblait être un bon candidat. A une concentration de 3% et pour une tension de 40 V, il permet d'obtenir une distance entre deux pores adjacents de l'ordre de 100 nm et une vitesse de formation de la couche d'alumine nanoporeuse de l'ordre de 100 nm/min ce qui est tout à fait l'ordre de grandeur qui nous intéresse.

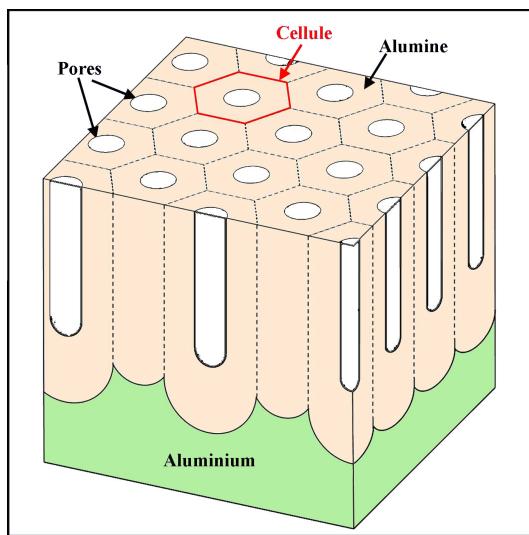
### L'organisation des pores



**Fig. 2.18:** Image MEB de la surface d'alumine après l'oxydation. La nucléation des pores s'est faite préférentiellement sur les joints de grain et aléatoirement entre ceux-ci.

Le problème de l'emplacement de nucléation des pores amène à se pencher sur l'organisation latérale des pores, c'est-à-dire leur répartition dans le plan de la surface de l'échantillon ou celui de l'interface alumine/aluminium. Comme expliqué ci-dessus, la distance entre deux pores adjacents est fixée par la tension. Ceci donné, les amorces de pores se répartissent sur la surface de l'aluminium

au début de l'oxydation de manière assez aléatoire, bien que principalement sur les défauts comme le montre la figure 2.18. On voit en particulier que la nucléation est préférentielle sur les joints de grains et aléatoire entre ceux-ci. D'où l'intérêt d'optimiser l'état de surface de la couche d'aluminium initiale comme détaillé au paragraphe 2.3.1. Lors de leur croissance, les pores vont bouger légèrement latéralement de manière à tendre vers une organisation en un réseau hexagonal (en nid d'abeilles). Cette configuration est en effet celle qui maximise le nombre de pores par unité de surface, permettant ainsi d'oxyder tout l'aluminium se trouvant entre les pores en ayant des épaisseurs de parois variant très peu autour de l'épaisseur d'équilibre. On obtient alors un réseau hexagonal constitué de cellules élémentaires hexagonales d'alumine avec un pore au milieu comme illustré sur la figure 2.19. Cette auto-organisation et l'influence des différents paramètres d'anodisation ont été largement étudiés [52, 53, 54]. Il est généralement possible de trouver ainsi des paramètres d'oxydation permettant d'optimiser l'auto-organisation des pores, même si ceux-ci tendent de toute manière toujours vers ce type de structure quels que soient les paramètres choisis.



**Fig. 2.19:** Schéma de la structure idéale d'alumine nanoporeuse organisée en nid d'abeilles.

Nous avons pu étudier l'influence de certains paramètres sur l'organisation des pores et il semble que pour l'acide oxalique à 3 % utilisé, une tension de 40 V et une température de 17 °C sont optimales. Notons que la plupart des publications sur le sujet supposent que plus la température est faible, plus l'organisation sera bonne, la vitesse de réaction étant plus faible laisserait en effet plus de temps aux pores pour s'organiser. Cependant, peu de groupes ont quantitativement étudié cette influence et ceux qui l'ont fait [54] semblent, tout comme nous, indiquer une température proche de 17 °C comme étant l'optimale.

#### *Aide à l'organisation par préparation d'amorces*

En utilisant le fait que les pores se forment préférentiellement sur les défauts de la surface, on peut forcer leur organisation en préparant de petites amorces sur la surface préalablement à l'anodisation. Ainsi, des petits creux de l'ordre de 10 ou 20 nm de profondeur et suffisamment peu larges pour être compatibles avec la distance inter-pores d'équilibre suffisent à imposer les lieux de nucléation aux pores. Il faut alors choisir judicieusement le pas du réseau des amorces que l'on fera, par exemple, en

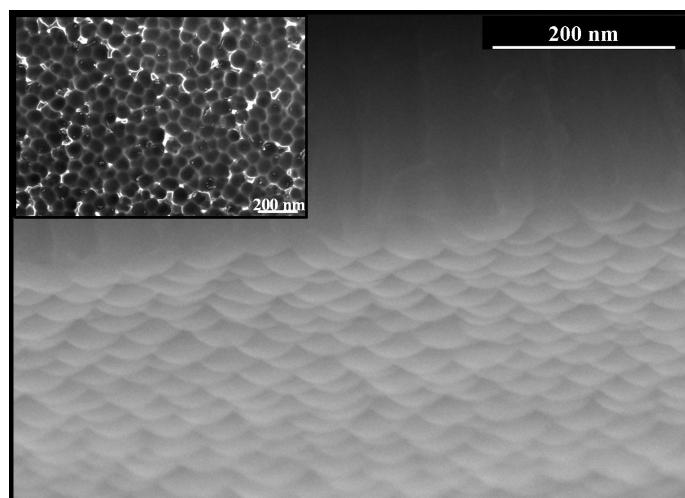
utilisant une technique comme la nanoindentation [55]. En prenant ce pas égal à la distance inter-pores d'équilibre pour les conditions d'anodisation que l'on va utiliser ensuite, on forcera les pores à s'amorcer dans la configuration vers laquelle ils tendent naturellement et on obtiendra donc une structure parfaite. Ainsi, Masuda *et al.* [56, 57] ont montré que l'on peut obtenir un réseau parfait de pores, et même si une amorce venait à manquer de temps en temps, que l'auto-organisation des pores permettait de "réparer" l'erreur [58].

#### *L'auto-organisation sans amorces sur de grandes épaisseurs, apport d'une double anodisation*

Une approche envisageable pour "forcer" les pores à s'initier en réseau organisé est de commencer l'oxydation sans préparer d'amorces sur la surface de l'aluminium. Les pores se répartissent sur les défauts éventuels et/ou aléatoirement mais lors de leur croissance, ils s'organisent latéralement pour tendre naturellement vers la configuration en réseau hexagonal illustrée sur la figure 2.19. Pour obtenir une organisation satisfaisante des pores, il suffit donc de prolonger l'anodisation suffisamment longtemps pour laisser le temps aux pores de s'auto-organiser (typiquement l'épaisseur de la couche d'alumine finale atteint alors quelques centaines de microns). On obtient alors une organisation à l'interface entre l'aluminium et l'alumine.

Afin de s'affranchir de la partie "transitoire" de la couche d'alumine (épaisseur d'alumine formée pendant l'auto-organisation et donc latéralement pas encore bien organisée), on peut réaliser une attaque chimique permettant de dissoudre la couche d'alumine. On obtient alors une surface d'aluminium texturée par l'empreinte du fond des pores de la couche d'alumine précédemment formée. La figure 2.20 montre par exemple une image MEB d'une surface d'aluminium après retrait d'une première couche d'alumine dans l'insert et du dessous de la couche d'alumine en question dans la figure principale.

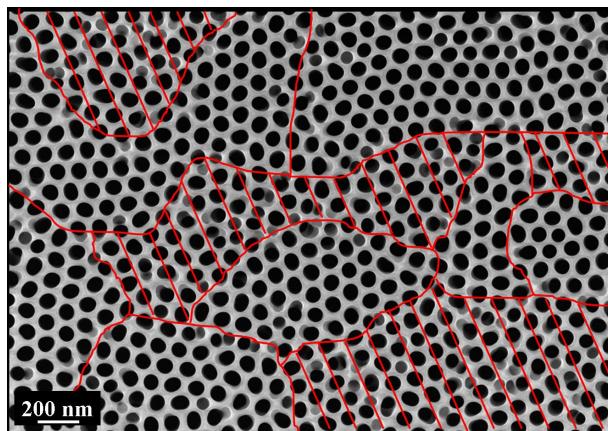
Les empreintes ainsi réalisées sur la surface de l'aluminium vont jouer le rôle des amorces nécessaires pour imposer des lieux de nucléation aux pores. On réalise donc une deuxième anodisation à partir de cette surface et on obtient une couche d'alumine organisée par domaines. Cette méthode a été présentée pour la première fois par Masuda *et al.* [42].



**Fig. 2.20:** Image MEB du dessous de la couche d'alumine décollée de la couche d'aluminium sous-jacente. En insert, le dessus de la surface d'aluminium texturée après retrait de la couche supérieure d'alumine.

### *Limite de l'auto-organisation en "grains"*

Comme illustré sur la figure 2.21 et mis en évidence dans la littérature [57], l'auto-organisation latérale des pores de l'alumine qui a lieu au cours de l'attaque électrochimique est limitée. Elle s'effectue en effet par domaines dont la taille augmente avec le temps d'anodisation mais sans dépasser quelques dizaines de microns au mieux et pour obtenir des tailles de domaines organisés plus importantes, une autre solution est nécessaire.



**Fig. 2.21:** Image MEB de l'alumine organisée après une double anodisation à partir d'une couche initiale d'aluminium de 5 µm. La première anodisation a été faite sur 4µm environ. On constate que l'organisation se fait par "grains" entre lesquels des zones de transition mal organisées subsistent.

### *Une alternative pour une organisation par amorces : le "nanoembossing"*

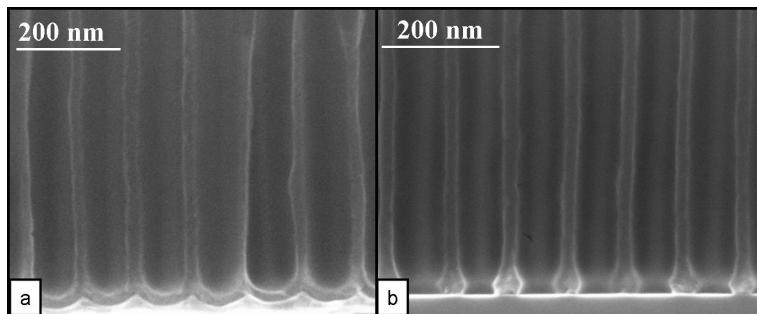
Pour s'affranchir de la limite d'organisation par domaine, la seule solution consiste donc à utiliser l'approche par amorces qui consiste à venir imprimer un motif en pressant un moule dur sur le matériau à texturer. On peut par exemple faire dans l'aluminium des petits cratères organisés en réseau hexagonal d'un pas défini avec un moule en SiC [57]. Ceux-ci imposant les lieux de nucléation des pores, on peut obtenir une organisation parfaite sur la surface sur laquelle on a fait les amorces. L'autre avantage de cette solution est qu'elle permet d'obtenir des pores bien organisés à partir d'une faible épaisseur d'aluminium de départ. En effet, sans les amorces, on doit effectuer une première attaque électrochimique suffisamment longue pour laisser le temps aux pores de s'organiser dans le plan avant de retirer cette première couche et d'utiliser les empreintes des fonds des pores comme amorces pour la deuxième. En faisant les amorces sur la surface d'aluminium initiale, on peut partir d'une épaisseur beaucoup plus faible correspondant directement à l'épaisseur d'alumine souhaitée.

#### 2.3.3 L'AGRANDISSEMENT, CONTRÔLE DU DIAMÈTRE DES PORES

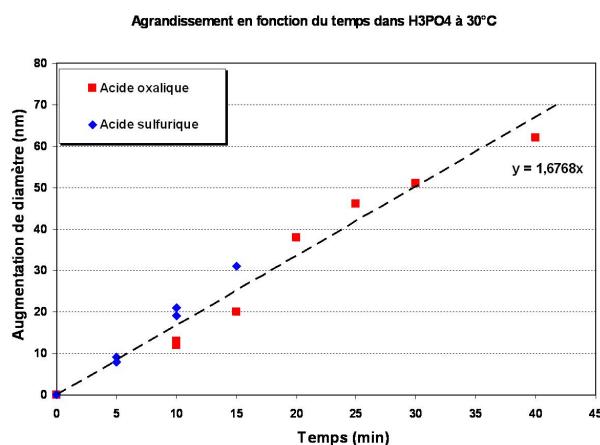
Voyons maintenant comment il est possible de contrôler les diamètres des pores formés. Lors de l'attaque électrochimique, les diamètres des pores formés ne sont pas beaucoup influencés par les paramètres de l'anodisation. La tension joue un petit rôle et permet de faire varier les diamètres entre environ 10 et 20 nm mais comme elle permet aussi de déterminer la distance d'équilibre entre deux pores adjacents, on privilégiera plutôt cette dernière influence pour choisir notre tension. En revanche, une fois l'électrochimie terminée, il est possible de faire une attaque chimique dans l'acide

orthophosphorique pour agrandir les pores. Cette solution dissout en effet l'alumine et va donc attaquer notre couche poreuse de manière isotrope. On peut alors, en maîtrisant la cinétique de l'attaque, agrandir légèrement tous les pores en dissolvant une petite épaisseur des parois. Les échantillons que nous avons typiquement réalisés étaient ainsi agrandis pour obtenir des pores ayant un diamètre de l'ordre de 70 à 80 nm, donnant un taux de porosité moyen de la couche d'alumine nanoporeuse de l'ordre de 40 à 50 %.

Le deuxième avantage de cet agrandissement final est de dissoudre la "couche barrière" d'alumine au fond des pores et de permettre ainsi aux pores de déboucher sur le silicium, comme illustré sur la figure 2.22. En effet, lorsque l'anodisation atteint le silicium, la réaction s'arrête en laissant une petite couche d'alumine appelée "couche barrière" au fond des pores. La figure 2.23 montre la cinétique d'agrandissement des pores dans de l'acide orthophosphorique à 5 % et 30°C.



**Fig. 2.22:** Images MEB du bas des pores d'alumine avec (a) et sans (b) la couche barrière présente au fond. Sans couche barrière, les pores débouchent directement sur le silicium.



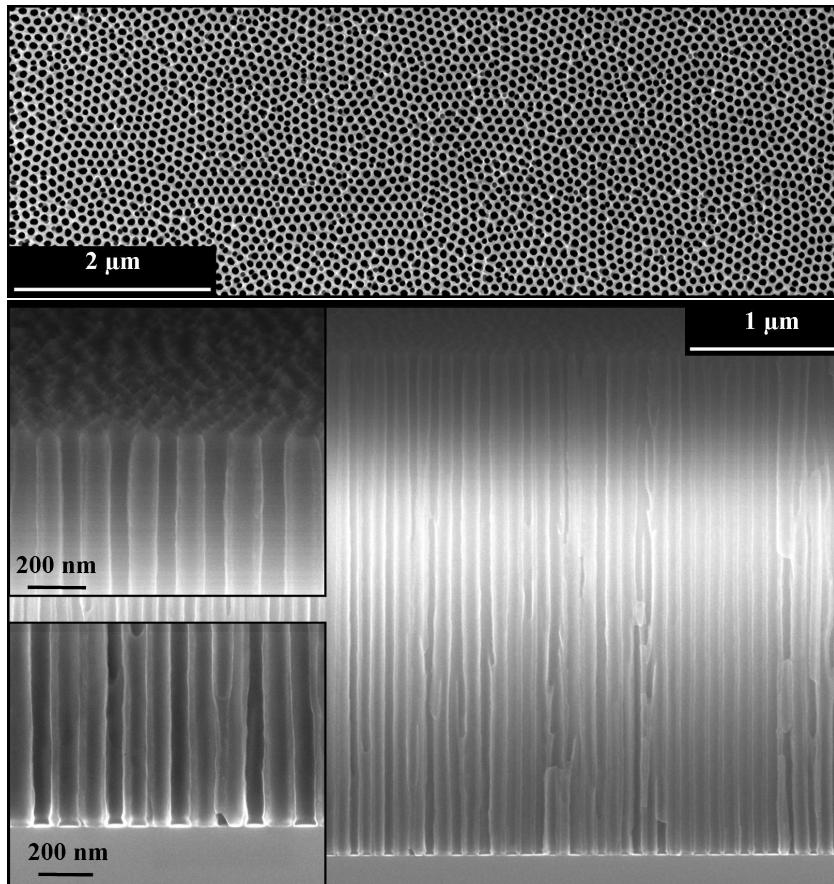
**Fig. 2.23:** Cinétique de l'agrandissement des pores dans de l'acide orthophosphorique à 5% et 30°C. L'anodisation a été réalisée dans deux acides différents (acide oxalique et sulfurique) et donne des résultats similaires.

#### 2.3.4 APPLICATION À NOTRE CAS ET RÉSULTATS, LIMITES, AMÉLIORATIONS POSSIBLES

Dans notre cas l'alumine devait être réalisée directement sur un substrat de silicium à partir d'un dépôt d'aluminium qui ne pouvait pas avoir une épaisseur très importante. Typiquement, nous avons pu partir de dépôts d'aluminium faisant 1 micron, parfois un peu plus (3 ou 5 microns). Dès lors, faire une double anodisation nous permettait d'améliorer l'homogénéité sur la surface de notre échantillon (des diamètres de pores, des distances moyennes entre premiers voisins); mais en aucun

cas cette double anodisation ne pouvait servir à organiser les pores. En effet, au mieux en partant d'une couche d'aluminium de 5 microns, nous pouvions faire une première anodisation sur 4 ou 4,5 microns. L'auto-organisation des pores dans ce cas est illustrée figure 2.21. Elle est visible mais les domaines restent assez petits (de l'ordre du micron).

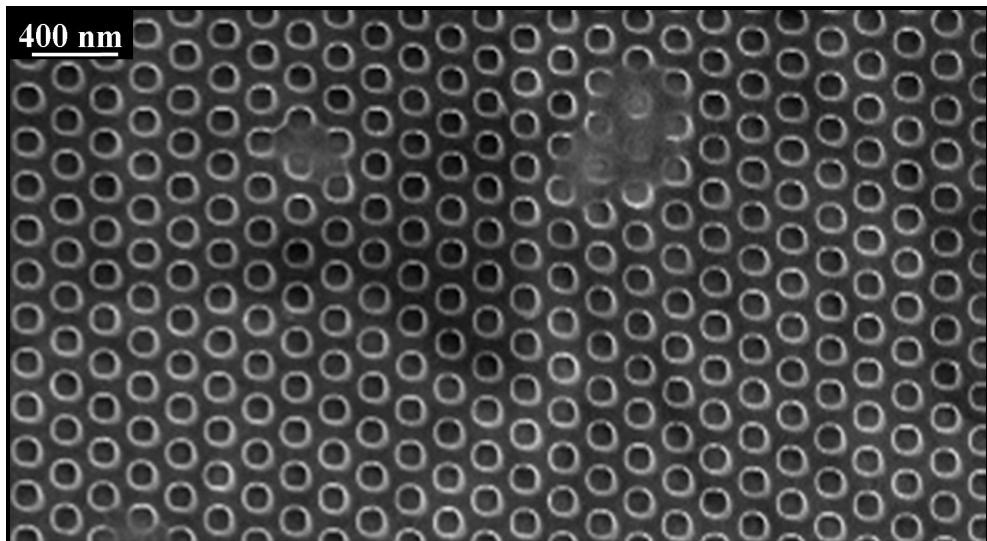
Finalement des images MEB d'un échantillon typique sont présentées figure 2.24. La couche d'alumine de départ faisait 5 microns. Les deux anodisations ont été effectuées dans de l'acide oxalique à 3 % sous 40 V. La première a duré 1500 s. Nous avons ensuite retiré cette première couche d'alumine en trempant l'échantillon dans de l'acide orthophosphorique à 5 %, 30 °C pendant 75 minutes. La deuxième anodisation a ensuite été effectuée pendant 1500 s avant d'atteindre le silicium. Enfin, l'échantillon a subi un agrandissement final des pores dans l'acide orthophosphorique comme précédemment mais pendant seulement 30 minutes. Même si l'organisation obtenue était seulement relative (par domaines d'environ 1  $\mu\text{m}$ ), nous avons préféré nous en contenter dans un premier temps et nous intéresser plutôt aux problèmes de dépôt de catalyseurs et de croissance des nanofils dans les pores, quitte à améliorer ensuite l'organisation si vraiment le besoin s'en faisait sentir. Notons néanmoins qu'au terme de cette étude, nous avions la possibilité de réaliser une couche d'alumine d'épaisseur allant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, avec des pores distants les uns des autres de quelques dizaines de nanomètres à presque 200 nanomètres, et dont les diamètres pouvaient être adaptés dans la limite des épaisseurs des parois. Nos pores débouchaient sur le silicium sous-jacent, ce qui est souhaitable pour la croissance ensuite si l'on veut pouvoir faire croître des nanofils de silicium en épitaxie sur le substrat.



**Fig. 2.24:** Images MEB d'un échantillon typique d'alumine.

La technique du "nanoembossing" décrite page 22 semble alors très prometteuse pour parfaire l'organisation des échantillons que nous fabriquons. Cependant, une approche très similaire et plus répandue, la "nanoimprint lithographie" consiste à utiliser, de la même manière, un moule pour venir imprimer par pressage des motifs non pas dans le matériau à texturer directement mais dans une résine préalablement étalée sur le substrat. On utilise ensuite les procédés de gravure classiques de la lithographie. Le remplacement de l'étape de lithographie électronique par cette lithographie "nanoimprint" a l'avantage de permettre l'impression de motifs de taille très réduite dans la résine (de l'ordre de 50 à 100 nm facilement) sans avoir le coût ou la durée d'une lithographie électronique.

Nous avons fait quelques essais préliminaires visant à maîtriser un procédé de "nanoimprint" sur l'aluminium de départ et permettant donc de réaliser les amorces nécessaires par "nanoimprint lithographie". Nous avons donc déposé de la résine sur l'aluminium et fait quelques essais d'impression avec des moules dont les tailles étaient de l'ordre de grandeur des distances inter-pores voulues (de l'ordre de 100 à 200 nm). Les résultats de l'impression de la résine présentés figure 2.25 sont assez satisfaisants. L'étape suivante consiste à graver l'échantillon ainsi obtenu pour transférer les motifs de la résine dans l'aluminium et obtenir ainsi des petites amorces en surface de l'aluminium. Nous n'avons pas pu faire de gravure par manque de temps mais il semblerait que cette technique soit tout à fait utilisable sous réserve d'ajuster les paramètres de la gravure.



**Fig. 2.25:** Images MEB d'un échantillon d'aluminium recouvert de résine et ayant été imprimé. Les motifs sont bien visibles et la résine semble n'avoir que quelques défauts locaux probablement dûs à des légers problèmes d'adhérence de la résine sur le moule.

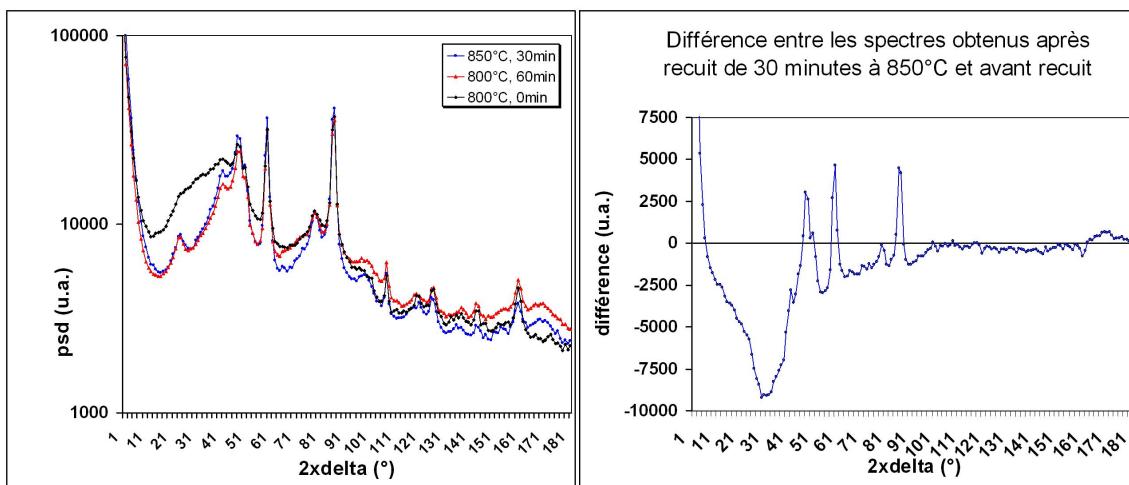
Enfin, pour améliorer encore la rugosité de l'aluminium, il serait intéressant d'essayer d'utiliser des procédés de polissages chimiques, mécano-chimiques ou électrochimiques par exemple.

### 2.3.5 RECUIT D'AMÉLIORATION DE L'ALUMINE

Pour la croissance des nanofils en épitaxie sur le substrat dans tous les pores, il est nécessaire de supprimer la couche d'oxyde de silicium présente en fond de pore, le silicium ayant été oxydé par les bains acides nécessaires à la réalisation de l'alumine et à l'agrandissement des pores. On utilise pour cela de l'acide fluorhydrique (HF). Cependant, l'alumine ne résiste pas au HF si elle n'a pas été préalablement recuite. Il est donc indispensable de la recuire à haute température (entre 850 et

1000 °C) pendant six heures pour améliorer sa tenue chimique.

Nous avons fait des expériences de diffraction des rayons X en chauffant les échantillons pour suivre l'évolution structurale au cours du recuit. La figure 2.26 montre des profils de diffraction pour différentes températures de recuit. Tous les détails expérimentaux sur les études structurales effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sont présentés dans la partie 4.3.2 du chapitre 4. Nous constatons le renforcement des pics de diffraction venant vraisemblablement de l'alumine et la diminution du signal diffus lorsque la température reste supérieure à 800°C. L'amélioration des propriétés chimiques de l'alumine est donc sans doute due au passage d'une phase amorphe à une phase cristalline de l'alumine. La structure de l'alumine a déjà été étudiée par différents groupes et leurs résultats semblent montrer, comme dans notre cas, l'apparition de phases cristallines de l'alumine entre 600 et 1000 °C environ [59].



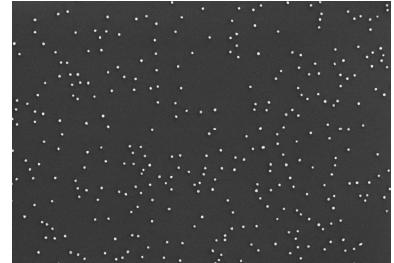
**Fig. 2.26:** Spectres de poudre de l'alumine sur substrat de silicium à différentes températures pour différents temps de recuits. On constate la diminution nette du signal diffus et le renforcement de pics attribués à l'alumine lorsque le temps de recuit et/ou la température augmentent.

## 2.4 Conclusion sur l'alumine

**E**n conclusion, nous avons développé au laboratoire un procédé de réalisation d'alumine nanoporeuse sur substrat de silicium par anodisation d'une couche d'aluminium déposée par évaporation. Nous avons équipée une cellule électrochimique, étudié l'influence des différents paramètres, et mis au point des procédures en conséquence. Les caractéristiques géométriques des pores et l'épaisseur de la couche d'alumine sont contrôlables facilement grâce aux paramètres de l'attaque électrochimique et chimique. L'organisation des pores est perfectible et des essais préliminaires en vue d'utiliser un procédé de nanoimprint sont prometteurs.

# Chapitre 3

## Les catalyseurs



### 3.1 Pourquoi un catalyseur ?

Les nanofils sont réalisés par croissance CVD catalysée, dans un mode appelé VLS (Vapeur Liquide Solide), étudié pour la première fois par Wagner et Ellis [60]. Le principe de cette croissance est de faire un dépôt de type CVD classique sur un substrat comportant des catalyseurs pour la réaction de dissociation des espèces gazeuses réactives. Le dépôt va ainsi se faire uniquement ou très préférentiellement (suivant la température à laquelle on travaille) à l'emplacement des catalyseurs, formant ainsi des nanofils à ces endroits. De nombreux métaux ont la propriété de catalyser la réaction de dissociation du silane ( $SiH_4$ ) à leur surface. Le cas d'école étant l'or, même s'il est possible d'utiliser d'autres catalyseurs comme le cuivre, l'aluminium, le siliciure de platine par exemple.

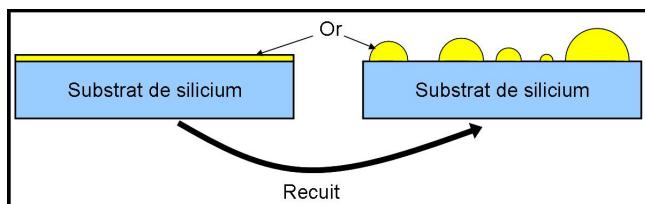
Dans notre cas, le précurseur gazeux utilisé est le silane ( $SiH_4$ ), le gaz porteur est l'hydrogène ( $H_2$ ) et le catalyseur est un métal, le plus souvent de l'or. Avant de donner les détails sur la croissance dans le chapitre 4, nous allons examiner les caractéristiques des différentes procédures de dépôt envisageables pour former les catalyseurs dont nous avons besoin pour la croissance des nanofils.

### 3.2 Les dépôts de catalyseurs sur silicium massif

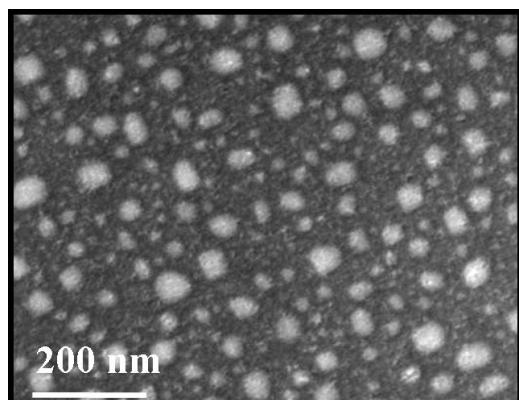
**C**ommençons par nous intéresser aux méthodes utilisées dans le cas où l'on veut faire pousser des nanofils sur du silicium massif, sans alumine. Nous parlerons du cas de l'or mais, sauf mention contraire, les méthodes décrites peuvent être adaptées aux autres métaux.

#### 3.2.1 LE DÉMOUILLAGE D'UNE COUCHE D'OR

La méthode la plus courante est de déposer une mince couche d'or sur le substrat de silicium par évaporation [33]. Un recuit va permettre ensuite de faire démoiller la couche et de créer des petites gouttelettes d'or sur la surface comme illustré sur la figure 3.1 [?]. Cette méthode est facile à mettre en œuvre et permet à l'or d'être déposé sur un substrat bien nettoyé. En effet, le dépôt se faisant dans un bâti sous vide, l'interface entre l'or et le silicium reste très propre à priori. Un exemple obtenu après le recuit est donné sur la figure 3.2. Le diamètre des gouttelettes d'or, s'il peut être influencé par les conditions de recuit, ne peut pas être contrôlé précisément. On obtiendra toujours une distribution plus ou moins large autour d'une valeur moyenne. En particulier, on ne peut pas obtenir des diamètres inférieurs à 20 nm sans avoir aussi des "gros" (supérieurs à 200 nm) diamètres à côté. De plus, la répartition des gouttelettes sur la surface de silicium est en général assez homogène mais aléatoire. Comme c'est la taille et la position des catalyseurs qui vont déterminer la taille et la position des nanofils par la suite, nous sommes obligés de maîtriser ces deux paramètres.



**Fig. 3.1:** Schéma expliquant le phénomène de démoillage d'une fine couche d'or en gouttelettes lors d'un recuit.



**Fig. 3.2:** Exemple d'une image MEB de gouttelettes obtenues par démoillage lors d'un recuit d'une fine couche d'or déposée par évaporation sur le substrat de silicium.

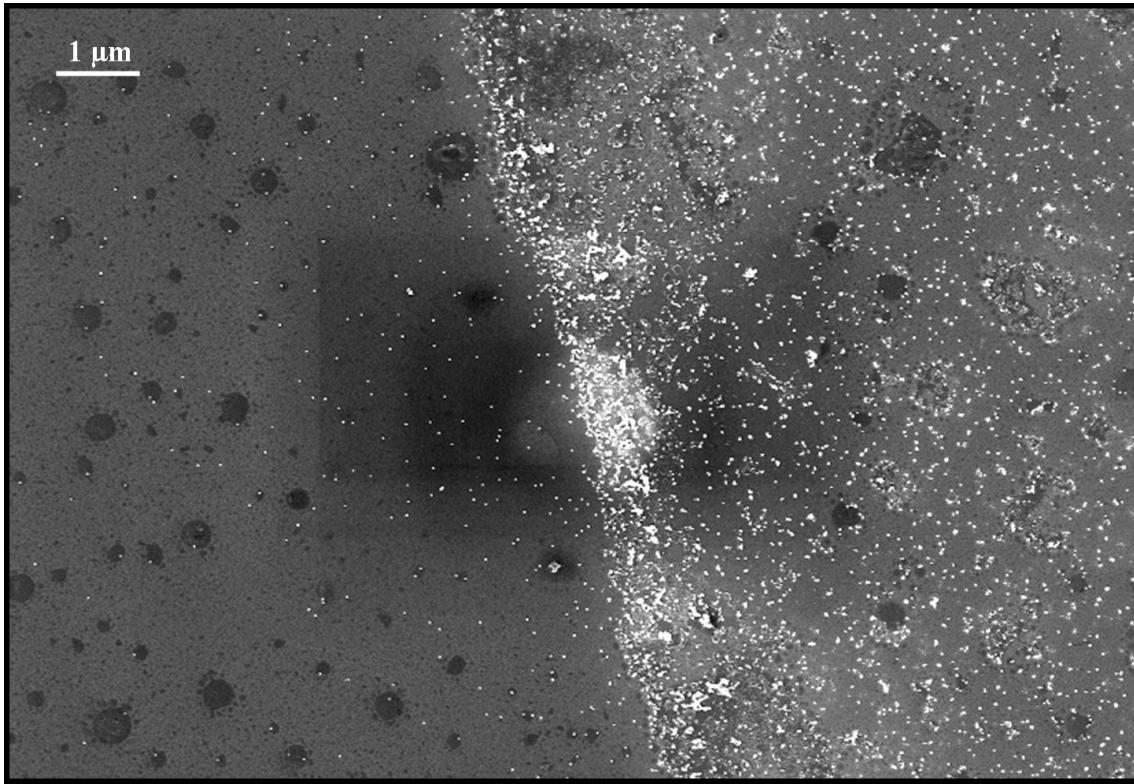
#### 3.2.2 LES COLLOÏDES SUR SILICIUM MASSIF

Pour résoudre le problème des diamètres des catalyseurs, on peut utiliser une solution colloïdale d'or [34]. De telles solutions sont souvent utilisées en biologie et sont largement disponibles dans le commerce. Nous disposions pour notre étude de solutions contenant des colloïdes d'or de diamètres calibrés allant de 2 nm à 200 nm. Ces colloïdes sont entourés de molécules (souvent des citrates mais les fabricants ne sont pas précis sur ce point) qui leur permettent de ne pas s'agglomérer et sont en

suspension dans de l'eau. Le problème consiste donc à déposer ces colloïdes en solution sur le substrat de silicium.

### Les méthodes simples

La première solution consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat et à laisser sécher l'eau. Cette méthode est évidemment très simple mais donne des traces de mouillage concentriques, reflets des bords de gouttes successifs lors du séchage et provoque donc un dépôt des colloïdes par agglomérats comme illustré sur la figure 3.3.



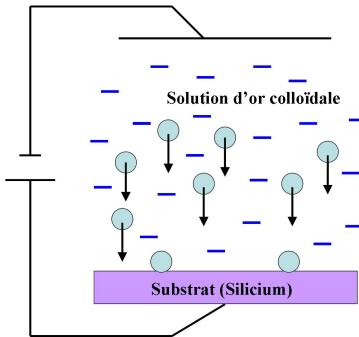
**Fig. 3.3:** Substrat de silicium massif sur lequel un dépôt de colloïdes a été réalisé en laissant sécher une goutte de solution colloïdale.

Pour améliorer l'homogénéité du dépôt, une alternative consiste à fonctionnaliser la surface de silicium [34]. La poly-L-lysine (un polymère chargé positivement en solution aqueuse) est utilisée pour attirer les colloïdes, chargés négativement en solution aqueuse du fait de leur 'coquille' de citrates. La poly-L-lysine se lie facilement à l'oxyde de silicium ( $SiO_2$ ) et il faut donc partir d'un substrat oxydé. Nous avons réalisé une série d'expériences en utilisant cette méthode, et elle permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt de colloïdes. Cependant, l'interface entre l'or et le silicium ne sera pas très favorable à une croissance en épitaxie. En effet, comme précisé ci-dessus, le substrat est oxydé. De plus, la poly-L-lysine va constituer une pollution organique qui peut être gênante. Nous nous sommes donc orientés vers d'autres types de dépôts.

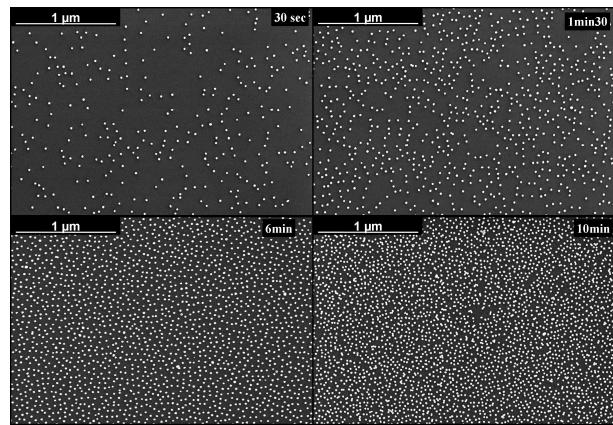
### L'électro-migration

Pour éviter d'utiliser de la poly-L-lysine, nous avons développé au laboratoire une autre méthode (figure 3.4). On peut attirer les colloïdes sur le substrat grâce à une polarisation de ce dernier par

rapport à une contre électrode en solution. La figure 3.5 montre des images MEB de la surface de silicium pour différents temps de dépôt. On utilise ainsi la charge des citrates comme précédemment mais sans fonctionnaliser la surface et donc en évitant une possible pollution organique. Les colloïdes sont attirés vers le substrat grâce au champ électrique.

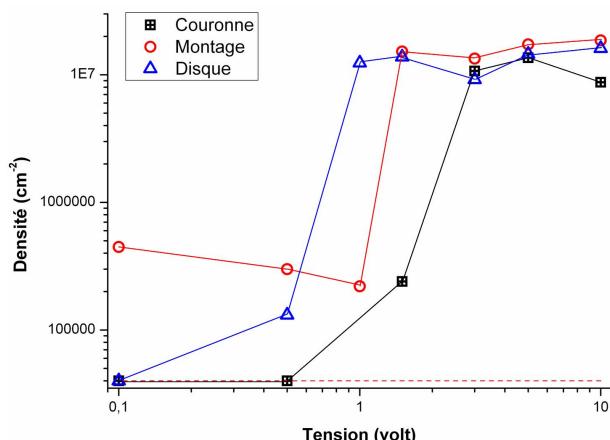


**Fig. 3.4:** Principe de l'électromigration des colloïdes d'or sur le substrat de silicium.

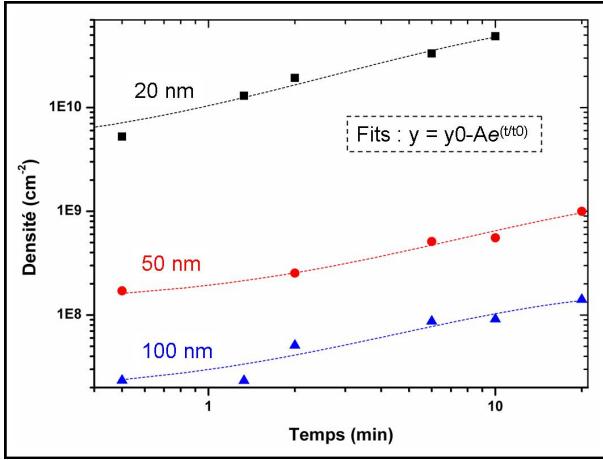


**Fig. 3.5:** Exemples de dépôts de colloïdes sur substrat de silicium massif sous 40 V pendant des temps variables. Même à forte densité, les colloïdes restent non-aggrégés.

Le fait de pouvoir ajuster la tension fournit à cette méthode un moyen de contrôle supplémentaire appréciable. On peut ainsi montrer que la densité de colloïdes déposés dépend de la tension (figure 3.6). On observe ainsi une sorte de tension-seuil entre 1 et 1.5 V au-delà de laquelle il y a un dépôt alors qu'en-deçà presque aucun colloïde n'est déposé. Pour expliquer ce phénomène, il faut considérer que, le substrat étant polarisé, on a une accumulation de charges à la surface de celui-ci. En solution, une couche d'ions de charge opposée va donc se former proche de la surface et bloquer ainsi l'accès aux colloïdes. Cependant, lorsque la tension appliquée est suffisamment forte, on oxyde le substrat de silicium, créant ainsi localement des turbulences qui vont permettre aux colloïdes d'atteindre la surface. Cela explique pourquoi les densités de colloïdes déposés sont très faibles en-dessous du seuil de tension permettant l'oxydation du silicium.

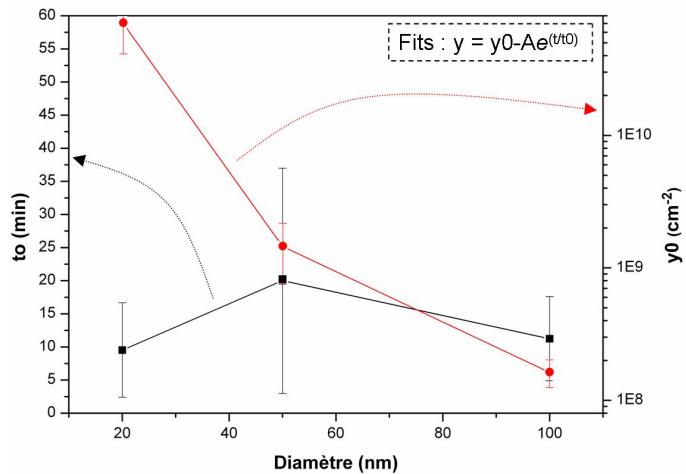


**Fig. 3.6:** Densité de colloïdes obtenue en fonction de la tension lors du dépôt. Les trois courbes correspondent à trois électrodes différentes placées à des distances différentes de l'échantillon. Dans les trois configurations, un seuil est bien visible entre 1 et 1.5 V environ. La droite en pointillés rouges correspond à la limite basse de densité mesurable.



**Fig. 3.7:** Densité de colloïdes obtenue pour différents diamètres en fonction du temps de dépôt sous 40 V.

Les autres paramètres (temps, concentration de la solution de départ) influent évidemment aussi sur la densité finale obtenue. Par exemple, la figure 3.7 montre l'influence du temps de dépôt. Il semble que la densité déposée augmente avec le temps de dépôt selon une loi exponentielle décroissante, tendant donc vers une valeur  $y_0$ . L'évolution des paramètres  $t_0$  et  $y_0$  de la loi utilisée pour ajuster les données expérimentales en fonction du diamètre des colloïdes est présentée figure 3.8.  $y_0$  représente la densité maximale que l'on peut espérer atteindre théoriquement ( sachant que plus le diamètre des colloïdes est grand, plus la concentration de la solution initiale est faible, donc plus  $y_0$  est naturellement petit).  $t_0$  est la constante de temps de la loi, donc l'ordre de grandeur de la vitesse à laquelle la densité va tendre vers cette valeur limite. Cela peut être dû à un appauvrissement progressif de la solution en colloïdes et/ou à une saturation de la surface de silicium. Ces facteurs ne dépendent pas beaucoup du diamètre des colloïdes (à concentrations des solutions initiales égales dans le cas de  $y_0$ ).



**Fig. 3.8:** Evolution des paramètres des fits de la figure 3.7 en fonction du diamètre des colloïdes. Le paramètre  $t_0$  semble à peu près constant de l'ordre de 10 à 20 min alors que le paramètre  $y_0$  décroît très fortement lorsque le diamètre augmente.

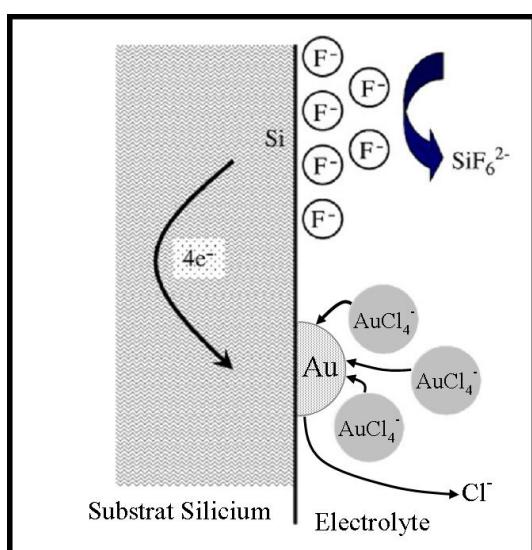
L'oxydation du silicium du substrat sous l'influence de la tension appliquée est le problème principal de cette méthode. On peut ainsi former des couches d'oxyde de silicium allant jusqu'à quelques nanomètres pendant le dépôt. Les colloïdes sont donc en réalité déposés sur une petite couche d'oxyde et non pas directement sur le silicium, ce qui peut être problématique pour obtenir une croissance

épitaxiale des fils par la suite. Il est possible de désoxyder les échantillons après le dépôt grâce à des vapeurs de HF (les colloïdes étant juste posés, une grande partie d'entre eux est décollée si l'on utilise du HF liquide) mais la désoxydation est alors seulement partielle (il reste en particulier des traces d'oxyde sous les colloïdes) et l'interface entre les colloïdes d'or et le substrat de silicium n'est donc pas parfaite. Il est aussi impossible d'ajouter un peu de HF dans la solution colloïdale de départ sous peine de fabriquer du silicium poreux lorsqu'on applique la tension pour faire migrer les colloïdes. Cette solution aurait toutefois été la meilleure pour s'affranchir du problème posé par le phénomène d'oxydation du silicium.

### 3.2.3 LE DÉPÔT D'OR PAR RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION SUR SILICIUM MASSIF

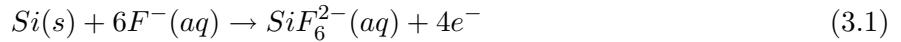
Une autre possibilité pour déposer de l'or sur le silicium est d'utiliser un dépôt impliquant des transferts de charges. De manière générale, Carraro *et al.* [35] donne un bon aperçu des différentes techniques de dépôts de métaux impliquant des transferts de charges. La méthode par oxydo-réduction consiste à faire un dépôt à partir d'un électrolyte en l'absence de courant ou de tension extérieure. Ce mode de dépôt se réfère donc à un dépôt plutôt chimique qu'électrochimique, même s'il existe bien des transferts de charges comme nous allons le voir.

Le dépôt par oxydo-réduction peut être divisé en deux catégories. Pour la première, la réduction des ions métalliques présents dans la solution se fait via l'oxydation de certains agents chimiques eux aussi présents dans la solution. Il s'agit alors d'une réaction auto-catalytique puisque dans ce cas l'oxydation de ces agents se fait à la surface du métal déposé. Dans la deuxième catégorie, l'électrolyte contenant les ions métalliques  $M^{n+}$  (de potentiel d'oxydation  $E_{M^{n+}}^0$ ) est au contact d'un substrat ayant un potentiel d'oxydation  $E_{sub}^0 < E_{M^{n+}}^0$ . Le substrat se dissout donc partiellement au profit du dépôt métallique. Dans le cas du silicium, la présence de HF dans la solution permet cette oxydation [61, 62]. La figure 3.9 illustre schématiquement ce phénomène appliqué à notre cas (le métal à déposer est de l'or sous forme d'ions  $AuCl_4^-$  en solution et le substrat de silicium va s'oxyder avec des ions fluor  $F^-$  de la solution pour former des ions  $SiF_6^{2-}$ ).



**Fig. 3.9:** Schéma des réactions et mouvements d'ions lors du dépôt par oxydo-réduction de l'or sur le silicium issu de [35].

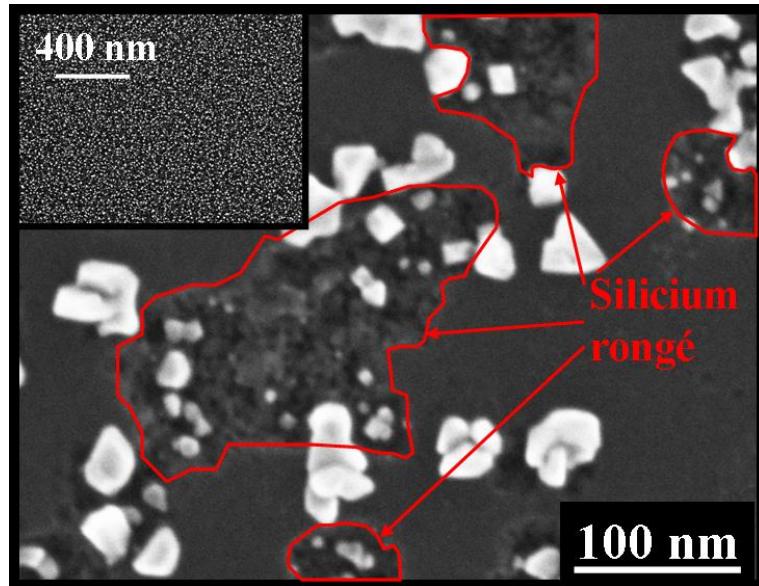
Nous avons en effet réalisé une solution à l'aide des composés suivants :  $AuCl_3$ ,  $HF$ ,  $HCl$  et  $H_2O$ . Les espèces présentes en solution sont donc :  $AuCl_4^-$ ,  $H^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  et  $O^{2-}$ . Au contact du substrat de silicium, on est donc en présence principalement de deux couples rédox :  $AuCl_4^-/Au(s)$  de potentiel  $E^0 = +0.994\text{ V}$  et  $SiF_6^{2-}/Si(s)$  de potentiel  $E^0 = -1.2\text{ V}$ . En présence des ions fluor  $F^-$  le substrat de silicium s'oxyde légèrement en surface (et donc se dissout) selon l'équation :



Les ions hexafluorure de silicium ( $SiF_6^{2-}$ ) se retrouvent en solution alors que les électrons libérés par cette réaction dans le substrat servent de source locale de charges pour alimenter la réduction des ions métalliques sur surface proche du substrat selon la réaction suivante :



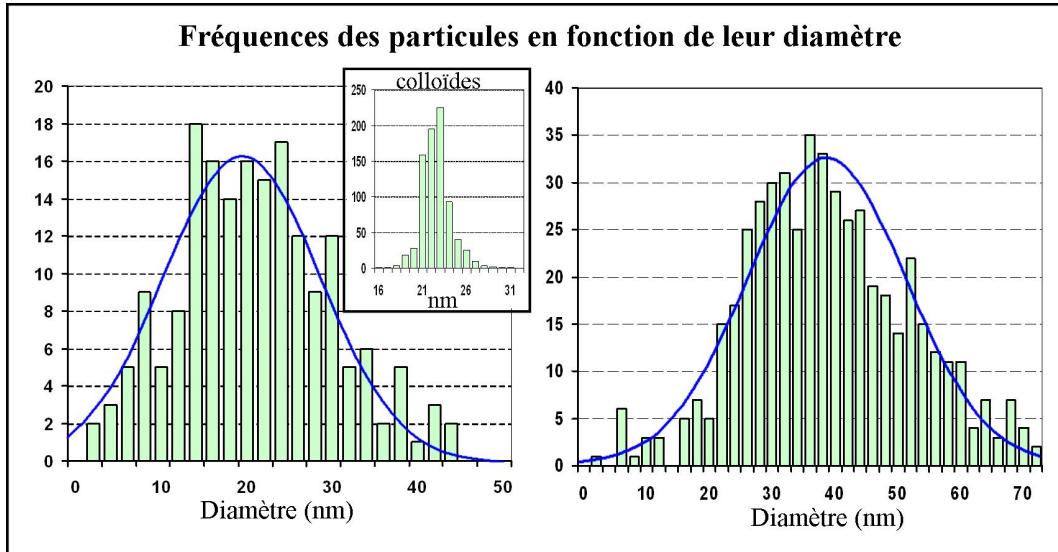
L'or se dépose donc à la surface du silicium seulement. L'inconvénient de cette méthode est la consommation de silicium qu'elle implique lors de la formation de  $SiF_6^{2-}$ . La rugosité de la surface du substrat est ainsi augmentée à proximité des dépôts métalliques comme montré sur la figure 3.10. En revanche, cette approche permet une sélectivité du dépôt. En effet, la réduction de l'or a besoin d'électrons et ils sont fournis par l'oxydation du silicium. On peut ainsi protéger certaines zones du dépôt d'or en déposant un matériau judicieusement choisi et ne s'oxydant pas dans les conditions dans lesquelles on se place alors que le silicium, lui, s'oxydera. D'autre part, il est intéressant de noter qu'en général, la présence de métal à tendance à catalyser la réaction d'oxydation du silicium et donc à accélérer la production d'électrons servant à réduire le métal. Ce phénomène est parfois utilisé pour graver le silicium seulement à certains endroits où du métal est déposé [61, 63].



**Fig. 3.10:** Substrat de silicium massif sur lequel un dépôt d'or par oxydo-réduction a été effectué. La consommation de silicium pour former des ions  $SiF_6^{2-}$  et fournir des électrons pour la réduction de l'or a entraîné une augmentation de la rugosité de la surface de silicium à proximité des dépôts métalliques. En insert, un vue à plus grand champ montre l'homogénéité correcte de ces dépôts.

La quantité d'or déposée de cette manière est bien évidemment dépendante de la durée du dépôt et de la concentration en ions  $AuCl_4^-$  ainsi que du pH de la solution initiale. On peut se placer dans

des conditions telles que le dépôt dure quelques minutes (typiquement 5 minutes) afin de garder une bonne reproductibilité tout en ayant des temps de dépôt pas trop longs. En revanche, il est difficile de fixer précisément la taille des petits amas formés. Ceux-ci vont avoir des diamètres moyens assez bien définis par les conditions de dépôt (concentration de la solution, pH, temps de dépôt), mais il y aura toujours une dispersion relativement étalée (si l'on compare, par exemple, à la répartition qu'on obtient avec des colloïdes) autour de cette valeur moyenne comme illustré sur la figure 3.11.



**Fig. 3.11:** Deux exemples de graphiques du nombre de particules comptées sur une image MEB en fonction du diamètre. Les données expérimentales sont en vert et le trait plein bleu représente une répartition suivant une loi normale pour comparaison. En insert, la répartition dans le cas de colloïdes est beaucoup plus piquée.

### 3.3 Les dépôts dans l'alumine nanoporeuse

Toutes les méthodes de dépôt présentées ci-dessus peuvent être utilisées pour déposer de l'or dans les pores de l'alumine. Plus précisément, le but est de déposer une petite quantité d'or (typiquement quelques nanomètres d'épaisseur) au fond de chaque pore.

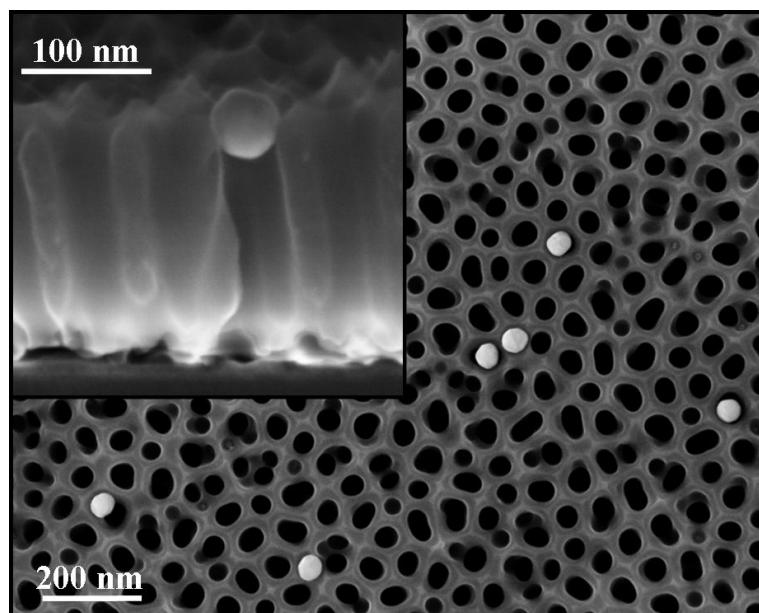
Nous n'avons pas tenté de faire un dépôt par évaporation parce que les pores se seraient probablement assez rapidement bouchés et on aurait certainement déposé de l'or sur la surface de l'alumine. Les croissances de fils qui auraient pu résulter de tels dépôts auraient donc probablement été assez peu intéressantes, présentant des nanofils un peu partout, et certainement pas seulement dans les pores.

En revanche, nous avons essayé trois méthodes qui ont chacune des avantages et des inconvénients comme nous allons le voir dans la suite de cette partie.

#### 3.3.1 LES COLLOÏDES DANS L'ALUMINE

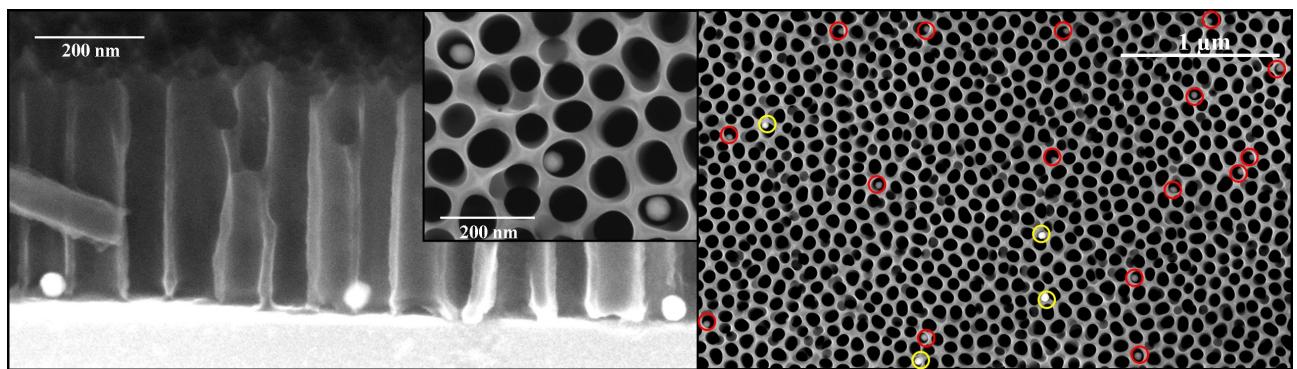
La première méthode envisagée a été de déposer des colloïdes d'or au fond des pores. Les diamètres des colloïdes utilisés étant de l'ordre de 50 nm typiquement, ceux-ci ne sont pas soumis à la sédimentation et ils restent en suspension en solution. Il fallait donc trouver un moyen de les attirer au fond des pores. Pour cela, utiliser la poly-L-lysine étant bien évidemment impossible, il nous restait la méthode de l'électro-migration. En effet, le fond des pores n'étant rien d'autre que la surface du substrat de silicium, on peut raisonnablement supposer que les choses vont se passer comme dans le cas d'un substrat de silicium massif. En revanche, l'alumine étant isolante électriquement, on n'aura, à priori, pas de colloïdes déposés sur l'alumine.

Il fallait aussi choisir la taille des colloïdes en accord avec les diamètres des pores de l'alumine. Nous avons pu constater qu'un diamètre de l'ordre de 1,5 à 1,1 fois inférieur à celui des pores était optimal. Cela signifie que les colloïdes ne restaient pas (ou peu) coincés en haut du pore par manque de place comme illustré sur la figure 3.12 et qu'il y en avait rarement plus d'un par pore.



**Fig. 3.12:** Images MEB de colloïdes coincés en haut des pores à cause d'un mauvais ajustement du diamètre des colloïdes par rapport à celui des pores.

Nous avons fait différents essais en utilisant des solutions de départ plus ou moins concentrées en colloïdes et des tensions de dépôt plus ou moins importantes et nous avons pu déposer des colloïdes au fond des pores par cette méthode comme le montre la figure 3.13. Notons qu'il reste des colloïdes en surface de la couche d'alumine même s'ils ne représentent qu'environ 20% du total des colloïdes déposés. D'autre part, on est loin d'avoir un colloïde par pore. Pour améliorer cela, nous aurions pu augmenter la tension, la durée du dépôt ou la concentration en colloïdes de la solution de départ. Cependant, nous augmentions dans ce cas fortement le nombre de colloïdes restant en haut des pores, ainsi que la fréquence des colloïdes à deux (ou plus) dans le même pore. Cette technique a donc deux limitations principales : elle ne permet pas de remplir tous les pores et une formation d'oxyde inhérente à la méthode a lieu sous les colloïdes (comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.2).

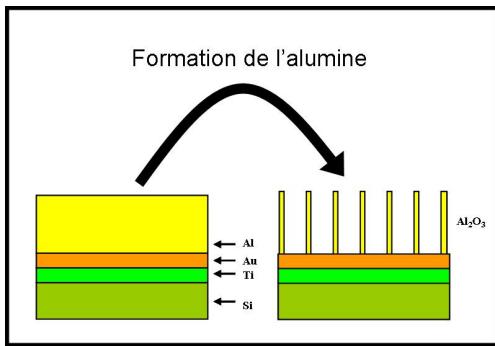


**Fig. 3.13:** Images MEB de la couche d'alumine nanoporeuse après un dépôt de colloïdes d'or de 50 nm de diamètre. Certains sont déposés en surface de la couche d'alumine (cerclés de jaune sur l'image de droite) et on est loin d'avoir rempli tous les pores. Cependant, la plupart des colloïdes sont au fond des pores, sur le substrat de silicium sous-jacent (cerclés de rouge sur l'image de droite et vues détaillées sur les deux autres images) et on n'a que très rarement plusieurs colloïdes dans le même pore (aucun cas visible sur ces images).

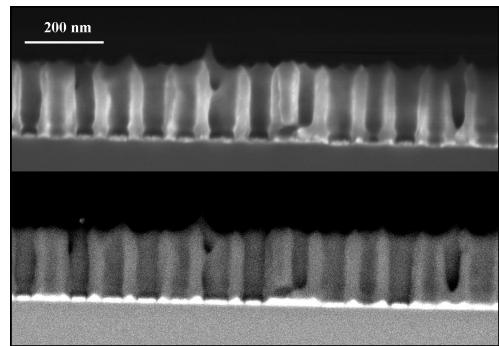
### 3.3.2 LE DÉPÔT D'OR PRÉALABLE À LA RÉALISATION DE L'ALUMINE

Pour tenter d'obtenir de l'or dans le fond de tous les pores, nous avons envisagé un dépôt d'or sur tout l'échantillon (par évaporation). Cependant, comme expliqué plus haut, il nous paraissait impossible de réussir à remplir les pores par un dépôt sur la couche d'alumine nanoporeuse directement. Nous avons donc eu l'idée de déposer de l'or sur le substrat de silicium, avant même de faire le dépôt d'aluminium qui allait servir à la réalisation de l'alumine. Cette approche permet d'avoir une interface or/silicium parfaitement sans oxyde et de l'or présent partout sous l'alumine, donc au fond de chaque pore.

Cependant, il reste plusieurs problèmes. Premièrement, l'or n'adhère pas bien au silicium lors du dépôt. C'est un problème courant lorsqu'on dépose de l'or sur du silicium qui est habituellement résolu en déposant une couche d'accroche préalable de quelques nanomètres (par exemple en chrome ou en titane). Nous avons utilisé un dépôt de 2 nm de titane comme couche d'accroche suivi d'un dépôt de 5 nm d'or, et enfin, un dépôt d'aluminium d'épaisseur variable (typiquement  $1 \mu\text{m}$ ). Ceci nous a permis de réaliser l'alumine sans avoir de problème de décollement de la couche. La figure 3.14 illustre



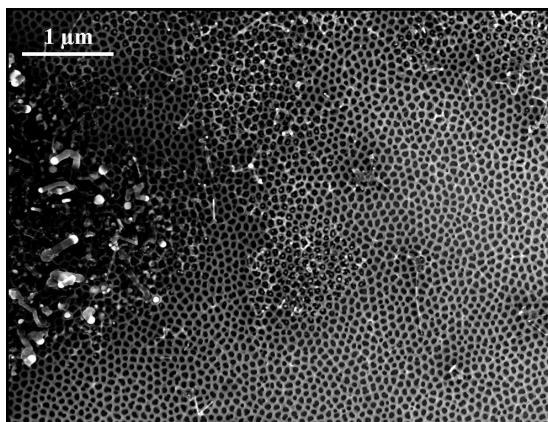
**Fig. 3.14:** Principe du dépôt d'or préalable à la réalisation de l'alumine.



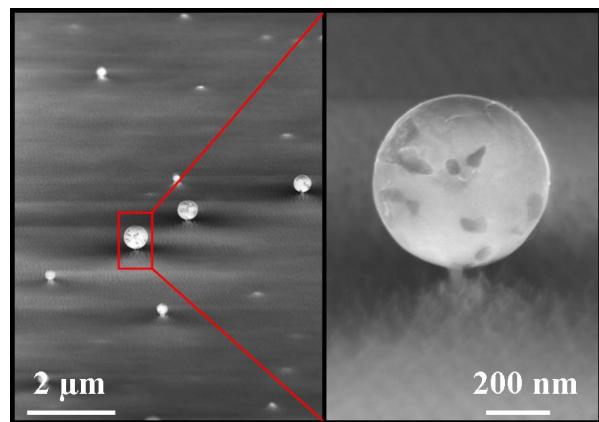
**Fig. 3.15:** Vu MEB sur la tranche en électrons secondaires (en haut) d'un échantillon d'alumine nanoporeuse avec la couche d'or sous-jacente. Une image en contraste chimique (en bas) met bien en évidence la présence d'une couche continue d'or.

le principe de cette technique alors que la figure 3.15 montre un exemple d'échantillon ainsi réalisé avant l'étape de croissance des nanofils.

Deuxièmement, dès que la température monte, l'or devient très mobile sur la surface de silicium (éventuellement dans le silicium aussi) et va donc pouvoir migrer partout sur l'échantillon. Or, lors de la croissance des nanofils de silicium (voir figure 3.16), les échantillons sont chauffés au minimum à 450°C environ. Sans entrer dans les détails sur la croissance (donnés dans le chapitre 4), nous pouvons dire que l'or a très certainement beaucoup bougé entre l'alumine et le silicium, provoquant ainsi des inhomogénéités très importantes. Des nanofils ont ainsi crût sur certaines zones mais il n'y a rien entre ces zones, et l'or aussi en a disparu. La figure 3.17 illustre bien le phénomène de migration de l'or qui a lieu lors du chauffage. En effet, on voit les sphères d'or qui résultent de la migration et de l'accumulation de l'or à certains endroits après un recuit.



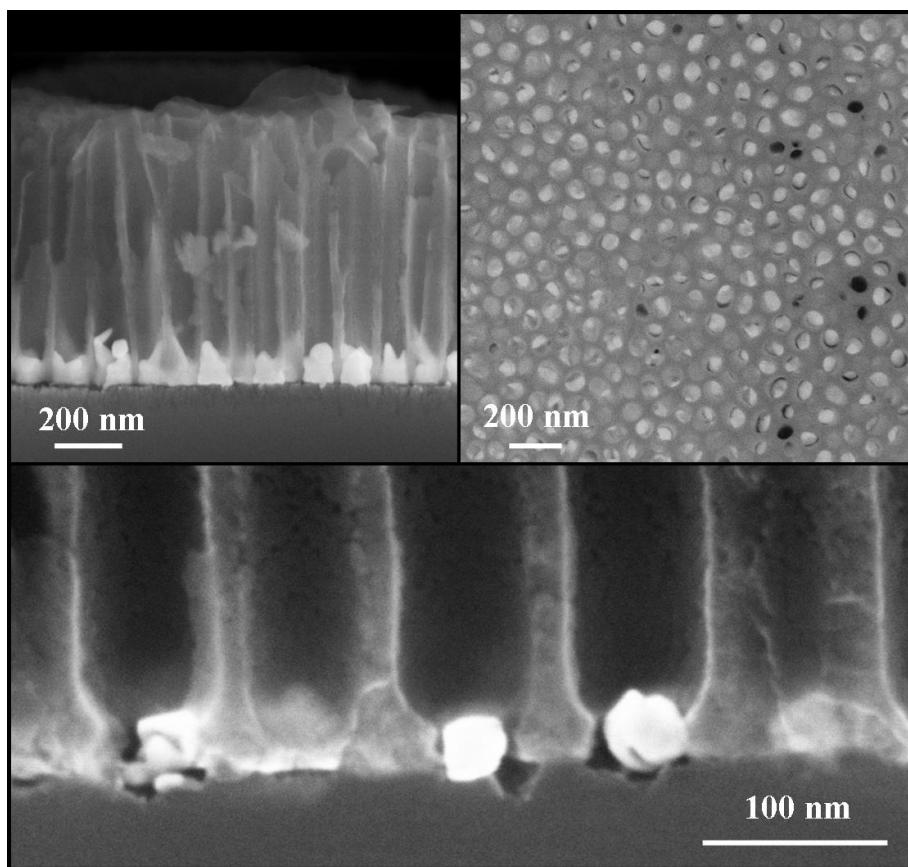
**Fig. 3.16:** La croissance de nanofils a eu lieu seulement à certains endroits, ce qui veut dire que l'or a migré pendant la montée en température nécessaire à la croissance.



**Fig. 3.17:** Images MEB de la surface de la couche d'alumine après un recuit. On constate que l'or qui était dessous a migré en grande quantité pour venir former ces sphères. La croissance ne peut donc pas être homogène dans ce cas, l'or se regroupant à certains endroits.

### 3.3.3 LE DÉPÔT D'OR PAR RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION DANS L'ALUMINE

Enfin, la dernière méthode que nous avons employée pour déposer de l'or au fond des pores de l'alumine est celle du dépôt par réaction d'oxydo-réduction. A notre connaissance, un seul autre groupe a déjà utilisé cette technique dans ces conditions [36, 37]. Cette méthode a donné de très bons résultats comme illustré sur la figure 3.18. La sélectivité du dépôt expliquée dans le paragraphe 3.2.3 montre en effet ici son intérêt : L'or ne se dépose que là où il y a du silicium, c'est-à-dire au fond des pores. On peut ajuster la quantité déposée comme c'était le cas lors des dépôts sur silicium massif. On constate ainsi qu'il est possible de remplir la quasi-totalité des pores. L'or ne s'est déposé qu'au fond des pores et il n'y en a aucune trace sur l'alumine. Et enfin, la réaction de dépôt a rongé légèrement la substrat de silicium (il faut oxyder et dissoudre une petite quantité de silicium pour permettre la réduction de l'or comme expliqué au paragraphe 3.2.3) mais l'or est bien en contact avec le silicium sans couche d'oxyde intermédiaire.



**Fig. 3.18:** Images MEB de la couche d'alumine après dépôt d'or par oxydo-réduction dans les pores. En haut, vues sur la tranche et de dessus, on constate que la quasi-totalité des pores est remplie. En bas, vue de détail, on peut voir que le substrat de silicium a été légèrement rongé par la réaction de dépôt.

Remarquons cependant que des conditions de dépôts identiques ne donneront pas les mêmes résultats dans le cas de couches d'aluminos relativement épaisses (au delà d'un micron environ). Ceci a été constaté expérimentalement et est probablement dû à la plus grande difficulté qu'ont les espèces en solution à être renouvelées au fond des pores présentant un très grand facteur de forme. Par exemple, pour une même solution d'or, nous avons constaté qu'on obtenait la même quantité d'or au fond de pores de 3  $\mu\text{m}$  de profondeur en 15 minutes qu'au fond de pores de 600 nm de profondeur en 2 mi-

nutes. L'effet est donc bien visible. Notons aussi que, la solution d'or utilisée pour le dépôt contenant du HF, nous désoxydons par la même occasion le fond des pores, le silicium ayant en effet pu être oxydé lors de la formation de l'alumine en milieu acide. De plus, le traitement thermique détaillé au paragraphe 2.3.5 permet à cette dernière de résister suffisamment au HF pour ne pas être endommagée par ce dépôt, dans la limite où il n'est pas trop long (nous n'avons pas testé mais il est probable que plusieurs heures d'exposition au HF finiraient par dissoudre l'alumine).

Le seul bémol de cette méthode est la consommation d'une toute petite quantité de silicium en surface du substrat (figure 3.18). Cela peut alors former des passages sous les parois des pores de l'alumine. Le premier problème qui va alors se poser est l'adhérence de la couche d'alumine sur le substrat : On risque de faire une sorte de "lift-off" et de décoller l'alumine. Le deuxième problème est que l'or, une fois chauffé lors de la croissance va pouvoir facilement passer d'un pore à l'autre passant sous les parois et ainsi on peut craindre de ne pas obtenir un fil par pore. Pour l'adhérence, nous n'avons pas constaté de problèmes en utilisant cette méthode, probablement parce que nous ne déposions pas beaucoup d'or (de l'ordre de 10 nm au fond de chaque pore) et la quantité de silicium consommé par la réaction d'oxydo-réduction est donc trop faible pour décoller vraiment l'alumine. L'aspect migration de l'or sous les parois de l'alumine pendant la croissance sera quant-à lui discuté au chapitre 4

### 3.4 Conclusion sur les catalyseurs

Au terme de différents essais, nous avons donc développé un procédé satisfaisant de dépôt d'or au fond des pores de l'alumine nanoporeuse. Par satisfaisant, nous entendons qu'il y a une quantité maîtrisée et suffisante d'or au fond de chaque pore, que l'interface or/silicium est propre et surtout non oxydée, et que l'alumine n'a pas été endommagée pendant le dépôt.

D'autre part, nous avons aussi pu étudier quelques méthodes intéressantes de dépôt de nanoparticules d'or sur substrat de silicium massif. Par exemple, en faisant un dépôt de colloïdes de diamètre contrôlé par la méthode de l'électro-migration, nous avons l'avantage de maîtriser le diamètre des catalyseurs, ce qui permet d'espérer contrôler le diamètre des nanofils qui vont croître. La simplicité et le faible coût de cette méthode en font certainement une très bonne alternative aux méthodes de lithographie optique ou électronique que l'on pourrait aussi envisager.

# Chapitre 4

## La croissance



**D**eux approches principales sont envisageables pour fabriquer des nanofils : l'approche gravure et l'approche croissance.

### 4.1 La fabrication de nanofils par gravure

**L**a première approche, dite "top-down", consiste à réduire la taille d'un "gros" objet. Elle met en jeu principalement les procédés usuels de la micro-électronique et s'appuie donc sur la capacité à toujours améliorer la finesse de gravure. Pour diminuer la taille des objets, il suffit d'adapter les procédés connus pour gagner en finesse de gravure. Pour cette raison, c'est la voie utilisée en micro-électronique. Un changement radical des méthodes d'élaboration dans ce domaine conduirait en effet à des coûts énormes pour changer toutes les usines de production.

Dans notre cas cependant, nous avons privilégié la méthode croissance. Nous allons donc dans ce chapitre, présenter cette méthode avant de nous intéresser à la croissance et à certaines caractéristiques de nanofils sur des substrats de silicium massifs puis dans les pores de l'alumine. Nous terminerons par une alternative originale dans l'utilisation de l'alumine pour réaliser des nanofils puis une conclusion.

### 4.2 L'approche "croissance"

**L**a seconde approche, dite "bottom-up", consiste au contraire à faire croître les objets à la taille désirée. Elle se base souvent sur des propriétés d'auto-organisation plutôt que d'utiliser des étapes de lithographie parfois longues et couteuses. L'industrie de la micro-électronique pourrait être séduite par cette méthode dans un avenir relativement proche pour améliorer les performances de ses dispositifs par exemple grâce à de nouvelles architectures. Pour la séduire, il faudrait cependant que cette méthode permette une avancée majeure étant donné les dépenses en nouveau matériel qu'elle entraînerait pour être introduite dans les usines de production. De plus, cette méthode ne permet pas facilement

de réaliser toutes sortes de formes de nano-objets, contrairement à la lithographie "standard". En revanche, pour les usages expérimentaux et les laboratoires, elle présente aussi l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre et de coûter beaucoup moins cher.

#### 4.2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE CROISSANCE

**La croissance de nanofils** consiste à déposer un matériau localement et sur une grande épaisseur. Voyons donc tout d'abord les différentes possibilités de dépôts qui s'offrent à nous.

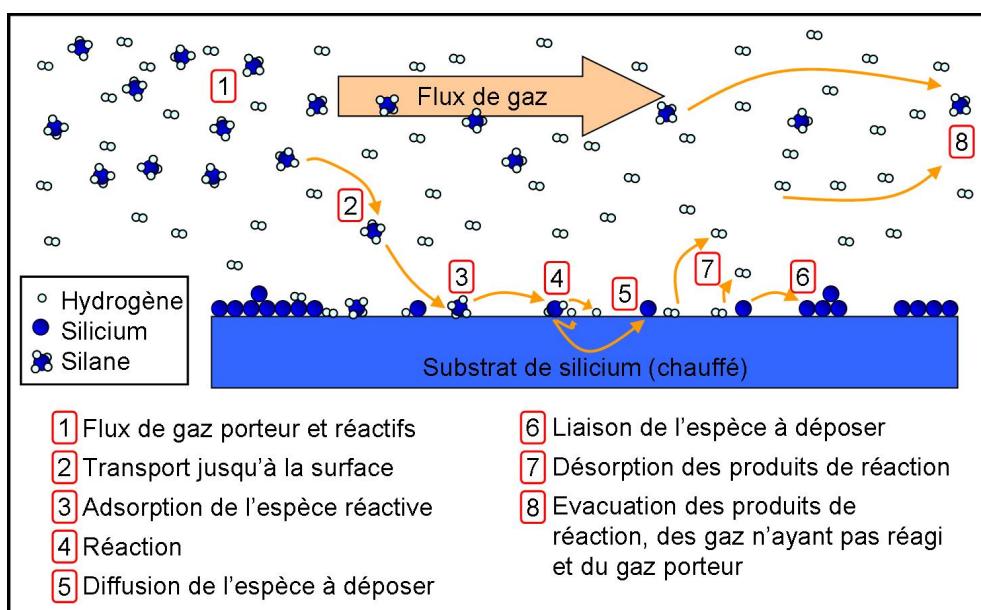
Il y a premièrement les dépôts qualifiés de "physiques", où l'on dépose un matériau en le mettant physiquement en contact avec la surface sur laquelle on veut le déposer. On peut citer ainsi les dépôts par évaporation ou pulvérisation, dans lesquels une charge fournit le matériau à déposer.

Deuxièmement, on peut parler de dépôts "physico-chimiques". Où l'on dépose le matériau sur la surface via une réaction chimique. On peut citer par exemple dans cette catégorie la CVD (Chemical Vapour Deposition) dans laquelle le matériau est sous forme de précurseur gazeux.

Enfin, les dépôts "chimiques", souvent en solution. Il existe par exemple des dépôts par électrochimie, ou oxydo-réduction. Dans ces cas là le dépôt s'effectue à partir d'une espèce chimique qui, après réaction sur la surface de l'échantillon, donne le matériau à déposer.

#### 4.2.2 LA CROISSANCE CVD

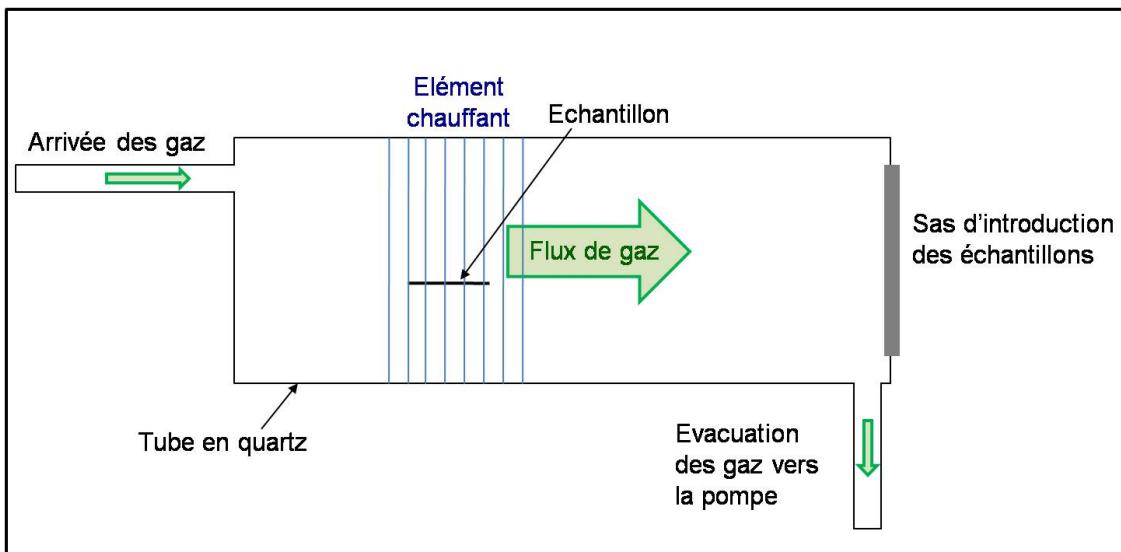
Nous utilisons un dépôt de type CVD où l'échantillon sur lequel doit être déposé le matériau (ici le silicium) est introduit dans une chambre dans laquelle circule un gaz porteur (pour nous du dihydrogène  $H_2$ ) ainsi qu'un précurseur gazeux. Le précurseur gazeux est un gaz contenant les espèces à déposer. Pour le silicium, on utilise habituellement du silane ( $SiH_4$ ) ou des chlorosilanes ( $H_3ClSi$ ,  $H_2Cl_2Si$ ,  $HCl_3Si$  ou  $SiCl_4$ ). La figure 4.1 présente le principe de fonctionnement du dépôt CVD de silicium à partir de silane. Un dépôt CVD a pour caractéristique de se faire sur toutes les surfaces en contact avec le gaz, sans privilégier une direction ou un côté de l'échantillon. Cette propriété s'appelle la conformité.



**Fig. 4.1:** Principe du dépôt CVD de silicium à partir de silane.

#### 4.2.3 LA CROISSANCE CVD CATALYSÉE : LA VLS

Afin de déposer notre matériau seulement à certains endroits, il faut se placer dans des conditions bien particulières. Dans un dépôt de type physique, la solution la plus courante consiste à masquer les zones où le dépôt n'est pas désiré. Cette approche est cependant plutôt dans les méthodes dites "top-down", classiques de la micro-électronique. Une autre solution consiste à introduire un catalyseur de la réaction utilisée en CVD. Le catalyseur facilitant la réaction, celle-ci a lieu de manière privilégiée là où il est présent, et pas ou peu ailleurs. On va ainsi augmenter la vitesse de dépôt aux endroits catalysés par rapport au reste de la surface de l'échantillon. Nous avons retenu cette approche, appelée VLS (pour Vapeur Liquide Solide, ce qui représente les trois états par lesquels passe le silicium pendant le processus). La figure 4.2 présente un schéma simplifié du réacteur utilisé pour les dépôts de type CVD.



**Fig. 4.2:** Schéma simplifié du réacteur utilisé pour les dépôts CVD.

Nous allons commencer par exposer les mécanismes de la CVD/VLS tels qu'ils sont le plus souvent décrits dans la littérature avant de nous intéresser aux points discutables, notamment dans le cas particulier d'une géométrie confinée.

#### Les différents catalyseurs

Beaucoup de métaux peuvent être utilisés pour déposer du silicium par VLS. Il suffit que la dissociation du silane  $SiH_4$  en silicium  $Si$  et hydrogène  $H_2$  soit catalysé sur la surface de ces métaux pour qu'ils conviennent.

*Le cas d'école : L'or*

L'or est le catalyseur le plus utilisé pour la croissance de nanofils de semi-conducteurs. Peut-être parce que c'était le métal utilisé à l'origine par Wagner et Ellis [60], sûrement aussi parce qu'il a toujours été une surface et un matériau modèle à cause de ses propriétés physico-chimiques vis-à-vis du silicium.

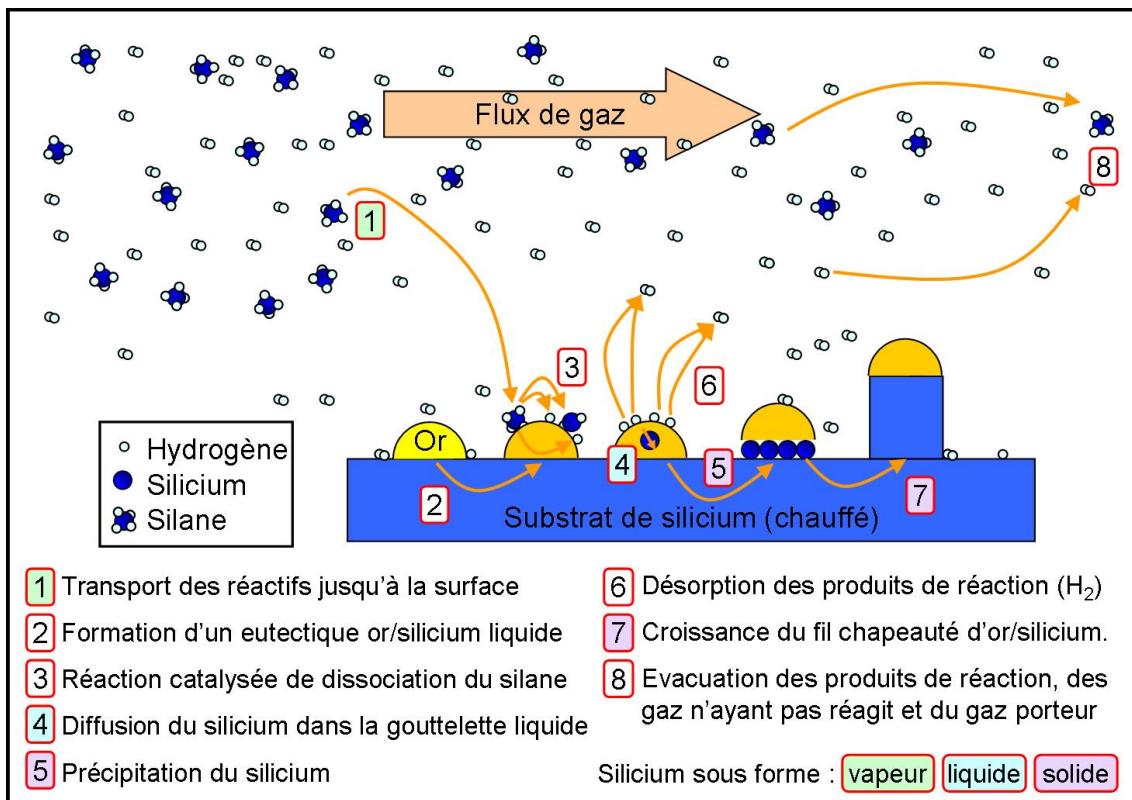
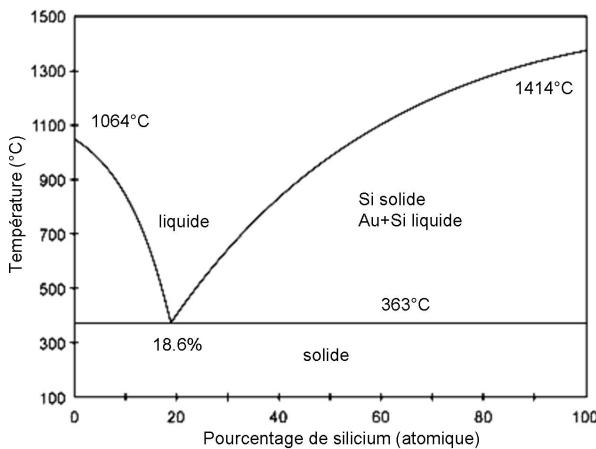


Fig. 4.3: Principe de la croissance VLS de nanofils de silicium catalysée par de l'or.

La figure 4.3 illustre le principe de dépôt de la méthode VLS pour le cas du silane, avec de l'or comme catalyseur. Le substrat est initialement couvert de petits amas d'or. Pendant la croissance, l'échantillon est chauffé. L'or forme alors un alliage liquide avec le silicium, présentant un eutectique à une température raisonnable (la température eutectique du mélange or-silicium est de 363 °C, figure 4.4). Les molécules gazeuses de silane, portées par le flux de gaz porteur ( $H_2$ ), sont déposées à la surface de l'échantillon, et en particulier en surface des gouttelettes de catalyseur. Celles-ci facilitent la réaction de dissociation du silane à leur surface. Cette réaction aura donc lieu beaucoup plus vite pour les molécules de silane en surface des gouttelettes de catalyseur que pour celles posées sur la surface de l'échantillon. Le silicium issu de cette réaction est incorporé à la gouttelette liquide et diffuse à l'intérieur alors que les atomes d'hydrogène sont désorbés sous forme de dihydrogène. Le taux en silicium de l'alliage liquide formant les gouttelettes augmente donc jusqu'à atteindre la ligne de solidus sur la diagramme binaire. Le silicium en excès précipite alors, et ce préférentiellement sur le cristal de silicium sous-jacent déjà existant.

Les catalyseurs jouent donc un rôle capital dans la croissance, en abaissant l'énergie d'activation du dépôt de silicium aux endroits où il est catalysé. Cela permet la sélectivité du dépôt et la croissance des fils.

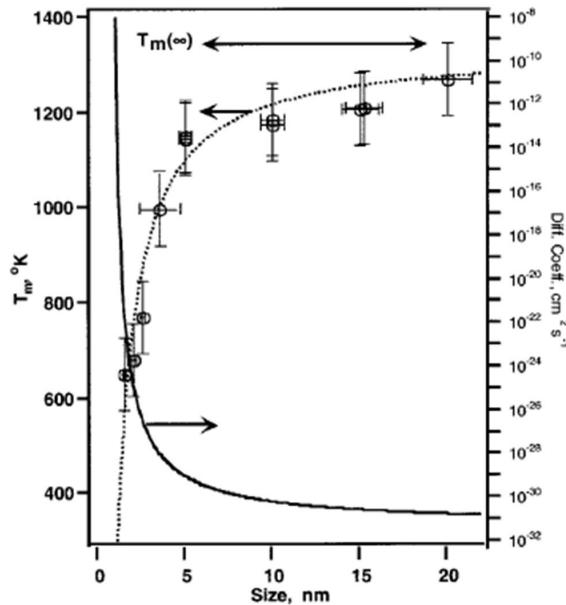
Plus la température est élevée au-dessus de l'eutectique et plus il faudra du silicium pour saturer la gouttelette donc plus il faudra du silicium avant que celui-ci ne commence à précipiter sous la gouttelette. A l'inverse, dans le cas où l'on se place juste au-dessus de la température eutectique, on doit avoir une quantité relativement faible de silicium dans la gouttelette. Ces considérations sont intéressantes si l'on s'intéresse au contrôle précis des arrêts de croissance. En effet, lors de l'arrêt, l'arrivée de silane dans la chambre est coupée. Cependant, le silicium présent dans la gouttelette finit



**Fig. 4.4:** Diagramme binaire de l'alliage or-silicium.

de précipiter au fond alors que celle-ci refroidit, ce qui introduit une latence dans l'arrêt de croissance qui peut être gênante.

D'autre part la température de fusion devrait chuter pour des gouttelettes de tailles suffisamment petites. Ainsi, on peut s'attendre à avoir des températures eutectiques inférieures à 363°C pour les plus petites gouttelettes. Typiquement et même si notre cas n'est pas exactement le même, le rayon à partir duquel ces effets commencent à être visibles pour des nano particules d'or pur encapsulées dans de la silice ( $SiO_2$ ) semble être de l'ordre de 5 à 10 nm comme illustré sur la figure 4.5 issue de l'article [64].



**Fig. 4.5:** Évolution de la température de fusion de nano particules d'or encapsulées dans de la silice ( $SiO_2$ ) en fonction de leur diamètre. La double-flèche  $T_m(\infty)$  représente la température de fusion de l'or massif. La ligne pointillée est issue d'un modèle et la ligne continue représente le coefficient de diffusion qui est supposé suivre une loi d'Arrhénius (image issue de l'article [64]).

Pour comprendre cet effet de manière simple, considérons que les liaisons entre les atomes sont les principales sources de cohésion du solide. Dans le cas d'une nanoparticule, le rapport surface/volume étant beaucoup plus grand que pour un matériau massif, il y a une plus grande proportion d'atomes avec des liaisons pendantes en surface. L'énergie nécessaire à la fusion est réduite et la température

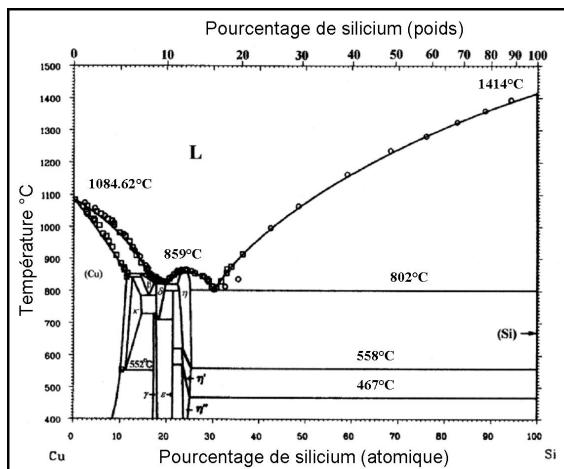
de fusion diminue. Ce phénomène est observable pour la croissance de nanofils dans [65], où les auteurs mettent en évidence la croissance de nanofils de germanium à des températures inférieures à la température eutectique de l'alliage or–germanium. Dans notre cas, nous supposerons ces effets négligeables, sauf pour les quelques cas de particules dont le diamètre est inférieur à 10 nm.

Un autre aspect à retenir à propos de l'or est son "bannissement" des salles de fabrication de la micro-électronique. En effet, il a une très grande facilité à diffuser dans le silicium et apporte donc de très grands risques de contamination des dispositifs et des machines. Il faut donc garder à l'esprit qu'on ne pourra à priori pas adapter directement des méthodes de fabrication utilisant de l'or à des applications de micro-électronique, à moins de remplacer l'or par un autre catalyseur.

### *Le cuivre*

Le cuivre est une alternative intéressante à l'utilisation de l'or pour la croissance. Sa compatibilité micro-électronique est moins mauvaise que celle de l'or même si certains problèmes persistent. En effet, jusqu'à il y a quelques années, le cuivre aussi était "banni" des salles blanches de production de composants micro-électroniques. Il a cependant été intégré dans les procédés pour sa très bonne conductivité électrique. Des contraintes comme la mise en place de barrières contre la diffusion sur les dispositifs et à l'utilisation de machines dédiées ont été mises en places. Ces problèmes résolus, le cuivre est maintenant présent dans certaines zones des chaînes de production.

Ainsi la croissance de nanofils de silicium catalysés par du cuivre est envisageable. Il y a évidemment de nombreux avantages à disposer de plusieurs catalyseurs possibles notamment pour les propriétés des nanofils résultants.



**Fig. 4.6:** Diagramme binaire de l'alliage cuivre–silicium (*issu de [66]*).

Dans le cas de la méthode VLS au sens strict, le métal forme un alliage liquide avec le silicium pendant la croissance. Cependant, certains métaux conduisent à une croissance de nanofils par VSS (Vapeur Solide Solide) pendant laquelle les gouttelettes du mélange silicium–métal sont sous forme solide. Le silicium venant de la réaction de dissociation du silane en surface peut, malgré tout, être incorporé dans la gouttelette et migrer jusqu'à la base de celle-ci. Ce genre de croissance a été observé par exemple dans la croissance de nanofils de silicium avec un catalyseur de *PtSi* [67]. La figure 4.6 présente le diagramme binaire de l'alliage cuivre–silicium (issu de [66]) avec une température eutectique

de 802 °C. Cette température est beaucoup plus élevée que celle de l'eutectique or-silicium (363 °C). Si l'on désire faire de la croissance en mode VLS et non pas VSS, il faudra donc se placer au-dessus de 802 °C. Ceci va entraîner un dépôt non-catalysé simultané. En effet, le dépôt de silicium à partir de silane par CVD sans catalyseur comme présenté sur la figure 4.1 se fait dans notre machine au-delà de 650 °C environ. L'alternative étant de se placer à une température inférieure à 650 °C et nous aurons alors une croissance VSS, c'est-à-dire avec un catalyseur sous forme solide.

#### *Autres exemples*

Beaucoup d'autres métaux sont utilisables en tant que catalyseurs pour la réaction de dissociation du silane. A titre d'exemple nous pouvons citer une très belle illustration donnée dans [68] où les auteurs montrent une croissance catalysée par de l'aluminium et choisissent le mode de croissance (VLS ou VSS) en changeant la température. Hormis l'aluminium, on peut citer par exemple le *PtSi* [67] qui permet une croissance VSS et aurait le mérite d'être compatible avec les procédés de la micro-électronique.

#### **Paramètres importants de la croissance**

De très nombreux paramètres entrent en jeu dans la croissance des nanofils par VLS. Ce mode de croissance n'étant pas encore compris dans les détails, l'influence exacte de chaque paramètre n'est pas toujours bien maîtrisée. Cependant, nous allons donner ici la plupart des paramètres les plus importants et expliquer leur influence générale. Nous essayerons d'en examiner quelques-uns plus en détails dans la partie 4.3.1.

##### *La température*

La température joue un rôle fondamental dans la croissance. C'est en effet la source de l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction de dissociation du silane en silicium et hydrogène à la surface de l'échantillon. Dans le cas où on se place à une température supérieure à la température eutectique, un dépôt à la fois catalysé et non-catalysé peut avoir lieu. Mais comme la vitesse de dépôt non-catalysé est très inférieure à celle du dépôt catalysé, la croissance se fera principalement sous les catalyseurs.

En début de croissance, une des phases importantes est la formation des gouttelettes liquides d'alliage or-silicium. Celles-ci peuvent être créées principalement de deux manières : soit le silicium du substrat diffuse et s'incorpore dans la gouttelette d'or sous l'effet de la température, jusqu'à ce que la teneur en silicium soit suffisante pour faire fondre la gouttelette. Soit le silane est déjà présent dans la chambre de dépôt et il fournit une partie du silicium qui va s'incorporer dans la gouttelette (l'autre partie venant du substrat comme dans le premier cas). Évidemment, pour utiliser le silicium du substrat, la température devra être plus élevée que si l'on désire utiliser le silicium venant du silane. Certaines croissances seront donc précédées d'un recuit à une température supérieure à celle de la croissance en elle-même et sous une atmosphère d'hydrogène ou d'argon, mais ne contenant pas de silane.

En fin de croissance, la température dans la chambre de dépôt diminue lentement (environ 100 °C en 25 mn, la diminution n'étant pas linéaire). Pendant cette descente en température, et pour une

température supérieure à 363 °C, la gouttelette reste sous forme de mélange liquide, diminuant simplement sa teneur en silicium le long de la ligne de liquidus sur le diagramme binaire (figure 4.4). Le silicium va donc continuer à précipiter, et la croissance va donc "virtuellement" se poursuivre, même si l'on prend garde à exclure le silane de l'atmosphère de la chambre. Enfin, lors de la solidification (pour une température inférieure à 363 °C), le mélange eutectique or-silicium va se séparer en deux phases distinctes.

Pendant toute la durée de la croissance, la température va fournir à l'or une mobilité dans et à la surface du silicium qui est connue pour être très importante [69, 70]. Cela risque de poser des problèmes si l'on veut éviter le déplacement des catalyseurs, ou, dans le cas où ils seraient proches les uns des autres, leur coalescence.

#### *La pression partielle de silane*

Un autre paramètre important pour le contrôle de la croissance est la pression partielle de silane. Évidemment, plus celle-ci est élevée, et plus la croissance sera rapide. On peut ainsi facilement moduler la vitesse de croissance à une température fixe donnée. Pour ajuster la pression partielle de silane on se place généralement avec un flux fixe de dihydrogène (3.7 L/mn) et on fait varier le flux de silane (entre 15 et 200 mL/mn environ).

Outre la vitesse de croissance, la pression partielle de silane peut influencer d'autres aspects de la croissance. Par exemple, si l'on dispose de catalyseurs de diamètres variés, pour une condition donnée de croissance, certains diamètres vont être favorisés alors que d'autres vont moins ou pas donner naissance à des nanofils. Ainsi, nous avons pu déterminer que pour favoriser les plus petits diamètres, il fallait se placer à des flux (ou pressions partielles) de silane plus élevés.

Enfin, il semblerait que la croissance est plus ou moins "stable" pour des flux de silane différents. En effet, dans certains cas nous avons pu observer des nanofils très réguliers alors que d'autres étaient très tortueux et la croissance semblait donc avoir été beaucoup plus chaotique.

#### *La durée de croissance*

Le paramètre essentiel pour contrôler la longueur des nanofils obtenus par croissance est bien évidemment la durée de ladite croissance. Plus celle-ci sera longue, plus les nanofils seront longs. En théorie, le catalyseur n'est pas consommé au cours de la croissance et donc celle-ci peut se prolonger sans limite de temps. En pratique, suivant les conditions, nous verrons en détails qu'il peut y avoir des pertes d'or (ou du métal catalyseur en général) le long des flancs du fil. Dans ce cas, le diamètre de la gouttelette de catalyseur diminue au cours du temps et la croissance est limitée. On peut ainsi observer des fils pointus.

#### *Les flux de gaz*

A priori, les flux de gaz jouent un rôle assez important dans la croissance. En effet, si les espèces ne sont pas renouvelées suffisamment rapidement, ce facteur peut alors limiter la vitesse de dépôt. Dans notre cas cependant, nous faisons très peu varier le flux du gaz porteur, puisque nous nous plaçons presque systématiquement à une pression donnée de 20 mbar et avec un flux de 3.7 L/mn de

dihydrogène.

La géométrie des écoulements de gaz autour des échantillons ainsi que l'homogénéité de la température peuvent également avoir de l'influence sur la croissance. Mais, là encore, les croissances ayant lieu toujours dans la même machine, il nous est impossible d'en modifier la géométrie et donc d'étudier ces effets expérimentalement.

D'une manière générale, nous verrons aussi par la suite que l'on peut introduire des gaz supplémentaires pendant la croissance (en plus du gaz porteur  $H_2$  et du précurseur  $SiH_4$ ). Par exemple, nous avons fait de nombreux essais pour essayer de comprendre les conséquences d'un ajout de  $HCl$  gazeux. De même, la très grande majorité des groupes cherchant à doper les nanofils réalisés par cette méthode qu'est la VLS utilisent des gaz supplémentaires pendant la croissance, comme le diborane  $B_2H_6$  ou la phosphine  $PH_3$ . Dans les deux cas, le dopant est ainsi incorporé dans le nanofils en cours de croissance. La machine utilisée pour les croissances permettait d'ajouter du  $HCl$  gazeux et éventuellement du TMA (Triméthylaluminium  $Al_2(CH_3)_6$ ) au mélange gazeux de base. Le TMA permet un éventuel dopage du silicium avec de l'aluminium pendant la croissance mais ne sera pas exposé en détails, ayant été peu utilisé (pour des informations plus complètes, voir [71]). En revanche, nous exposerons les effets du  $HCl$  dans la suite.

#### 4.2.4 DE L'IMPORTANCE DE LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

En plus des paramètres précédents, les propriétés des nanofils réalisés par VLS vont dépendre grandement de la préparation des échantillons avant la croissance proprement dite. En ce qui concerne les nanofils épitaxiés (et comme nous l'avons déjà exposé dans le chapitre 3), la qualité de l'interface entre le catalyseur et le substrat de silicium sous-jacent peut s'avérer cruciale. En effet, les tout premiers stades de la croissance sont déterminants pour la qualité des nanofils à venir.

La plupart des groupes travaillant sur la croissance de nanofils de silicium par VLS sont d'accord pour dire que la direction naturelle de croissance est la direction [111] du silicium dans le cas de fils supérieurs à un diamètre de l'ordre de 10 à 20 nm [60, 72, 73, 74]. Le dépôt se faisant à priori en épitaxie sur le substrat de silicium, les nanofils vont prendre une direction dépendant de l'orientation de la surface du substrat. En particulier, si le substrat est orienté selon la direction [111], les nanofils vont croître en épitaxie perpendiculairement à la surface. Les nanofils plus petits en diamètre semblent avoir une direction naturelle différente : [110] ou [112] [75]. Dans tous les cas, la qualité de la surface initiale est très importante.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la croissance de nanofils sur substrat massif, puis à la croissance dans les pores de l'alumine. Nous présenterons différents aspects de la croissance et certaines propriétés des nanofils obtenus dans chacun des deux cas.

## 4.3 Nanofils sur silicium massif

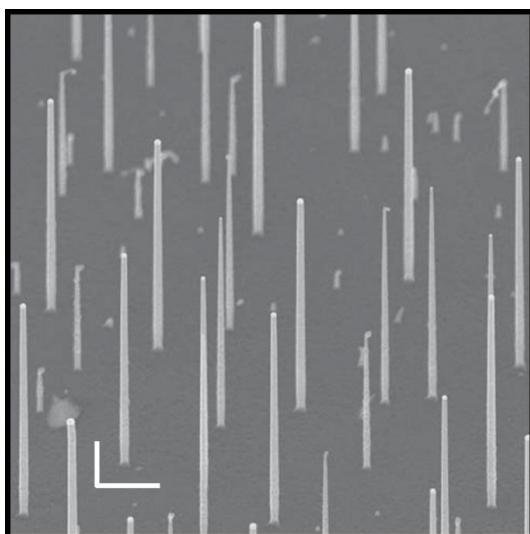
**N**ous allons commencer par nous intéresser à la croissance des nanofils de silicium sur un substrat de silicium massif, hors de l'alumine nanoporeuse. En effet, comme rapidement exposé précédemment, de nombreux paramètres entrent en jeu lors de la croissance et influent sur toutes les propriétés des nanofils résultants.

Commençons par la compréhension de la croissance et les modèles proposés dans la littérature, puis nous les comparerons aux tendances que nous avons décelées lors de nombreuses expériences. Nous étudierons ensuite plus précisément des propriétés de nanofils que nous avons élaborés.

### 4.3.1 MODÈLES DE CROISSANCE ET COMPARAISONS AVEC LES NANOFILS OBTENUS

Il est important de noter que la croissance par le mode VLS, même si elle a été mise en évidence relativement tôt (Wagner et Ellis [60] en 1964), n'est pas encore complètement comprise. Néanmoins, étant donné que de plus en plus de groupes l'emploient, des explications ou des tentatives d'explications sont proposées.

D'une manière générale, le but de la plupart des groupes qui travaillent dans ce domaine d'activité est de pouvoir synthétiser des nanofils en contrôlant parfaitement leur diamètre, leur direction de croissance, et leurs propriétés structurales (un exemple issu de [76] de croissance bien maîtrisée est donné figure 4.7). Pour cela, il semble très important de comprendre au mieux le phénomène de la croissance.



**Fig. 4.7:** Exemple de photo MEB de nanofils de silicium dont la croissance catalysée par de l'or a été bien maîtrisée, issue de [76]. Les barres d'échelle font 1  $\mu\text{m}$ .

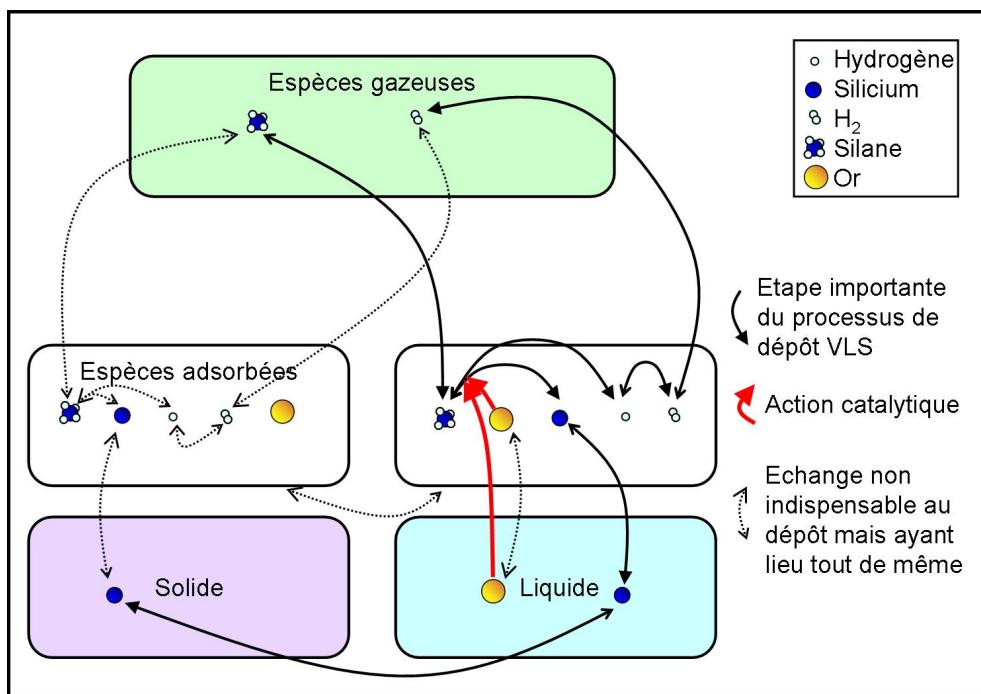
### Les explications avancées dans la littérature

Il s'agit donc de comprendre au mieux le passage du silicium de l'état silane  $\text{SiH}_4$  jusqu'à l'état solide cristallin formant le nanofil. Pour comprendre et modéliser ce processus de croissance, nous pouvons envisager d'utiliser une approche thermodynamique. Toutefois, il est évident que plus les dimensions des nanofils seront réduites, et plus cette approche risque de se révéler inapte à décrire la

réalité. Pour les fils de très petit diamètre (la limite restant à déterminer, mais étant de l'ordre de quelques nanomètres) il faudrait plutôt envisager une approche atomistique.

Commençons par une approche thermodynamique. Les premiers à avoir étudié le phénomène avec une approche plutôt expérimentale sont Wagner et Ellis. Ils ont principalement insisté sur l'effet catalytique des gouttelettes liquides d'or-silicium (ou d'une manière générale de l'alliage métal-silicium). Selon leur interprétation, les interfaces gaz-liquide et liquide-solide sont plus favorables qu'une interface gaz-solide à l'adsorption réactive et la nucléation. En particulier, ils expliquent que la gouttelette liquide attire les espèces gazeuses réactives (le silane pour nous).

Une explication plus complète a été donnée par Givargisov en 1975 [77]. Cet auteur fait une approche thermodynamique et montre plusieurs choses. Premièrement, il observe une augmentation de la vitesse de croissance avec le diamètre des fils, et en particulier l'existence d'un diamètre critique en-deçà duquel la croissance n'aura pas lieu pour des paramètres de croissance donnés. Il montre ainsi une diminution de ce diamètre critique lorsque l'on augmente la pression partielle de silane (il utilise plutôt du tétra-chlorosilane  $SiCl_4$ ). Nous avons trouvé la même tendance (avec du silane  $SiH_4$ ) puisque pour obtenir de belles croissances de fils de petits diamètres, nous avons dû choisir de fortes pressions partielles de silane. Selon l'explication avancée pour ce phénomène, la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase solide du silicium est plus faible si le diamètre du fil est plus petit, à cause de l'effet de Gibbs-Thomson pour lequel la pression de vapeur saturante augmente lorsque le rayon d'une gouttelette diminue. Ainsi, la vitesse de croissance est plus faible pour les petits fils. L'auteur trouve aussi une dépendance de type loi d'Arrhénius de la vitesse avec la température. Il tente ensuite de déterminer l'étape limitante du processus, étape déterminant l'énergie d'activation.



**Fig. 4.8:** Schéma des différentes espèces entrant en jeu dans une croissance VLS "simple" de silicium catalysée par de l'or. Nous avons volontairement négligé les atomes d'or présents dans le cristal solide de silicium.

Il convient ici de bien comprendre les étapes potentiellement limitantes dans la croissance VLS comme le montre la figure 4.8. Premièrement, la source de silane (ou de l'espèce réactive de manière

générale) doit être suffisante pour alimenter le dépôt. Ensuite, le transport des espèces gazeuses réactives depuis l'atmosphère de la chambre de CVD jusqu'à la surface des échantillons et, en particulier, la surface des gouttelettes de catalyseur (un alliage d'or-silicium) peut ne pas se faire suffisamment vite. L'adsorption des molécules de silane sur la surface, puis leur réaction de dissociation peut aussi limiter la vitesse de croissance. Enfin, l'incorporation des atomes de silane dans la gouttelette de catalyseur, puis leur diffusion jusqu'à l'interface liquide-solide, enfin leur précipitation sur le cristal de silicium sous-jacent sont les dernières étapes du processus. Ainsi, le silicium passe par un grand nombre d'étapes pendant le processus. De plus, les atomes d'hydrogène issus de la dissociation du silane devront pouvoir se recombiner en molécules  $H_2$  et se désorber de la surface de la gouttelette pour rejoindre le flux de gaz sous peine de saturer la surface du catalyseur.

Or, pendant la croissance "standard" (c'est-à-dire si le catalyseur n'est pas consommé au fur et à mesure, si le fil pousse de manière stable et en particulier à vitesse constante), nous sommes en régime stationnaire. Dans ce cas, le flux de silicium depuis la source jusqu'au cristal est constant et il n'y a pas d'accumulation des espèces entre deux étapes. Cela suppose aussi que tous les paramètres physiques (concentration en silicium et or de la gouttelette, potentiels chimiques des espèces dans les différents milieux, etc...) restent constants. Il en résulte que l'étape limitante ne peut pas être postérieure à la dissociation de silane en silicium et hydrogène à la surface du catalyseur car si tel était le cas, on aurait une accumulation de silicium et/ou de silane en surface du catalyseur, ce qui provoquerait une encapsulation de la gouttelette et un arrêt de la croissance (c'est d'ailleurs une des causes possibles des arrêts de croissance que nous détaillerons dans la suite). Cet argument suppose que le silane, et surtout le silicium adsorbés sur la gouttelette d'or, ne peuvent pas (ou très peu) se désorber facilement. Ainsi, on suppose que le mécanisme de dépôt des espèces réactives sur la surface n'est pas réversible et l'étape limitante est alors la réaction de dissociation du silane.

Cependant, si l'on ne fait pas cette hypothèse, l'étape limitante peut alors être l'étape de nucléation ou cristallisation à l'interface liquide-solide. En effet, l'étape de diffusion du silicium à travers la gouttelette liquide de catalyseur ne peut pas être considérée comme limitante puisque les fils de plus gros diamètres ne poussent pas moins vite que ceux de plus petits diamètres (ils poussent plus vite ou à la même vitesse, suivant les cas), or la taille des gouttelettes étant plus importante, la distance à parcourir serait plus grande et la vitesse de croissance s'en trouverait ralentie si c'était la diffusion qui limitait le phénomène. De plus, la vitesse de diffusion du silicium dans un métal (ou du silicium) liquide est connue pour être très importante. La vitesse de diffusion du silicium dans un alliage liquide or-silicium n'est pas disponible mais est probablement du même ordre de grandeur.

Givargisov dans son article [77] semble indiquer que l'étape de nucléation est prépondérante dans le processus. En revanche, selon des études plus récentes [38, 78, 79], l'étape de dépôt-réaction du silane sur la surface de la gouttelette liquide est plus probablement le phénomène limitant dans le processus de croissance. Le principal argument avancé étant la non réversibilité du dépôt réactif du silane qui entraînerait une accumulation de silicium à l'interface liquide-gaz à forts flux de silane, phénomène n'étant pas observé. Cependant, l'étude de Givargizov [77] était faite avec du tétra-chlorosilane  $SiCl_4$  et les autres études ont été faites avec du silane  $SiH_4$  ou du disilane  $Si_2H_6$ . Il est donc tout à fait possible que le chlore ou un composé chloré ( $HCl$  par exemple) ait un effet non négligeable sur le processus.

Pour conclure cette discussion sur les aspects d'énergie d'activation, comparons les énergies d'activation mesurées par les différents groupes cités précédemment dans le tableau 4.1.

Groupe	Diamètre des fils	Procédé	Énergie d'activation mesurée
[77]	0.1–5 $\mu\text{m}$	$\text{SiCl}_4$ ; 900–1250 °C	200 kJ/mol
[72]	0.5–1.6 $\mu\text{m}$	$\text{SiH}_4$ ; 550–900 °C	49.8 kJ/mol
[38]	100–340 nm	$\text{SiH}_4$ ; 400–600 °C	91 kJ/mol
[79]	30–150 nm	$\text{Si}_2\text{H}_6$ ; 500–650 °C	51 kJ/mol
[78]	3–40 nm	$\text{SiH}_4$ ; 365–495 °C	230 kJ/mol

**Tab. 4.1:** Synthèse des différentes énergies d'activation mesurées pour le processus de croissance VLS par différents groupes.

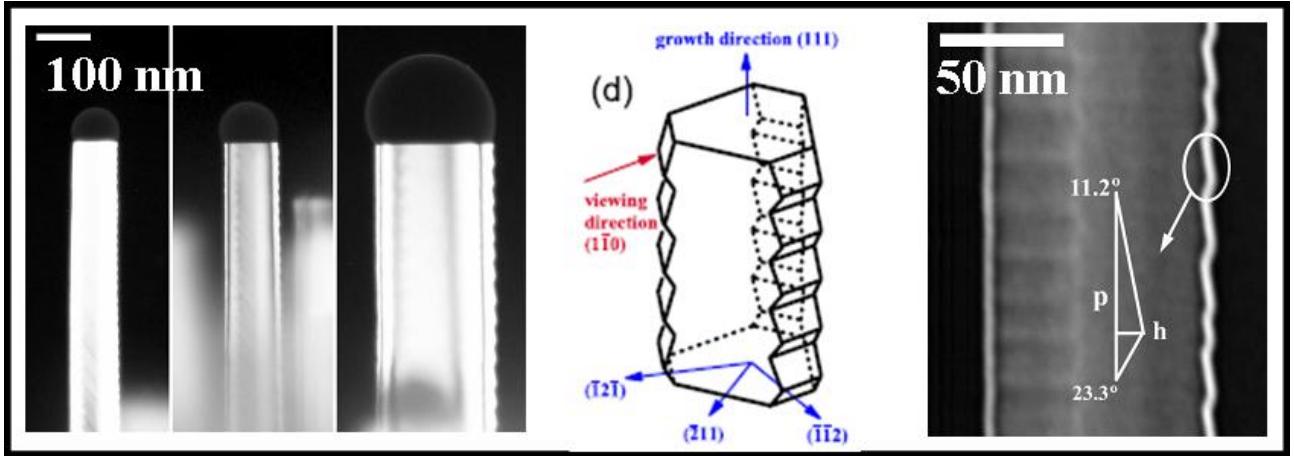
Les énergies mesurées sont très différentes les unes des autres. Ceci n'est pas très surprenant car les conditions expérimentales varient grandement, et donc le processus étudié est sûrement assez différent d'un groupe à l'autre. Dans leur article, Kikkawa *et al.* [78] attribuent cette énergie d'activation de manière générale à la réaction de dépôt-dissociation du précurseur gazeux sur la surface de la gouttelette et les écarts mesurées aux différences de diamètre pour des conditions expérimentales similaires.

Enfin, il est intéressant de remarquer, comme le note Givargisov [77], que l'effet bénéfique de la gouttelette de catalyseur a probablement lieu à l'interface liquide-gaz mais aussi à l'interface liquide-solide. Ainsi, les énergies d'activation des deux phénomènes (respectivement le dépôt-dissociation du précurseur gazeux et la nucléation/cristallisation du silicium) sont probablement réduites du fait de la présence de la phase liquide. Il montre ainsi que si l'on veut profiter de ces deux effets d'accélération, il faut se mettre dans des conditions où la diffusion entre les deux étapes se fera sans introduire de retard. Comme la diffusion dans la phase liquide n'est probablement pas limitante, les énergies d'activations mesurées doivent être le reflet d'un mélange des deux phénomènes et non-attribuables à une seule étape limitante suivant les conditions expérimentales.

Pour comprendre les phénomènes de croissance et leurs conséquences sur la forme des fils, on peut aussi s'intéresser à l'aspect géométrique du mouillage de la gouttelette liquide. En effet, le diamètre du fil est déterminé par le diamètre de la gouttelette, donc la forme générale du fil dépend de l'évolution de cette gouttelette.

Le paragraphe 4.3.2 donne nos résultats expérimentaux obtenus sur la structure des fils, et en particulier sur leur facettage. Mais commençons par les observations très intéressantes de Ross *et al.* [74] en MET (Microscopie Électronique en Transmission) à propos de la forme des flancs des fils. Leurs fils ressemblent au modèle décrit figure 4.9.

Les fils ont une section hexagonale et une face sur deux est finement facetée en dents-de-scie. Les auteurs attribuent cette morphologie à des oscillations périodiques de l'étalement de la gouttelette (gardant un volume constant) durant la croissance, l'angle de mouillage de celle-ci sur le haut du fil variant entre deux limites. Cette approche est très attrayante à priori puisque le diamètre du nanofil est déterminé aisément par le diamètre initial de la gouttelette de catalyseur mouillant le substrat (aux variations de l'angle de mouillage près).



**Fig. 4.9:** Modèle de la structure des flancs des nanofils d'après Ross *et al.* [74].

Plus récemment, Schmidt *et al.* [80] et Li *et al.* [81] ont proposé un modèle décrivant l'évolution du diamètre du fil en fonction de paramètres tels que le diamètre initial de la gouttelette ou le ratio  $\eta = P_{Si}/P_{Si}^{eq}$  où  $P_{Si}$  est la pression de vapeur à température ambiante pour la géométrie étudiée (une gouttelette) et  $P_{Si}^{eq}$  est la même quantité à l'équilibre pour une interface gaz–liquide plane. Cette approche a pour intérêt évident de ne pas faire intervenir le temps. On peut ainsi facilement tracer l'évolution du diamètre d'un fil en fonction de la hauteur par exemple. Les auteurs montrent, là encore, l'existence d'un rayon critique dépendant des conditions et en-deçà duquel le diamètre des fils se réduit rapidement à zéro. Ainsi, les fils de petits diamètres sont obtenus pour une forte pression de silicium ( $\eta$  grand). En effet, plus  $\eta$  est grand et plus le rayon critique initial est petit. Enfin, ce modèle ne tient absolument pas compte des facettages des flancs des fils et se base uniquement sur une forme de calotte sphérique parfaite pour la gouttelette, conduisant à une ligne d'interface solide–liquide–gaz circulaire. Les deux principales "forces" entrant en jeu dans le modèle étant la différence d'énergie libre de Gibbs causée par la croissance d'une tranche élémentaire de fil et les énergies de surface. Remarquons de ce fait que la tension de surface  $\sigma_{VS}$  du cristal de silicium utilisée dans ce modèle est uniforme sur tout le tour du fil, et ne tient pas compte des différentes orientations cristallographiques.

En ce qui concerne les directions cristallographiques cependant, comme dit précédemment, la direction préférentielle de croissance des fils est souvent la direction [111] pour les fils de diamètres relativement grand ( $> 20\text{--}30\text{ nm}$ ) et peut être différente (par exemple [110]) pour les plus petits fils [75]. A ce sujet, Wang *et al.* [82, 83] ont proposé un modèle thermodynamique de nucléation basé sur les énergies de surface des différentes faces cristallographiques où la direction préférentielle de nucléation est la direction [111] pour les gouttelettes de catalyseur de diamètre supérieur à 25 nm et la direction [110] pour les plus petits diamètres.

Cette approche géométrique du mouillage de la gouttelette mettant en jeu des tensions de surface est assez convaincante et semble donner des résultats cohérents avec d'autres études mais il semble pour l'instant que les efforts pour prendre en compte chacun des différents phénomènes restent trop isolés et il serait très bienvenu de tenter de les rassembler.

De manière générale, tous les modèles ou les tentatives d'explications proposés dans la littérature ont des approches classiques utilisant la thermodynamique. Tous ces modèles sont basés sur le fait que

la croissance d'une petite tranche de fil ou la nucléation d'un petit volume de silicium va engendrer le changement d'énergie libre suivant, décomposé en un terme de surface et un terme de volume :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_s + \Delta G_V \quad (4.1)$$

D'un côté, les énergies de surface vont changer selon une loi de la forme :

$$\Delta G_s = \sigma_{SV} \times S \quad (4.2)$$

Où  $\sigma_{SV}$  représente la tension de surface solide–gaz et  $S$  est la surface de cristal créée en contact avec le gaz (par exemple si on considère la croissance d'une petite tranche de fil, ça sera la surface extérieure du cylindre ainsi créé). Cette quantité est donc proportionnelle au rayon du nanofil,  $r$ . Les autres interfaces ne sont pas modifiées par la croissance d'une petite "tranche" de nanofil.

De l'autre côté, la différence d'énergie libre du silicium entre les deux états (liquide et solide) :

$$\Delta G_V = \Delta g_V \times V \quad (4.3)$$

Où  $\Delta g_V$  est la différence d'énergie libre de Gibbs par unité de volume, de la forme :

$$\Delta g_V = \frac{-RT}{V_m} \ln\left(\frac{C_{Si}}{C_{Si}^{eq}}\right) \quad (4.4)$$

( $R$  étant la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $V_m$  le volume molaire du cristal de silicium créé,  $C_{Si}$  et  $C_{Si}^{eq}$  la concentration du silicium respectivement dans la gouttelette et sur la ligne d'équilibre liquide–solide du diagramme Or–Silicium).  $V$  est le volume de cristal créé, proportionnel à  $r^2$ .

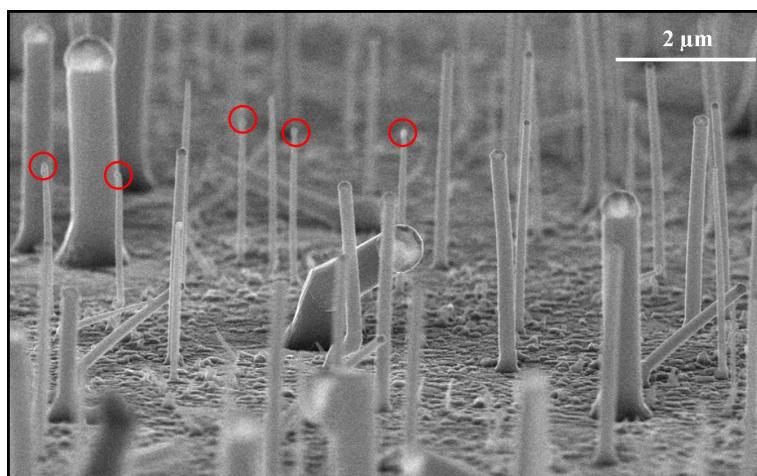
On voit donc très bien que pour les faibles rayons  $r$ , le terme de surface  $\Delta G_s$  va être prépondérant et la croissance ne sera pas favorable, alors que pour les plus grands rayons  $r$ , le terme de surface sera moins important. D'autre part, en augmentant la pression partielle de silane, on va augmenter  $C_{Si}/C_{Si}^{eq}$  car augmenter la pression partielle de silane va augmenter  $C_{Si}$  la concentration en silicium dans la gouttelette. C'est donc pourquoi il convient de se placer à forte pression partielle de silane pour favoriser la croissance des fils de petits diamètres.

En conclusion sur l'approche thermodynamique, il est clair que le processus de la méthode VLS semble thermiquement activé et le dépôt–dissociation du précurseur gazeux sur la surface de la gouttelette liquide contribue probablement à limiter la croissance. Dans certaines conditions expérimentales, la cristallisation du silicium à l'interface liquide–solide est peut-être limitante aussi. Le diamètre des gouttelettes, et donc des nanofils, joue un rôle important dans le processus et il est clair qu'il est plus "difficile" de faire croître des plus petits fils. Il faudra alors choisir scrupuleusement les conditions expérimentales pour obtenir des dépôts satisfaisants. Un paramètre crucial est ainsi le diamètre critique en-deçà duquel la croissance n'a plus lieu pour des conditions expérimentales données (voir [84, 85] à ce sujet).

## Nos résultats sous l'angle des différentes explications possibles

Afin de préciser notre sentiment vis-à-vis de ces différentes tendances, nous allons commencer par exposer de manière générale les nanofils que nous avons obtenus sur silicium massif. Nous donnerons plus de détails sur les propriétés structurales dans le paragraphe suivant (4.3.2).

La figure 4.10 présente des photos MEB d'un exemple d'échantillons que nous avons obtenu par croissance à partir d'une couche d'or évaporée sur le substrat orienté [111]. La croissance a été effectuée à 650 °C pendant 15 mn et a été précédée d'un recuit sous hydrogène à 800 °C de 10 mn pour faire démolir l'or et former les gouttelettes de catalyseur. Notons premièrement que les fils poussent en majorité dans la direction [111] perpendiculaire à la surface du substrat. Quelques coudes sont observables sur certains fils qui continuent alors leur croissance dans une autre direction ⟨111⟩ du cristal. L'origine de ces coudes n'est pas précisément comprise mais ils pourraient être dûs à de petites perturbations durant la croissance. Enfin, les cercles rouges mettent en évidence des extrémités de fils pour lesquels la croissance a été interrompue prématûrément par perte ou encapsulation du catalyseur.



**Fig. 4.10:** Image MEB inclinée (10°) d'un échantillon après croissance. Les extrémités de fils cerclées de rouge révèlent un arrêt prématuré de la croissance par perte ou encapsulation du catalyseur.

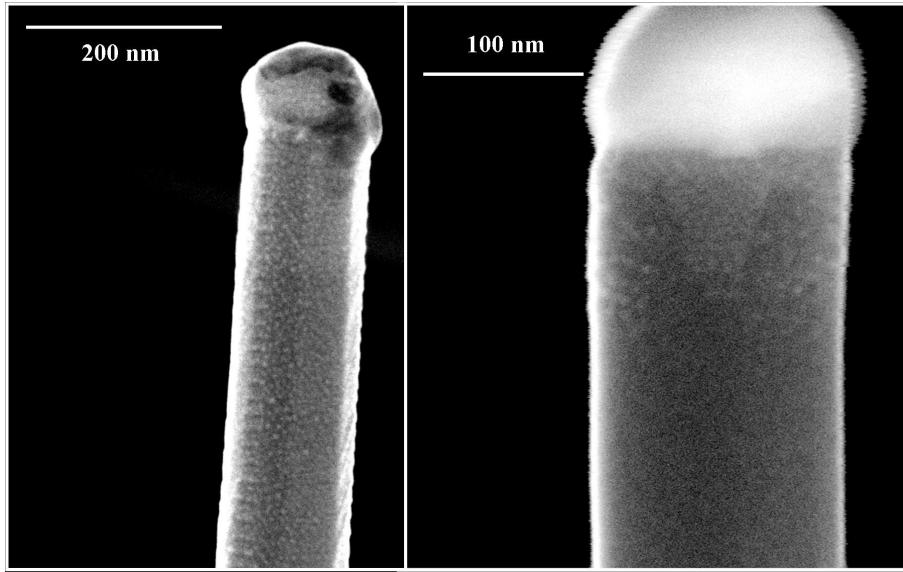
En ce qui concerne la croissance générale donc, il apparaît deux problèmes principaux. La direction de croissance peut changer brusquement, créant un coude et généralement reprenant une autre direction ⟨111⟩. Le catalyseur peut alors ne pas rester stable, c'est-à-dire qu'il est encapsulé ou qu'il s'échappe peu à peu ou brusquement. D'autre part, les diamètres des fils (déterminés par les diamètres des gouttelettes initiales) sont assez dispersés lorsqu'on utilise le démolage d'une couche d'or comme ici. De même, la position des fils sur la surface n'est pas maîtrisée.

### *Les "accidents" de croissance*

Commençons par nous intéresser aux différents phénomènes sources de problèmes lors de la croissance.

Premièrement, au cours de la croissance, la gouttelette du catalyseur a parfois tendance à diminuer en volume en perdant des nano-gouttelettes sur les flancs du fil. Le phénomène est connu et discuté dans la littérature [76, 86, 87]. Cependant, dans nos expériences, il est intéressant d'observer l'influence de l'injection d' $HCl$  gazeux dans le mélange initial ( $SiH_4$  et  $H_2$ ) sur cette migration en surface du silicium

des gouttelettes de l'alliage or-silicium. En effet, lorsqu'on ajoute du  $HCl$  pendant la croissance, et en gardant les autres paramètres fixés, les fils obtenus sont plus réguliers, les diamètres minima atteints sont plus petits, les flancs des fils paraissent plus lisses et on n'observe pas de nano-gouttelettes sur les flancs des fils. Sur la figure 4.11 on peut voir cette différence : Le fil est couvert de nanogouttelettes à gauche alors qu'il n'y en a pas sur les flancs à droite (seulement vers le sommet). Cette présence d'or uniquement tout près du haut du fil dans le cas avec  $HCl$  s'explique en considérant que la croissance ne s'arrête pas brusquement et que lorsque la température commence à redescendre, alors qu'il n'y a déjà plus de  $HCl$  dans la chambre, une petite quantité d'or peut migrer aux alentours du catalyseur, comme c'est le cas tout le long du fil pendant toute la croissance sans  $HCl$ .



**Fig. 4.11:** Images MEB montrant des nanofils résultants d'une croissance sans  $HCl$  (à gauche) et avec  $HCl$  (à droite). Les nano-gouttelettes d'or provenant du catalyseur couvrent tout le fil à gauche alors qu'il n'y en a que juste tout proche du haut du fil à droite.

Le  $HCl$  ayant un effet gravant sur le silicium, surtout en présence d'or [88], cela pourrait expliquer la diminution des diamètres ou le lissage des surfaces des flancs. Cependant, la forme des fils obtenus dans une telle hypothèse serait celle de cônes, avec une base fine et un sommet large, comme Latu-Romain *et al.* [89] ont pu en obtenir. Ce n'est pas du tout le cas et les fils sont plutôt très réguliers en diamètre, avec des rapports de forme pouvant aller jusqu'à 100, voire plus (diamètre de l'ordre de 50 nm et longueur de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ). De plus, lorsqu'on effectue ce genre de croissance à partir de colloïdes calibrés en diamètre, on obtient des croissances avec des petits diamètres, pour lesquels on n'en avait pas sans  $HCl$ . Il semblerait donc que celui-ci abaisse le rayon critique en-deçà duquel la croissance n'a pas lieu. En supposant que le problème empêchant la croissance vient des catalyseurs trop petits se dispersant en migrant à la surface du silicium (probablement au profit des plus gros d'ailleurs, comme illustré dans [76]), l'influence du  $HCl$  pourrait s'expliquer en considérant qu'il limite ou annule la migration de l'or en surface du silicium. Ce phénomène pourrait fort probablement avoir lieu par une chlorination de la surface par exemple [90], changeant ses propriétés et donc la facilité qu'aura l'or à migrer dessus.

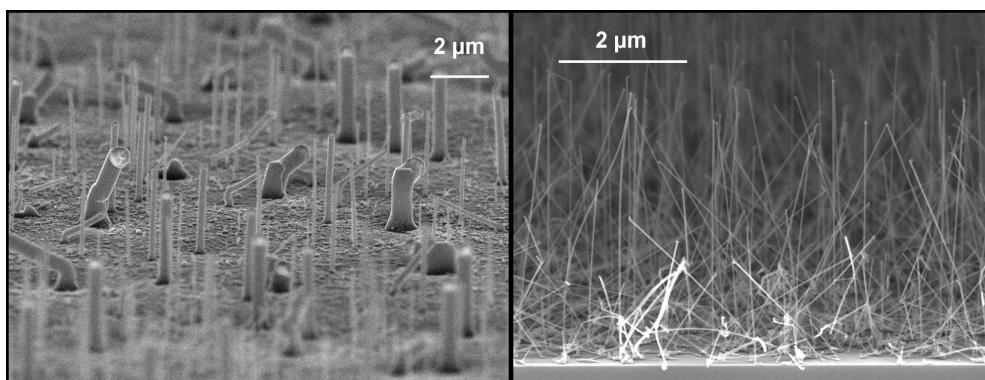
Deuxièmement, la gouttelette peut être encapsulée pendant la croissance. Ce phénomène a été mis en évidence et expliqué par Oehler *et al.* [91]. Là encore, le  $HCl$  a un impact bénéfique puisqu'il stabilise la croissance grâce à un effet de gravure du silicium [88] principalement qui permet de nettoyer

la surface de la gouttelette des éventuels germes de cristal de silicium qui pourraient s'y former. On a ainsi une surface d'or propre et prête à recevoir le silane en permanence et cela va limiter ou stopper les encapsulations.

#### *Les aspects perfectibles*

Intéressons-nous maintenant à des phénomènes non pas bloquants pour la croissance mais qui mériteraient quand-même d'être améliorés.

Premièrement, nous avons déjà vu que, dans le cas d'une croissance à partir d'une fine couche d'or démouillée sur la surface du silicium, nous obtenons des diamètres variés pour les fils résultants. Dans certains cas cet aspect peut ne pas être problématique, voire être intéressant (par exemple lorsque nous désirons étudier l'influence du diamètre sur un phénomène). En revanche, dans la plupart des cas, nous préférerons obtenir une population de fils ayant des diamètres calibrés et avec le minimum de dispersion sur ces diamètres. De manière générale, nous avons vu qu'en changeant les paramètres de croissance, il est possible de favoriser certains diamètres, ou plutôt d'interdire la croissance pour les diamètres inférieurs à une limite. Utiliser des colloïdes comme catalyseurs constitue encore une meilleure solution pour obtenir une dispersion très faible sur les diamètres des nanofils. Les diamètres des colloïdes sont très bien calibrés comme le montre, par exemple, la dispersion en insert de la figure 3.11. Après croissance, la dispersion des diamètres de fils risque d'être relativement proche de celle-ci, à ceci près qu'il arrive qu'un fil pousse à partir de plusieurs colloïdes ayant coalescé. Ce phénomène est plutôt rare (et d'autant plus rare que le nombre de colloïdes ayant coalescé diminue) dans les cas où la croissance est bien maîtrisée. A cette petite nuance près, les colloïdes fournissent une bonne solution au problème de l'uniformité des diamètres des nanofils. A titre d'illustration, la figure 4.12 montre deux croissances de nanofils dans les mêmes conditions, respectivement à partir d'une couche d'or démouillée et de colloïdes.

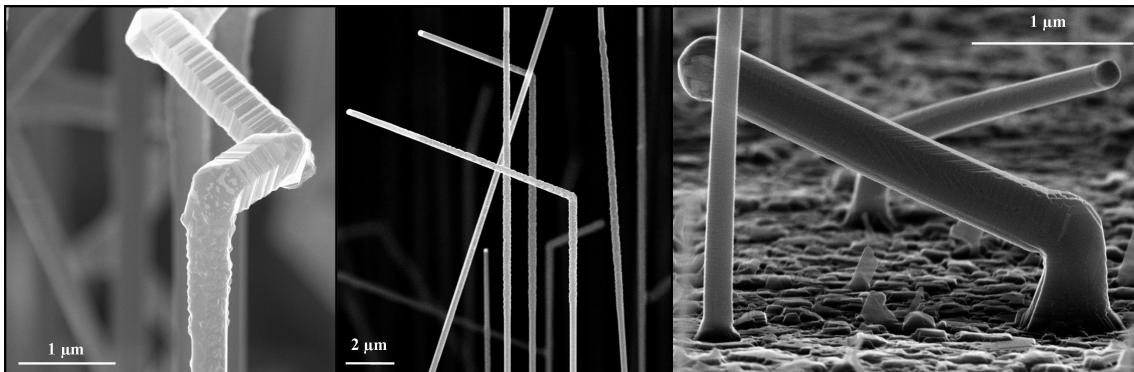


**Fig. 4.12:** Images MEB de nanofils obtenus à partir d'une couche d'or démouillée à gauche et de colloïdes à droite. Le diamètre est naturellement beaucoup plus uniforme dans les cas des colloïdes.

Deuxièmement, l'efficacité de la croissance n'est jamais totale. C'est-à-dire qu'il reste toujours des catalyseurs ne donnant pas de fils. En choisissant avec soin les paramètres de croissance, et en les adaptant au diamètre des fils à venir, il est cependant possible d'obtenir des efficacités relativement bonnes (supérieures à 50%). Les mécanismes du début de la croissance ne sont pas très bien compris et restent assez délicats à étudier mais il semblerait que les catalyseurs passent par une phase

d'"incubation" en début de croissance. Durant cette phase, il y a notamment formation de l'alliage métal-silicium et la gouttelette devient donc liquide. Il paraît tout à fait raisonnable de penser que la durée de cette phase dépend du diamètre des catalyseurs. On peut par exemple penser que les plus petits, ayant moins de silicium à incorporer (et dans le cas de très petits diamètres, ayant un point de fusion plus bas, voir figure 4.5), vont fondre avant les plus gros. Cette différence a été observée dans certaines conditions [89, 92]. Cependant, il y a probablement d'autres effets influant sur cette "incubation" et il convient de rester prudent en la matière, l'influence des temps de réponse (d'injection de gaz ou de régulation de température par exemple) des machines étant critique dans ces phénomènes. A ce propos, Hofmann *et al.* [93] ont pu effectuer de très belles observations des tout premiers stades de la croissance *in situ*. Naturellement, faire un petit palier de température avant de démarrer la croissance paraît améliorer cette efficacité. Il semble toutefois que l'injection de silane dans notre chambre prenne tout de même quelques minutes comme nous le verrons lors des mesures de cinétiques dans l'alumine dans la partie 4.4. De ce fait, tirer des conclusions sur la nucléation dans notre cas est pour le moins hasardeux. D'autant plus que toutes les observations sont faites *ex situ*.

Troisièmement, durant la croissance, les nanofils font parfois des coude. Le plus souvent, ils poussent selon une direction [111] et changent pour une autre direction équivalente (si l'axe du fil est selon une direction [111], il y a en effet 3 autres directions ⟨111⟩ facilement atteignables en faisant un coude à 109 ° environ). La figure 4.13 illustre ce phénomène. Ajouter du *HCl* aux gaz usuels semble, là encore, réduire la probabilité d'apparition de ce genre d'événements [91].



**Fig. 4.13:** Images MEB de nanofils faisant des coudes lors de la croissance. On remarque que les angles des coudes semblent assez proches des 109 ° correspondant à l'angle entre deux directions ⟨111⟩ même s'il est difficile de se rendre compte de la profondeur.

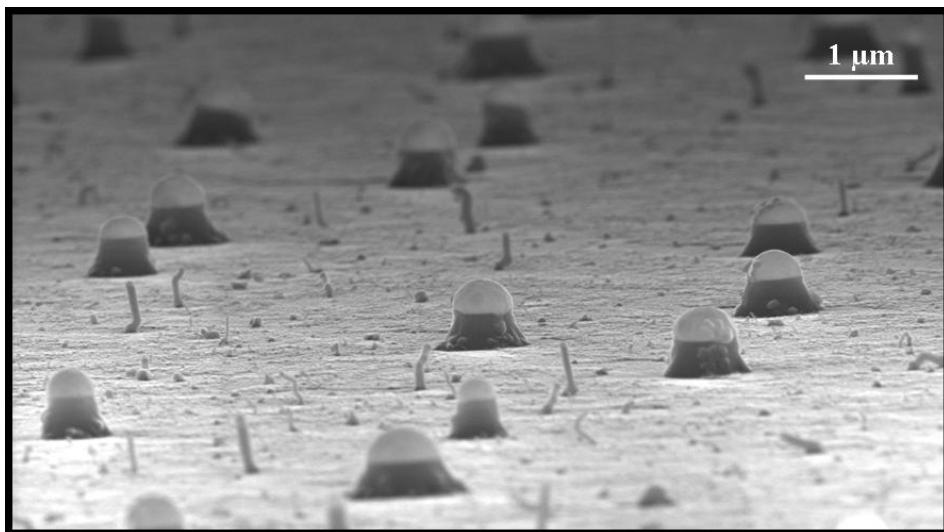
Enfin, le contrôle sur la position des nanofils est un aspect qu'il est rarement possible de négliger. Il existe bien évidemment des cas où la position des nanofils n'est pas cruciale. Par exemple, pour une technique de caractérisation sur une grande surface, on sonde alors un grand nombre de fils à la fois et leur position exacte sur le substrat n'est pas primordiale. En revanche, dès que l'on désire individualiser les nanofils, il faut contrôler leur position. Pour cela, on dispose essentiellement de deux approches. Soit la croissance est effectuée sans contrôler la position des nanofils et le positionnement se fait après, en déplaçant le fil ou en venant positionner l'environnement (par exemple des contacts) par rapport à lui. Soit on désire faire croître le nanofil directement à l'emplacement où il devra être finalement, approche que nous avons privilégiée par l'utilisation de l'alumine nanoporeuse. Dans les deux cas, le contrôle de la position ne relève pas précisément de la croissance mais plutôt d'un problème avant ou après celle-ci respectivement.

Dans le premier cas, une des méthodes les plus utilisées pour effectuer, par exemple, des mesures électriques sur fil unique, est de briser les nanofils après croissance (on les détache donc ainsi du substrat dans un bain d'ultra-sons par exemple) puis de disperser ces nanofils sur un nouveau substrat (ils sont alors couchés sur la surface). Dans certains cas on peut les disperser au hasard et venir ensuite repérer leur emplacement puis prendre des contacts en conséquence. Dans d'autres cas leur dispersion sera plus ou moins contrôlée par diverses techniques (par exemple par frottements mécaniques [94], diélectrophorèse [95] ou manipulations optiques [96, 97, 98]).

Dans le cas où l'on désire contrôler le positionnement direct des nanofils, il faut alors contrôler le positionnement des catalyseurs, aspect qui a été abordé au chapitre 3. Les techniques de lithographie–gravure classiques peuvent alors fonctionner mais pour des tailles réduites, la lithographie électronique étant coûteuse, il est intéressant d'envisager d'autres approches. Le dépôt par oxydo-réduction détaillé au chapitre précédent (paragraphe 3.2.3) permet par exemple de ne déposer de l'or qu'à certains endroits en fonction de leur caractère oxydable. De manière générale, toutes les méthodes électrochimiques permettent un contrôle plus ou moins fin de l'emplacement du dépôt par un contrôle des zones conductrices.

#### 4.3.2 CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES

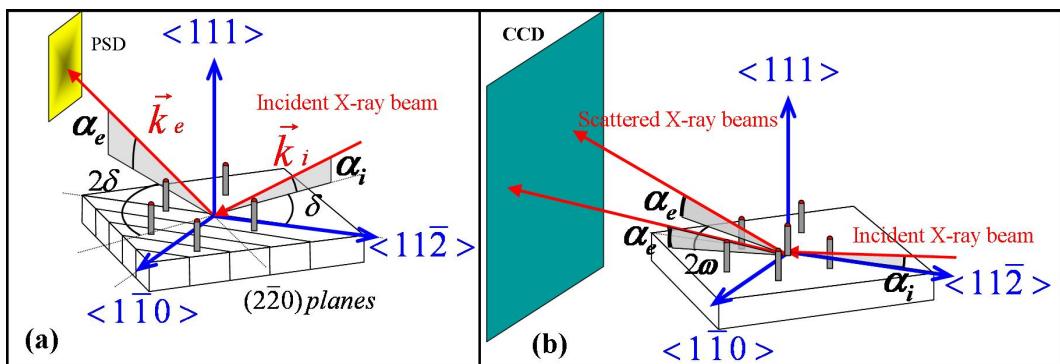
Ayant vu l'aspect général des nanofils que nous avons réalisé, nous allons détailler dans cette partie leurs propriétés structurales, c'est-à-dire la morphologie extérieure des nanofils mais aussi leur caractère cristallin. Les échantillons sur lesquels les mesures ont été effectuées sont du type de ceux présentés figure 4.10, avec de l'or démouillé comme catalyseur. Nous avons aussi fait des mesures sur le même genre d'échantillons mais ayant subi une croissance beaucoup plus courte, les fils étant donc dans les tout premiers stades de la croissance (une image MEB de ce genre d'échantillon est donnée figure 4.14).



**Fig. 4.14:** Image MEB de fils en tout début de croissance sur lesquels des mesures ont été effectuées en comparaison de celles sur des fils de longueur "normale" (figure 4.10).

Nous avons effectué des expériences à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur l'instrument SUV de la ligne de lumière BM32. Les résultats de cette étude ont été publiés dans [99]. Les expériences ont été réalisées en condition d'ultra-vide (pression inférieure à  $10^{-9}$  mbar) avec une

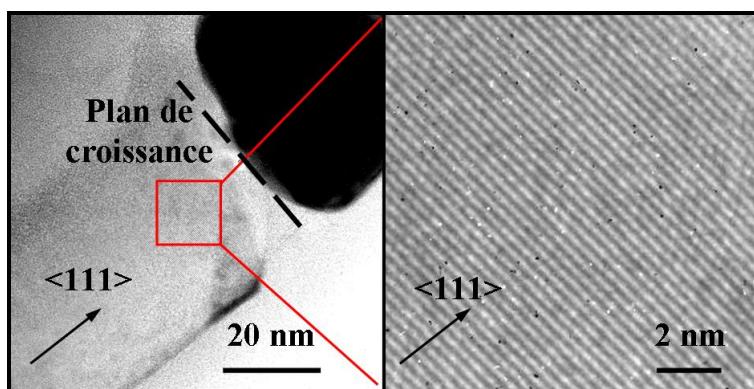
longueur d'onde  $\lambda = 0.10619$  nm et sous incidence rasante afin de maximiser le signal venant des fils par rapport à celui venant du substrat (l'angle d'incidence  $\alpha_i$  du faisceau était typiquement de l'ordre de l'angle de réflexion totale sur le silicium pour cette longueur d'onde  $\alpha_c = 0.15^\circ$ ). La figure 4.15 présente des schémas des dispositifs expérimentaux dans le cas de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD, Grazing Incidence X-ray Diffraction) et du GISAXS (Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering).  $\alpha_e$  est toujours petit, comparable à  $\alpha_i$ . Dans le cas de la diffraction (GIXD), l'angle de diffusion dans le plan du substrat  $2\delta$  peut être grand. Un détecteur de type PSD (Position Sensitive Detector) a été utilisé. Dans le cas du GISAXS, l'angle de diffusion  $\omega$  est petit et on enregistre l'intensité diffusée proche de l'origine, au voisinage du faisceau direct et de la réflexion spéculaire avec une caméra CCD (Charged Coupled Device).



**Fig. 4.15:** Schéma des dispositifs expérimentaux de GIXD (a) et GISAXS (b) sur la ligne BM32.  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_e$  sont les vecteurs d'onde respectivement incident et émergent. Le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_i$  est tel que  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ .

#### Caractère monocristallin et orientation des nanofils

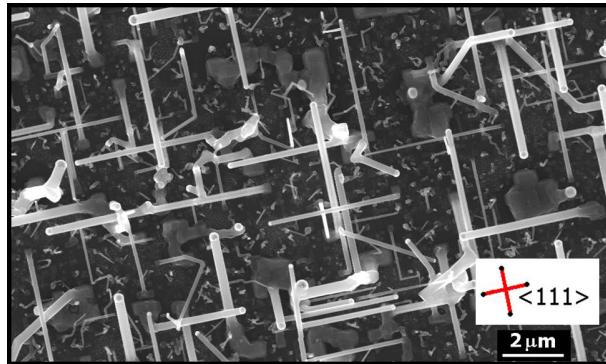
La direction préférentielle de croissance des nanofils (tant que leur diamètre est supérieur à 20 nm) est la direction  $\langle 111 \rangle$ . La figure 4.16 est une image MET du sommet d'un nanofil obtenu sur silicium massif et met ceci en évidence. Les plans  $\{111\}$  du cristal de silicium sont bien visibles et montrent la direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  (direction de l'axe du fil). Le plan, de type  $\{111\}$ , de l'interface entre le catalyseur et le fil (appelé plan de croissance) est perpendiculaire à cette direction.



**Fig. 4.16:** Image MET haute résolution du sommet d'un nanofil. Les plans cristallins visibles sont des plans  $\{111\}$ . L'axe du fil, perpendiculaire à l'interface fil-catalyseur, est donc dans une direction  $\langle 111 \rangle$ . Image réalisée par Martien den Hertog (Lemma).

En conséquence de cette préférence de la direction  $\langle 111 \rangle$  pour la croissance, les nanofils poussent

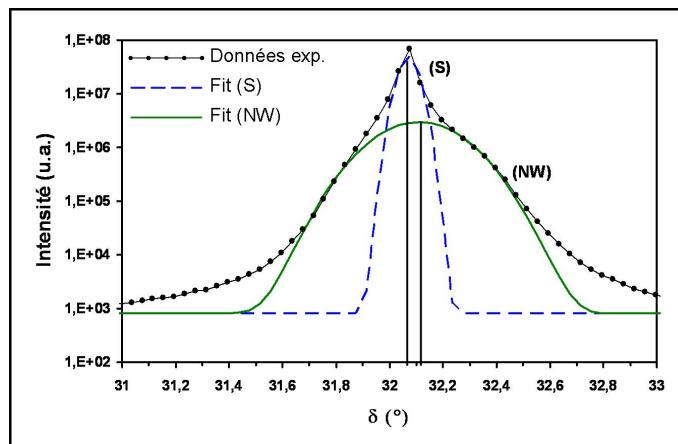
perpendiculairement à la surface sur des substrat d'orientation  $\langle 111 \rangle$ . En revanche, sur des substrats d'orientation  $\langle 100 \rangle$ , les nanofils présentent quatre directions de croissance privilégiées de type  $\langle 111 \rangle$  et faisant des angles d'environ  $55^\circ$  avec la normale à la surface. La figure 4.17 montre ainsi une image MEB vue de haut de nanofils crûs sur un substrat d'orientation  $\langle 100 \rangle$ . Les nanofils suivent bien en majorité les quatre directions de type  $\langle 111 \rangle$  représentées en insert.



**Fig. 4.17:** Image MEB de nanofils crûs sur un substrat d'orientation  $\langle 100 \rangle$ . Les nanofils suivent les quatre directions de type  $\langle 111 \rangle$  représentées en insert.

Tous les résultats de l'étude par rayons X présentés dans la suite de ce paragraphe ont été obtenus avec des nanofils crûs sur des substrat d'orientation  $\langle 111 \rangle$ .

La figure 4.18 montre l'intensité diffractée autour de la réflexion  $(2\bar{2}0)$  du silicium dans la configuration de la figure 4.15a et pour l'échantillon de la figure 4.10 (or démouillé, croissance longue). Les deux pics observés sont attribués respectivement à la contribution du substrat pour le plus fin (S) et à celle des nanofils pour le plus large (NW). En effet, plus la taille des objets diffractant sera petite et plus le pic qui en résultera sera large.



**Fig. 4.18:** Intensité diffractée autour de la réflexion  $(2\bar{2}0)$  du silicium. Le pic (S) correspond au substrat et le pic (NW) aux nanofils. Les fits sont faits uniquement pour déterminer les maxima respectifs des deux pics.

Le fait que ces deux pics soient presque parfaitement superposés indique que les nanofils sont en épitaxie sur le substrat et ont donc la même orientation cristalline (ce qui est cohérent avec le fait qu'il soient perpendiculaires à la surface du substrat qui est orienté selon une direction  $\langle 111 \rangle$ , axe de croissance des nanofils).

Grâce à la loi de Bragg à l'ordre 1,  $2d \sin(\theta) = \lambda$  (où  $d$  est la distance interréticulaire pour la réflexion choisie,  $\theta$  l'angle de Bragg soit  $\delta$  sur la figure 4.15a et  $\lambda$  est la longueur d'onde, ici

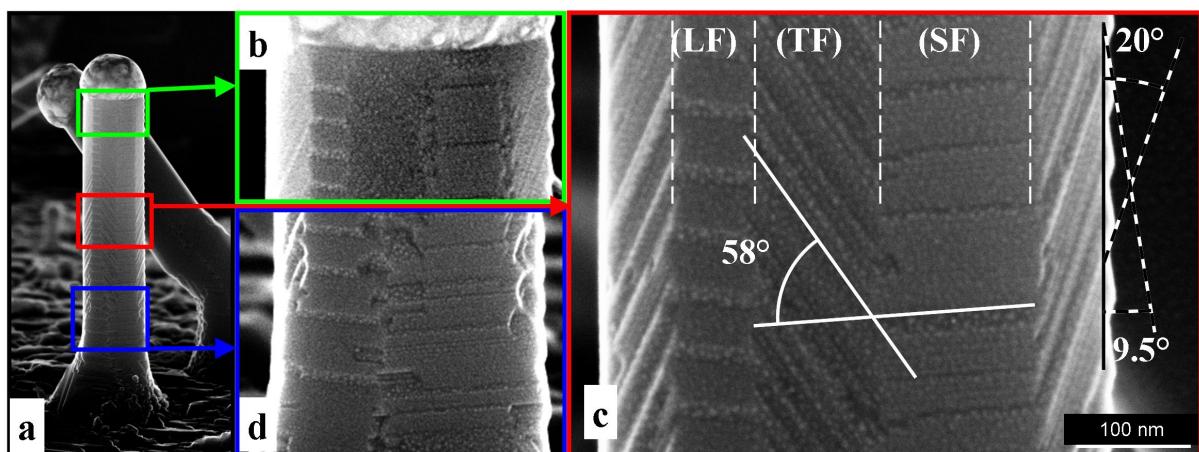
$\lambda = 0.10619 \text{ nm}$ ), on peut estimer les paramètres de maille  $a_S$  et  $a_N$  du substrat et des nanofils respectivement pour en déduire le désaccord des paramètres de maille :  $\delta a/a = (a_N - a_S)/a_S = -1.23 \times 10^{-3}$ . Ce  $\delta a/a$  correspond à une compression qui pourrait être due à des contraintes venant de l'interface entre le silicium des fils et une fine coquille d'oxyde natif formée lors des passages à l'air des nanofils. Cependant, pour conclure de manière quantitative, il conviendrait de renouveler cette expérience afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures. De plus, une simulation plus complète de l'intensité diffractée permettrait de séparer mieux les deux pics et donc d'en mesurer l'écart plus précisément.

### Le facettage

Intéressons-nous maintenant plus en détails à la morphologie des nanofils.

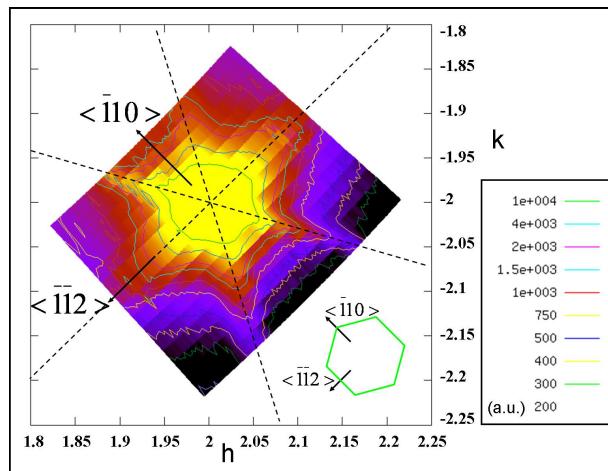
#### Section des nanofils

Comme illustré sur la figure 4.19, nos observations MEB ont bien mis en évidence un facettage complexe des nanofils. On observe déjà de manière générale une section hexagonale des nanofils (particulièrement près de la base des fils, figure 4.19d), mentionnée dans la littérature [73, 74, 75]. Les faces sont elles-mêmes finement facettées en dents-de-scie avec deux types de facettagements différents (figure 4.19c) : Une face sur deux est facettée avec un facettage (SF) (les petites facettes, ou "Small Facets", tournées vers le haut) et les autres faces sont facettées avec un facettage (LF) (les grandes facettes, ou "Large Facets", tournées vers le haut). Enfin, cette section hexagonale est remplacée par une section dodécagonale proche du sommet des nanofils de diamètre supérieur à 200 nm (figure 4.19b). Les 6 nouvelles faces s'intercalant entre les 6 premières faces de la section hexagonale sont, elles aussi, facettées en dents-de-scie avec un facettage (TF) (les facettes sont inclinées ("Tilted Facets") par rapport à l'horizontale, figure 4.19c). Notons la cohérence de ces observations avec l'article [74] (dont est issue la figure 4.9) en ce qui concerne la section hexagonale et le facettage en dents-de-scie, même si les auteurs avaient seulement observé une face sur deux dentelée.

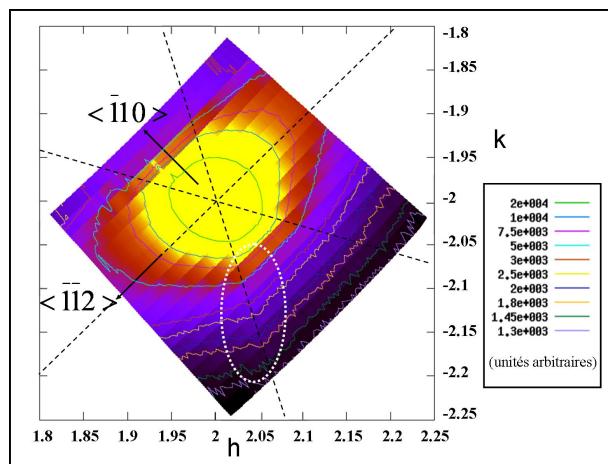


**Fig. 4.19:** Images MEB de nanofils mettant en évidence le facettage complexe. Le nanofil a une section hexagonale en général (d) (voir dodécagonale proche du sommet (b)). Chaque face est elle-même finement facettée en dents-de-scie et l'on observe 3 facettagements différents : les petites facettes vers le haut (SF), les grandes facettes vers le haut (LF) et enfin les facettes inclinées (TF). (c) montre une mesure grossière des angles d'inclinaison des différentes facettes.

La figure 4.20 présente une carte de l'intensité diffractée dans l'espace réciproque autour du pic  $(2\bar{2}0)$  du silicium. La carte est dans le plan de la surface de l'échantillon, l'axe des nanofils étant donc perpendiculaire. L'intensité diffractée a une forme d'étoile à six branches. Les branches sont réparties régulièrement tous les  $60^\circ$  autour du centre du pic, reflétant ainsi les six faces de la section hexagonale des nanofils. En effet, en diffraction, les bords de cristaux provoquent toujours un élargissement dans la direction perpendiculaire dans l'espace réciproque. Les directions des faces des fils sont donc la direction  $[1\bar{1}2]$  et les cinq équivalentes. Ceci est encore en accord avec les observations rapportées dans l'article de Ross *et al.* [74]. L'intensité venant d'un grand nombre de nanofils, leur épitaxie sur le substrat est certaine et ils ont tous la même orientation dans le plan. Dans le cas contraire on aurait eu une carte en forme d'anneau de Debye-Scherrer.



**Fig. 4.20:** Carte de l'intensité diffractée (en unités arbitraires) dans l'espace réciproque autour du pic  $(2\bar{2}0)$  du silicium pour un échantillon du type de la figure 4.10 (or démouillé, croissance longue). Les coordonnées de l'espace réciproque  $h$  et  $k$  sont dans le plan de la surface de l'échantillon. Le pic présente une forme en étoile dont les six branches, réparties régulièrement tous les  $60^\circ$ , sont le reflet des six faces de la section hexagonale des nanofils (La section des nanofils est représentée en vert en bas à droite pour comparaison).



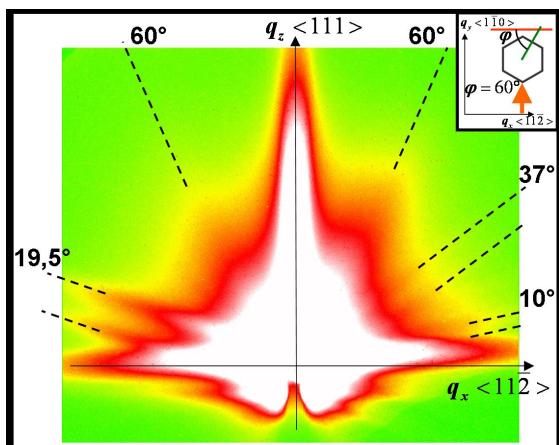
**Fig. 4.21:** Carte de l'intensité diffractée (en unités arbitraires) par des fils en tout début de croissance (du type de ceux de la figure 4.14) dans l'espace réciproque autour du pic  $(2\bar{2}0)$  du silicium. Les coordonnées de l'espace réciproque  $h$  et  $k$  sont dans le plan de la surface de l'échantillon. On n'observe pas la forme en étoile visible sur la figure 4.20.

La figure 4.21 montre le même type de carte, réalisée sur un échantillon avec des fils en tout début de croissance (dont une image MEB est donnée figure 4.14). Pour comparaison, les traits pointillés

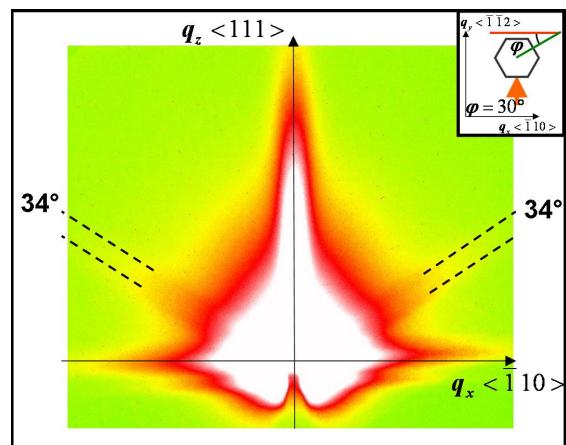
marquent les directions des branches de l'étoile du pic obtenues sur l'échantillon avec les fils plus longs. Cependant, le pic a une forme isotrope plus standard, ne mettant pas de direction particulière en valeur. Cela montre que les faces de la section hexagonale des nanofils n'apparaissent pas dans les premiers instants de la croissance. Néanmoins, la zone entourée en pointillés blancs montre une légère déformation du pic dans une direction correspondant exactement à celle d'une face des fils plus longs. Cela pourrait donc traduire le début de la formation des faces sur les nanofils.

#### *Facettage en dents-de-scie des flancs des fils*

La figure 4.22 montre une image GISAXS (configuration schématisée figure 4.15b) obtenue avec le faisceau incident arrivant sur les nanofils selon la direction  $[1\bar{1}0]$  (*i.e.* arrivant sur l'arrête entre deux faces comme indiqué en insert). La figure 4.23 montre la même chose mais avec le faisceau selon la direction  $[\bar{1}\bar{1}2]$ . Les coordonnées sur les figures correspondent au vecteurs de diffusion  $q_x$  et  $q_z$ , respectivement dans et hors du plan de l'échantillon.



**Fig. 4.22:** Image GISAXS obtenue avec le faisceau le long de la direction  $[1\bar{1}0]$  (en insert, une vue de haut de l'orientation d'un fil vis-à-vis du faisceau et du plan de la caméra). Chaque famille de facettes donne une trainée inclinée par rapport à l'horizontale. Les angles mesurés sur l'image  $\alpha_{M'}$  de ces trainées sont indiqués. Une dissymétrie entre la droite et la gauche de l'image est bien visible.



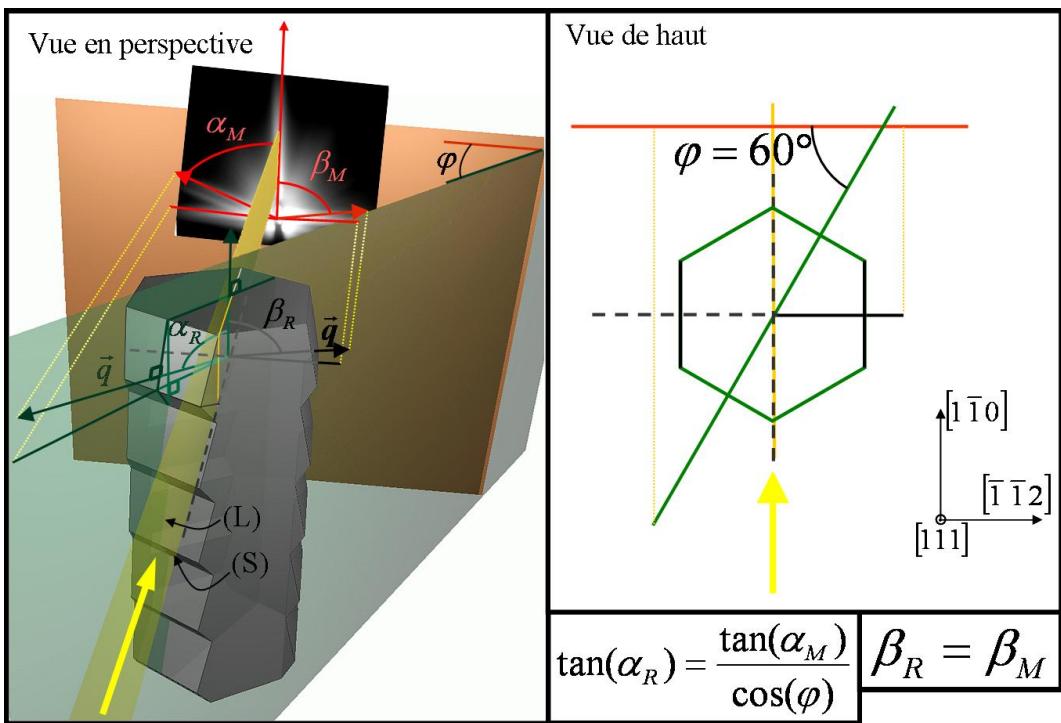
**Fig. 4.23:** Image GISAXS obtenue avec le faisceau le long de la direction  $[\bar{1}\bar{1}2]$  (en insert, une vue de haut de l'orientation d'un fil vis-à-vis du faisceau et du plan de la caméra). Chaque famille de facettes donne une trainée inclinée par rapport à l'horizontale. Les angles mesurés sur l'image  $\alpha_M$  de ces trainées sont indiqués. La droite et la gauche de l'image sont bien symétriques.

Il n'y a pas de périodicité latérale des nanofils, ce qui se traduirait par des trainées verticales périodiques. En revanche, on observe des trainées inclinées par rapport à l'horizontale. Ces trainées étant inclinées, elles ne correspondent pas aux grandes faces latérales de la section hexagonale des nanofils. Elles viennent plutôt des petites facettes en dent-de-scie qui sont, elles, inclinées. L'image de la figure 4.22 est dissymétrique. Cela n'est pas en contradiction avec la règle de centrosymétrie en cristallographie, ni avec les six branches d'une apparente symétrie hexagonale observées sur la figure 4.20. En effet, en GISAXS, la règle d'inversion<sup>1</sup> est supprimée [100, 101]. Enfin, le dédoublement des trainées observé sur toutes les images GISAXS est dû à des effets de diffusions multiples connus

<sup>1</sup>Dans l'approximation de Friedel, le spectre de diffraction possède la symétrie ponctuelle du cristal multipliée par un centre d'inversion. Deux cristaux ayant les mêmes symétries à part la symétrie d'inversion apparaîtront donc de manière identique.

et documentés [102, 103, 104].

Les trainées de diffusion présentes sur les images GISAXS et venant des facettes sont représentés schématiquement sur la figure 4.24. Pour simplifier les choses, on a représenté un modèle de nanofils avec seulement une face sur deux dentelée (alternativement une petite (S) et une grande (L) facette) mais les autres faces ont en réalité un facettage inversé comme mis en évidence sur la figure 4.19. Le faisceau arrive sur le nanofil par une arrête, selon la direction  $[1\bar{1}0]$  représentée en jaune. Il est diffusé par les facettes selon un vecteur de diffusion  $\vec{q}$  normal à ces facettes. Deux exemples de ces vecteurs sont représentés sur la figure et repérés par les angles  $\varphi$  et  $\alpha_R$  (ou  $\beta_R$ ).  $\varphi$  est l'angle dans le plan horizontal de l'échantillon entre la direction de  $\vec{q}$  et le plan de projection de la caméra CCD et  $\alpha_R$  (ou  $\beta_R$ ) est l'angle que fait ce vecteur  $\vec{q}$  avec la verticale. La direction des trainées de diffusion visibles sur l'image GISAXS est la projection de  $\vec{q}$  sur le plan de la caméra et parallèlement à la direction du faisceau. La diffusion du faisceau par ces facettes donne les trainées sur l'image GISAXS, repérées par les angles  $\alpha_M$  (ou  $\beta_M$ ) par rapport à la verticale (en rouge sur la figure). Suivant l'angle  $\varphi$  dans le plan de l'échantillon que fait le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  de la facette avec le plan de projection de la caméra CCD, il existe différentes relations entre les angles mesurés que font les trainées avec la verticale sur l'image GISAXS et les angles réels entre les vecteurs  $\vec{q}$  et la verticale.



**Fig. 4.24:** Schéma des corrections d'angle nécessaires entre les angles mesurés sur l'image GISAXS (indices  $M$ , en rouge) et les angles réels (indices  $R$ , en noir ou vert). Les angles (mesurés et réels) sont dans des plans verticaux et pris ici par rapport à la verticale. Le faisceau arrive sur le fil par une arrête, selon la direction  $[1\bar{1}0]$  (en jaune). Dans le cas des deux faces dont les normales sont perpendiculaires au faisceau (en noir), l'angle dans le plan de l'échantillon entre la normale à la face et le plan de projection de la caméra CCD est nul :  $\varphi = 0$ . Les trainées sur l'image GISAXS venant des facettes présentes sur ces faces ne nécessitent pas de correction d'angle ( $\beta_R = \beta_M$ ). En revanche, les facettes présentes sur les autres faces (avec  $\varphi = 60^\circ$ , en vert) produisent des trainées sur l'image nécessitant une correction d'angle :  $\tan(\alpha_R) = \tan(\alpha_M)/\cos(\varphi)$ . Pour une facette dans chacun des deux cas précédents, on a représenté sur le schéma le vecteur de diffusion de la facette ( $\vec{q}$ ) et la projection sur l'image GISAXS qui en résulte.

Si  $\varphi = 0^\circ$  (cas des angles  $\beta$ , en noir),  $\vec{q}$  est dans un plan parallèle au plan de la caméra et aucune

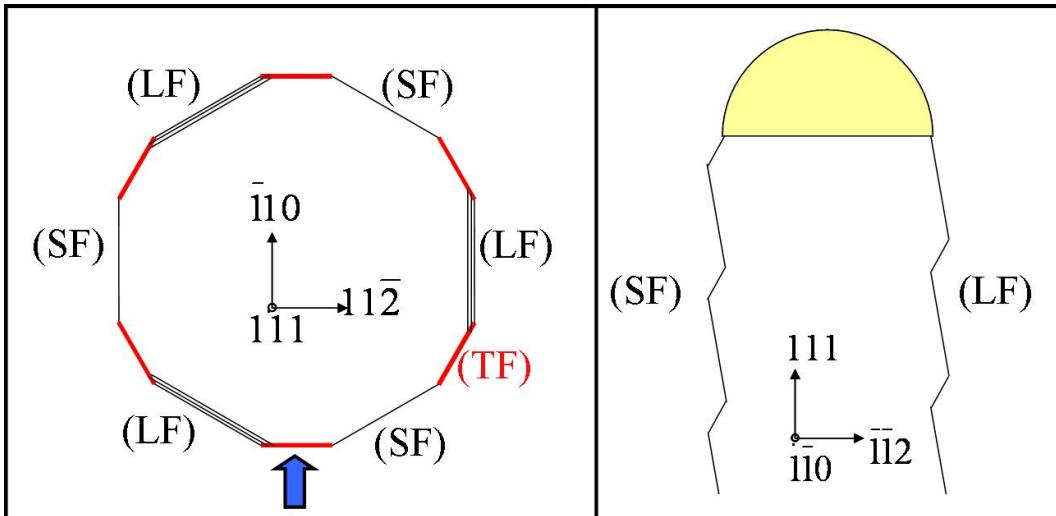
correction n'est nécessaire sur les angles. On a alors  $\beta_M = \beta_R$ .

En revanche, si  $\varphi \neq 0^\circ$  (cas des angles  $\alpha$ , en vert), les angles mesurés et réels diffèrent et on a alors la relation suivante :

$$\tan(\alpha_R) = \frac{\tan(\alpha_M)}{\cos(\varphi)} \quad (4.5)$$

Il faut noter que l'intensité des trainées sur l'image GISAXS diminue rapidement lorsque  $\varphi$  augmente. Dans le cas de l'incidence selon la direction  $[1\bar{1}0]$  représenté sur la figure 4.24,  $\varphi = 0^\circ$  ou  $\varphi = 60^\circ$  suivant la face sur laquelle sont les facettes qui diffusent le faisceau. On doit donc s'attendre à voir des trainées intenses et d'autres faibles sur l'image.

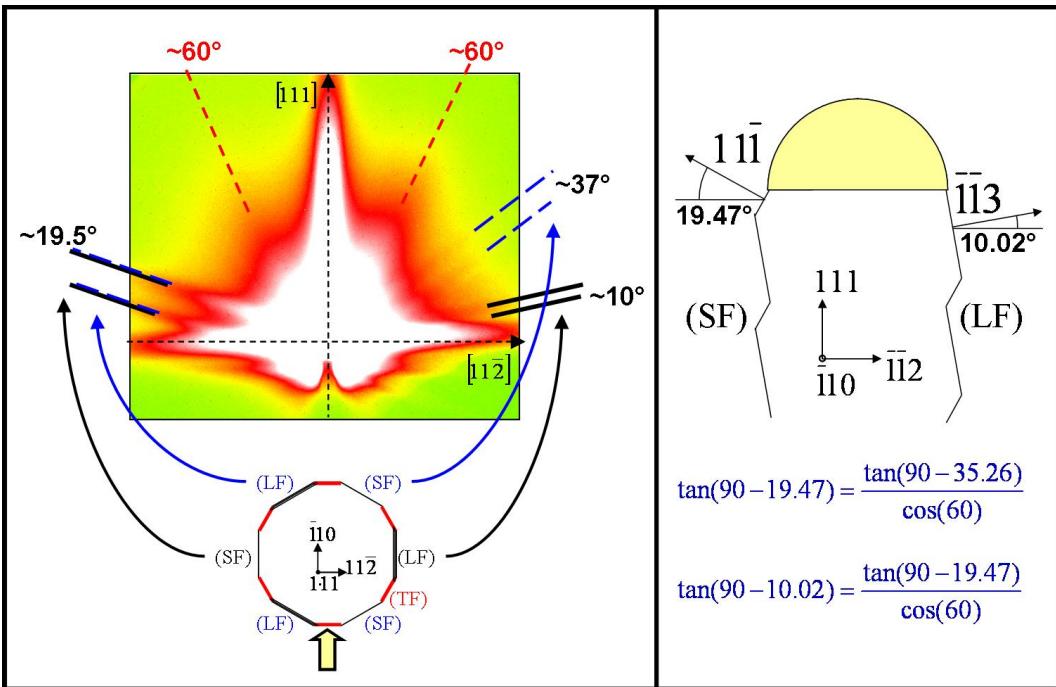
La dissymétrie de la figure 4.22 indique la symétrie trigonale des nanofils. Cela est en accord avec les observations de Ross *et al.* [74] (une face sur deux facettée) et nos observations MEB de la figure 4.19 (toutes les faces dentelées mais avec alternativement les petites et les grandes facettes tournées vers le haut). Néanmoins, le modèle proposé par Ross *et al.* (figure 4.9) ne prend en compte qu'une partie de nos observations MEB. Nous l'avons donc complété pour inclure la dentelure de toutes les faces ainsi que les six faces supplémentaires apparaissant près du sommet des "gros" nanofils (ayant un diamètre supérieur à 200 nm). Le nouveau modèle que nous proposons est schématisé figure 4.25.



**Fig. 4.25:** Modèle des nanofils. A gauche, la section des nanofils présente les six faces habituelles, toutes dentelées. La moitié d'entre elles (les faces (LF)) avec les grandes facettes tournées vers le haut, et l'autre moitié (les faces (SF)) avec les petites facettes tournées vers le haut. Les six faces supplémentaires apparaissant en haut des gros nanofils sont représentées en rouge et dentelées (TF) d'un facettage incliné différent. A gauche, une coupe verticale du nanofil vue selon la flèche bleue (direction  $[1\bar{1}0]$ ). Les deux faces opposées sont de type respectivement (SF) et (LF), expliquant la dissymétrie de l'image GISAXS obtenue sous cette incidence.

Les faces du nanofil sont réparties en trois types. Les faces (LF) et (SF) sont dentelées avec le même facettage, mais les faces (LF) ont les grandes facettes tournées vers le haut, alors que les faces (SF) ont les petites facettes tournées vers le haut. Deux faces opposées étant de type différent elles sont centrosymétriques. Ceci est en accord avec la symétrie trigonale des nanofils. Enfin, les six faces supplémentaires apparaissant au sommet des "gros" nanofils sont dentelées avec un facettage incliné et sont notées (TF).

La figure 4.26 montre la correspondance entre les angles mesurés sur l'image GISAXS dans la direction  $[1\bar{1}0]$  (figure 4.22) et les angles calculés à partir des facettes de notre modèle.



**Fig. 4.26:** Correspondance entre l'image GISAXS dans la direction  $[1\bar{1}0]$  et le modèle proposé. Seules les facettes tournées vers le haut sont visibles en GISAXS, le signal des autres se perdant dans le substrat. A gauche, les relations entre les trainées de l'image GISAXS et les faces du modèle présentant les facettes correspondantes. Celles sans correction sont représentées en noir, celles avec correction d'après l'équation 4.5 en bleu, et celles avec une correction inconnue en rouge. Sur la droite de l'image, le modèle en coupe verticale vue dans la direction  $[1\bar{1}0]$  avec les directions des facettes et les angles calculés.

Seules les facettes tournées vers le haut sont visibles en GISAXS, le signal des autres se perdant dans le substrat. Les grandes facettes, inclinées de  $10^\circ$  par rapport à l'horizontale produisent une trainée à  $10^\circ$  à droite de l'image (sans correction, en noir) et à  $19.5^\circ$  à gauche (avec correction d'après l'équation 4.5, en bleu). La trainée à  $19.5^\circ$  étant moins intense car dans un cas où  $\varphi \neq 0$ . De la même manière, les petites facettes produisent une trainée à  $19.5^\circ$  à gauche de l'image (sans correction, en noir) et à  $35.3^\circ$  ( $37^\circ$  mesurés) à droite (avec correction, en bleu). La trainée à  $35.3^\circ$  étant moins intense.

Les deux trainées de gauche sont donc superposées et indiscernables. Par contre, la trainée de droite à environ  $37^\circ$  est bien moins intense que les autres, ce qui confirme qu'elle provient d'une facette avec un angle dans le plan  $\varphi \neq 0$ . Notons l'excellent accord de ces mesures avec les angles estimés sur l'image MEB de la figure 4.19c. Les angles mesurés par Ross *et al.* [74] sont aussi relativement proches de nos résultats ( $11.2^\circ$  et  $23.3^\circ$ ). De ces mesures, on peut déduire les directions des facettes : Les grandes facettes, inclinées de  $10^\circ$ , correspondent à des plans  $(\bar{1}\bar{1}3)$  et les petites, inclinées de  $19.5^\circ$  à des plans  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Enfin, les deux trainées à  $60^\circ$  proviennent probablement des facettes inclinées à environ  $58^\circ$  (TF) (voir figure 4.19c) présentes sur les six faces supplémentaires des "gros" nanofils même si le manque de données quant-à leur orientation précise ne permet pas de calculer les corrections exactes à appliquer. De la même manière, sur l'image de la figure 4.23 en incidence selon la direction  $[\bar{1}12]$ , les deux trainées symétriques à  $34^\circ$  sont probablement dues à ces mêmes facettes inclinées (TF). Quant-aux

trainées venant des autres facettes, elles sont probablement trop faibles pour être visibles dans cette orientation puisqu'aucune face de type (LF) ou (SF) n'est dans une configuration avec  $\varphi = 0^\circ$ .

Il existe de nombreux articles sur les orientations d'équilibre et le facettage des surfaces de silicium, et en particulier sur les surfaces des nanofils. Williams *et al.* [105] donne par exemple un très bon aperçu général des paramètres déterminant les facettes stables. Hild *et al.* [106], Sanchez-Portal *et al.* [107] ou Dickinson *et al.* [108] ont étudié les orientations d'équilibre des facettes sur du silicium massif en fonction de la température et de la quantité d'or en surface. De manière général, il ne ressort pas de loi universelle mais la quantité d'or en surface semble influencer grandement les orientations d'équilibre. En ce qui concerne les nanofils ou les "nanowhiskers" (terme qui est généralement accepté pour désigner des fils plutôt courts, avec un rapport de forme relativement petit), Bermond *et al.* [109] ont publié les résultats d'une étude en fonction de la température. Ils mettent en évidence des facettes de type {113}, {110}, {100} et {111}, dépendant des énergies de surface  $\gamma_{113}$ ,  $\gamma_{110}$ ,  $\gamma_{100}$  et  $\gamma_{111}$ . Ils montrent que  $\gamma_{111} > \gamma_{110} > \gamma_{113} > \gamma_{100}$  ce qui n'est pas habituel. A l'inverse, Zhang *et al.* [110] ont fait des calculs sur des surfaces de silicium hydrogénées et trouvent des résultats plus classiques. Les nanofils d'axe  $\langle 112 \rangle$  ayant deux faces {111} et deux faces {110} sont plus stables que les fils d'axe  $\langle 110 \rangle$  ayant quatre faces {111}. Dans le cas des nanofils d'axe  $\langle 111 \rangle$ , il peut y avoir des facettages différents, donnant des sections triangulaires, triangulaires tronquées ou hexagonales. Dans les études théoriques, Rurali *et al.* [111] ont étudié les propriétés électroniques et la structure des nanofils sans passivation et ont montré que les reconstructions de facettes pouvait aboutir à des états de surface métalliques. Justo *et al.* [112] ont étudié par simulations la stabilité des différentes formes de nanofils en fonction de leur orientation. Notons aussi que dans les premières études publiées par Wagner et Ellis [60, 73], les auteurs observent des faces {211} et {110} et une section hexagonale. Sur les images MEB, un facettage plus fin en dents-de-scie est aussi visible même s'il n'est pas commenté.

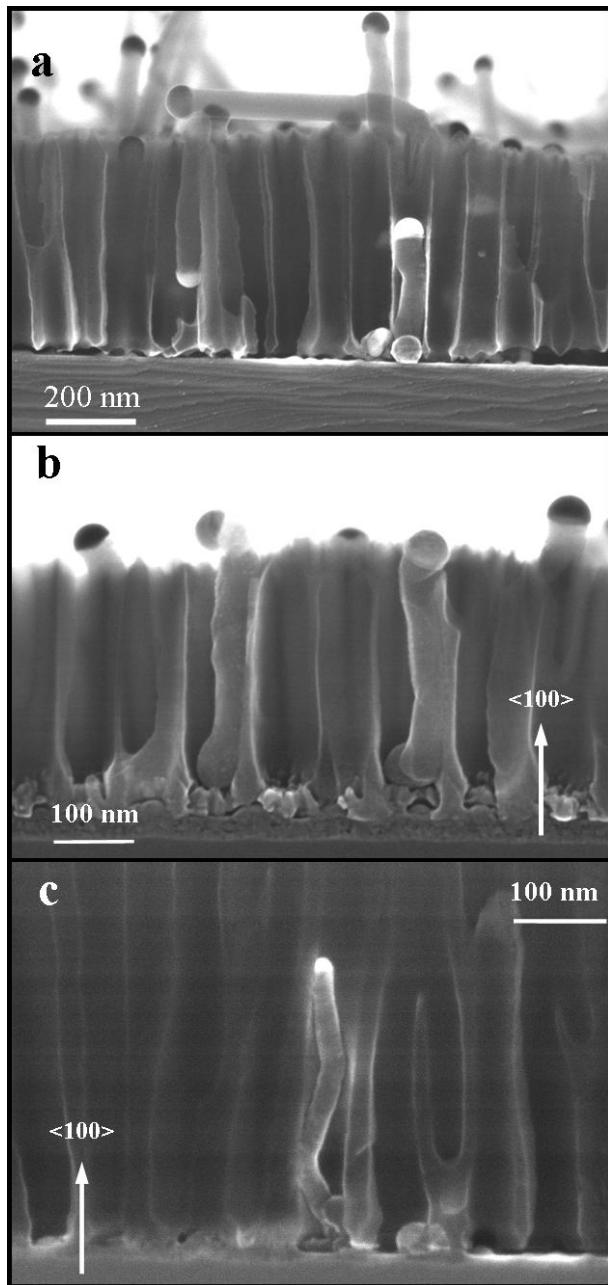
Dans toutes ces études, les orientations de facettes stables du silicium sont très dépendantes de plusieurs paramètres, notamment de la quantité d'or en surface. Cependant, les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 113 \rangle$  apparaissent souvent parmi les plus stables, ce qui est en accord avec nos observations. De plus, la stabilité des facettes inclinées qui apparaissent près du sommet des "gross" nanofils dans notre cas peut être expliquée par une quantité d'or différente aux abords de la gouttelette de catalyseur. Il faudrait évidemment des études complémentaires pour déterminer avec précision la direction de ces facettes pour trancher mais c'est une explication possible.

Enfin, notons que toute cette étude étant réalisée avec un faisceau éclairant une grande partie de la surface de l'échantillon, les résultats sont valables sur une population entière de nanofils et donc traduisent une bonne homogénéité de la croissance et des propriétés structurales des nanofils réalisés.

## 4.4 Nanofils dans les pores de l'alumine

### 4.4.1 UNE GRANDE VARIÉTÉ DE TYPES DE NANOFILS

Nous avons fait des croissances à partir des différents catalyseurs déposés dans l'alumine. Voyons ici les différents types de nanofils obtenus. Pour toutes les croissances, les substrats de silicium sont d'orientation  $\langle 100 \rangle$ . Nous avons souvent utilisé des conditions de croissance favorables aux fils de petit diamètre (fortes pressions partielles de silane et faibles températures).



**Fig. 4.27:** Images MEB de nanofils dans l'alumine obtenus à partir de colloïdes de 50 nm de diamètre (a et b) et de 20 nm de diamètre (c). Les pores débouchent sur le substrat dans le cas de a et c mais une petite couche d'alumine a été laissée en fond de pores pour b.

La figure 4.27 montre des photos MEB de nanofils obtenus à partir de colloïdes de différents diamètres déposés au fond des pores. La croissance est manifestement guidée par les pores même si certains fils semblent zigzaguer. La plupart des colloïdes ont donné naissance à un fil et on peut même

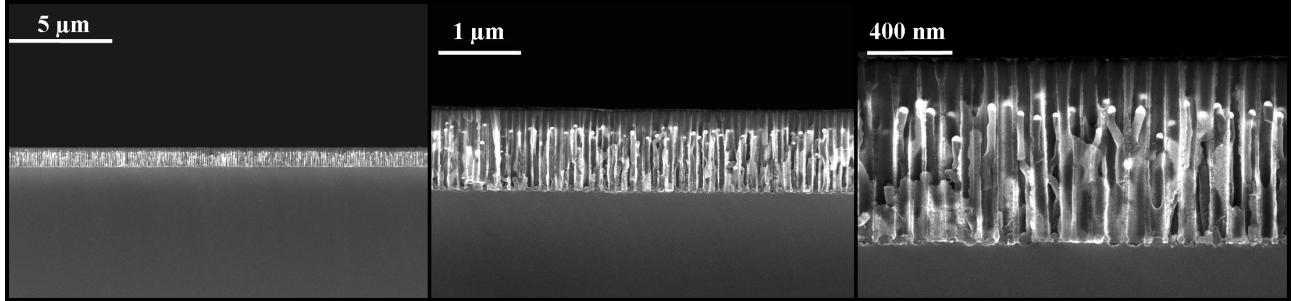
remarquer un fil poussant "à l'envers" dans un pore à partir d'un colloïde qui était resté en surface de la couche d'alumine nanoporeuse (a). Une petite couche d'alumine a été laissée au fond des pores dans le cas de la figure (b) et ne gène pas la croissance, les fils poussant alors isolés les uns des autres et décollés du substrat.



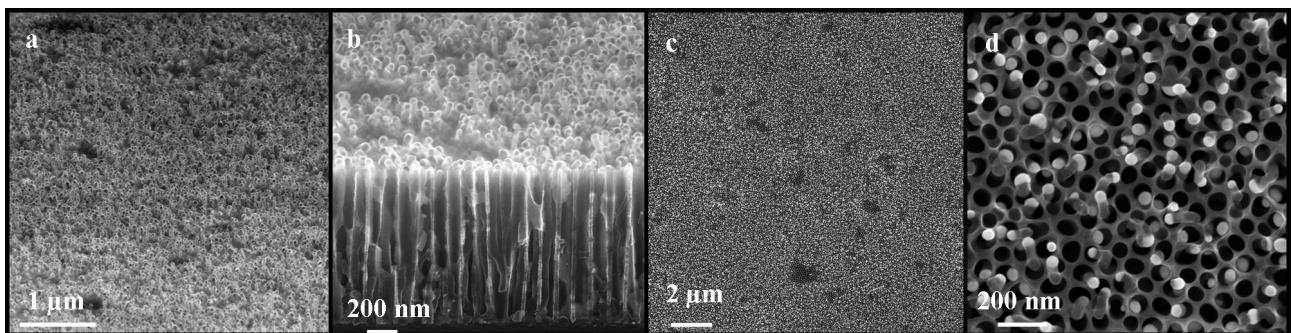
**Fig. 4.28:** Image MET d'un nanofil de silicium crû dans l'alumine à partir d'un colloïde d'or. La couche d'oxyde, les parois d'alumine et le catalyseur d'or sont bien visibles. (*Image réalisée par Martien den Hertog (Lemma)*).

La figure 4.28 montre une image MET (Microscopie Électronique en Transmission) d'un fil crû à partir d'un colloïde d'or dans l'alumine. La couche d'oxyde formée lors du dépôt des colloïdes est bien présente entre le substrat et le fil. On distingue très bien le corps du fil, les parois du pore en alumine et le catalyseur d'or. Le fil semble prendre tout l'espace qui lui est accessible (il remplit le pore), contrairement à d'autres cas où les fils sont plus fins que les diamètres des pores. Nous supposons que la quantité d'or disponible en début de croissance (déterminée par la taille des catalyseurs déposés ou leur nombre) peut limiter le diamètre des fils quand ils ne prennent pas tout le pore. En effet, sur les échantillons où nous avons déposé les plus grandes quantités d'or, les nanofils avaient des diamètres égaux à ceux des pores. La direction inclinée de l'interface entre le silicium du fil et l'or du catalyseur est remarquable et sera discutée dans le paragraphe 4.4.3.

Les figures 4.29 et 4.30 montrent des images MEB de nanofils dans les pores de l'alumine obtenus à partir d'un dépôt d'or par oxydo-réduction. La croissance a été arrêtée respectivement avant et juste après la sortie des fils du haut des pores. La densité de fils est bien plus importante que dans le cas des colloïdes et l'homogénéité sur tout l'échantillon est très bonne.

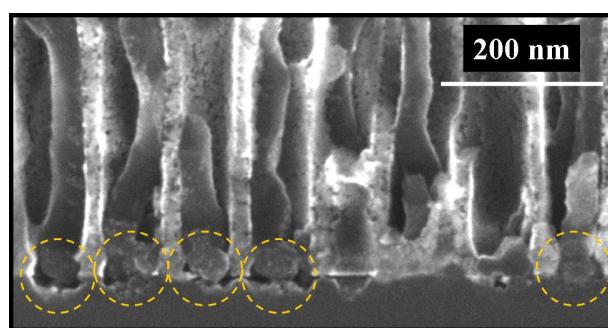


**Fig. 4.29:** Images MEB de nanofils dans l'alumine crûs à partir d'un dépôt d'or par oxydo-réduction. La croissance a été arrêtée juste avant la sortie des fils du haut des pores. La densité et l'homogénéité des fils sur l'échantillon sont très bonnes.



**Fig. 4.30:** Images MEB de nanofils dans l'alumine crûs à partir d'un dépôt d'or par oxydo-réduction. La croissance a été arrêtée juste après la sortie des fils du haut des pores. La densité et l'homogénéité des fils sur l'échantillon sont très bonnes. a et b sont des vues inclinées à environ 10 ° d'une vue sur la tranche et c et d sont des vues de dessus.

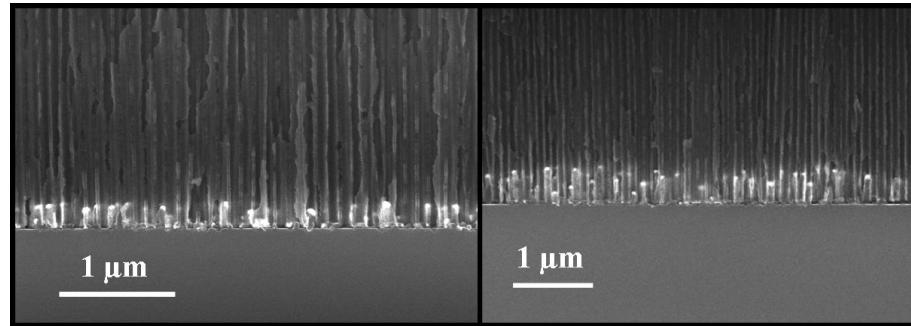
La figure 4.31 montre une image MEB plus précise de la base des fils. Les nanofils sont bien en contact avec le substrat et il n'y a pas de couche d'oxyde intermédiaire, contrairement au cas de la figure 4.28 avec un catalyseur colloïde. La surface de silicium du substrat est cependant relativement rugueuse, ayant été rongée par le dépôt d'or. On peut tout de même raisonnablement espérer une meilleure épitaxie et un meilleur contact électrique.



**Fig. 4.31:** Image MEB de nanofils dans l'alumine crûs à partir d'un dépôt d'or par oxydo-réduction. La base des fils (parties entourées en pointillés) est bien en contact avec le substrat sans oxyde entre les deux.

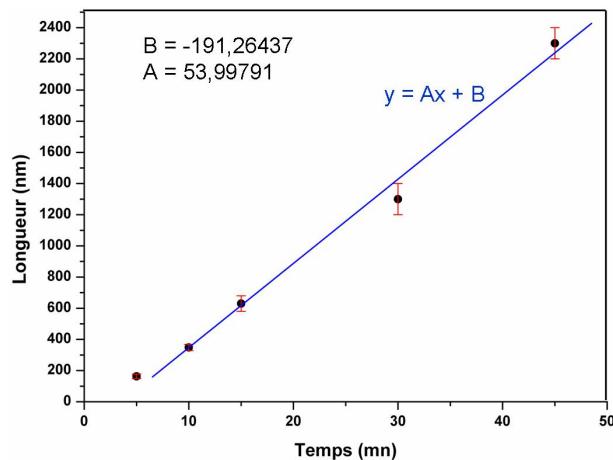
La grande majorité des croissances dans les pores de l'alumine ont été faites à une température

de 450 °C. Pour étudier plus précisément la cinétique de croissance, nous avons fait varier le temps de croissance à cette température, tous les autres paramètres étant fixés. Même pour des temps très courts (quelques minutes) nous avons observé des fils de longueur non nulle. La figure 4.32 montre deux exemples d'images MEB de tels fils.



**Fig. 4.32:** Images MEB de nanofils dans l'alumine crûs à partir d'un dépôt d'or par oxydo-réduction et pendant des temps courts (respectivement 5 mn à gauche et 10 mn à droite).

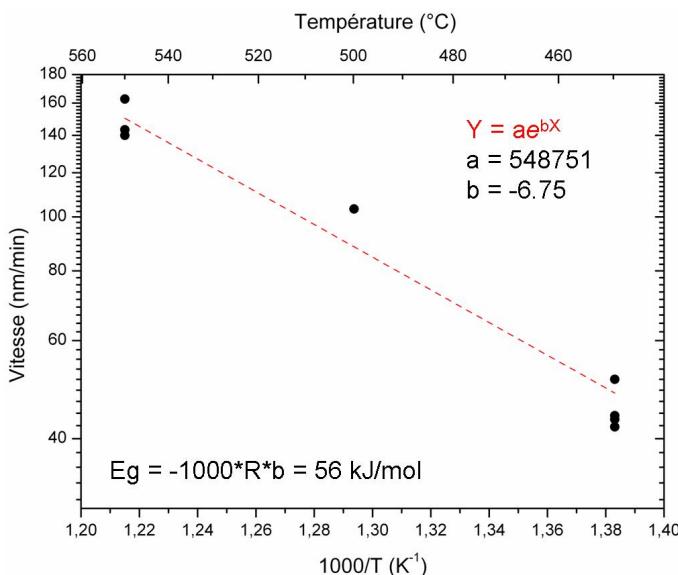
La figure 4.33 donne les longueurs des nanofils en fonction du temps de croissance à 450 °C et sous 3.7 L/mn de dihydrogène et 25 mL/mn de silane. La pente de la droite représente la vitesse de croissance (ici 54 nm/mn) et on constate l'existence d'un petit temps "d'incubation" ou de stabilisation au début. Ce temps dépend beaucoup de la machine utilisée, notamment à cause des temps de transition (que ce soit pour stabiliser la température ou les différents flux de gaz).



**Fig. 4.33:** Évolution de la longueur moyenne des fils en fonction du temps de croissance à 450 °C, sous 3.7 L/mn de dihydrogène et 25 mL/mn de silane.

Nous avons aussi fait varier la température de croissance. Les résultats des mesures de vitesse en fonction de l'inverse de la température sont présentés figure 4.34. Si le phénomène est thermiquement activé, la vitesse doit suivre une loi de type loi d'Arrhenius et on peut alors déduire une énergie d'activation de la pente de la droite de vitesse (représentée en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température.

En mesurant cette pente, on déduit ainsi une énergie d'activation de 56 kJ/mol environ. Étant donné les considérations concernant l'étape limitante du paragraphe 4.3.1, il convient cependant d'interpréter ces mesures avec prudence. Mais nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la partie 4.4.4. Notons que nous n'avons pas obtenu de résultats pour des températures supérieures à 550 °C à cause du phénomène de dépôt de silicium sur les parois de l'alumine qui intervient dans



**Fig. 4.34:** Évolution de la vitesse de croissance des nanofils en fonction de la température, sous 3.7 L/mn de dihydrogène et 25 mL/mn de silane. En déterminant la pente de la droite, on peut déduire une énergie d'activation.

cette gamme de températures. Le problème est détaillé au paragraphe suivant (4.4.2) et des illustrations y sont données mais notons déjà qu'il peut introduire un biais dans les mesures de vitesse de la figure 4.34.

Au regard de ces différents résultats, l'objectif de faire croître des nanofils guidés dans les pores de l'alumine est déjà atteint. Nous obtenons des densités satisfaisantes et les échantillons sont relativement homogènes, surtout lors de l'utilisation du dépôt d'or par oxydo-réduction. Examinons maintenant certains aspects particuliers de la croissance des nanofils dans les pores de l'alumine nanoporeuse et l'interprétation que l'on peut en donner, avant de faire une comparaison avec les nanofils crus hors alumine et de conclure.

#### 4.4.2 LIMITES POSSIBLES

Commençons par les paramètres pouvant être limitant dans la réalisation des nanofils dans les pores de l'alumine.

Premièrement, le dépôt des catalyseurs au fond des pores pose évidemment quelques problèmes par rapport au dépôt sur un substrat de silicium massif par exemple. Néanmoins, comme nous l'avons vu au chapitre 3, ces problèmes ont été résolus par l'utilisation de méthodes adaptées.

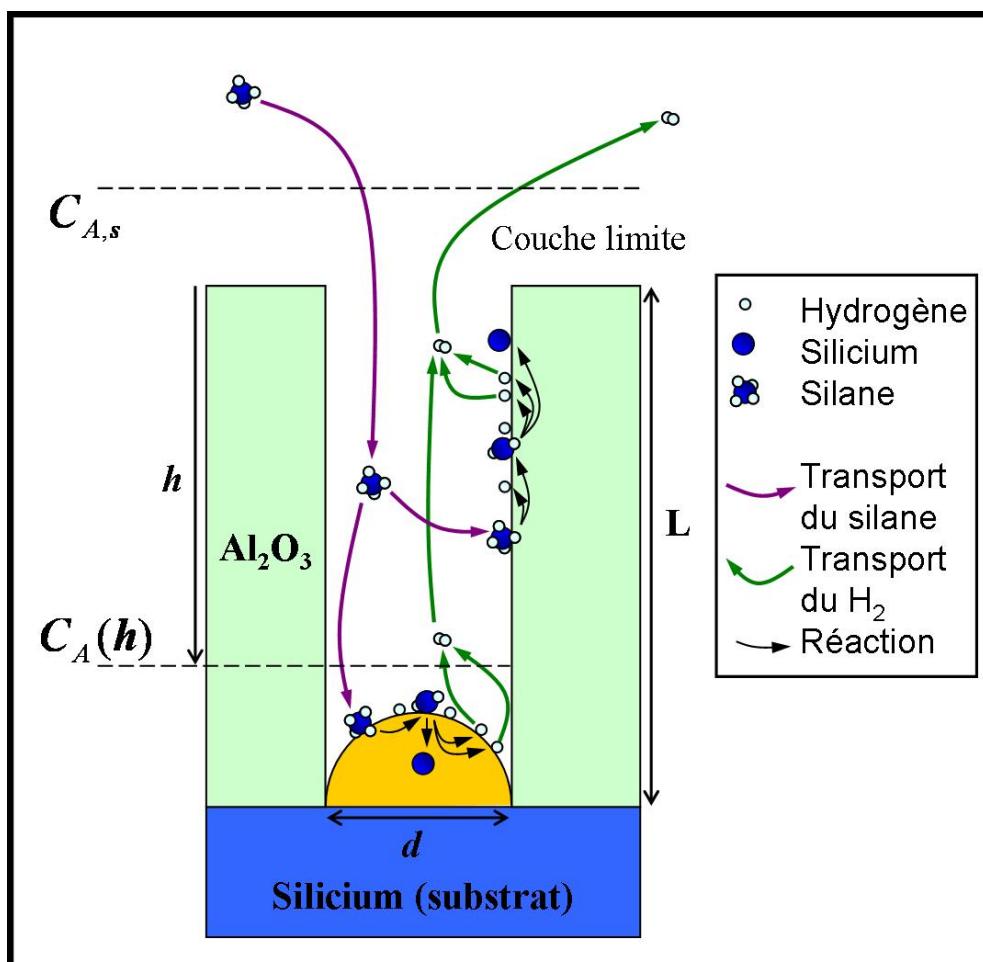
Deuxièmement, la croissance des nanofils dans les pores est nécessairement plus complexe que sur substrat massif, ne serait-ce que pour les flux de gaz dans cette géométrie confinée. Ce point, qui est discuté dans les pages suivantes, impose des limites aux paramètres ajustables de la croissance.

Enfin, après la croissance, les nanofils dans les pores peuvent présenter des propriétés bien différentes de ceux sur silicium massif. Par exemple, les propriétés électroniques en général sont très affectées par les états de surface étant donné la taille réduite des nanofils. Or les états de surface vont beaucoup dépendre du matériau entourant les nanofils. En général, une surface nue de silicium s'oxyde à l'air en créant des défauts. Pour éviter cela, on utilise souvent une passivation de la surface en enrobant le fil dans un oxyde de bonne qualité. Une bonne passivation consiste donc, par exemple,

à oxyder les fils de manière contrôlée afin de créer une fine coquille de  $SiO_2$  autour. Dans le cas des nanofils crus dans l'alumine, on observe deux configurations. Si le fil remplit tout le pore, la surface de silicium extérieure est donc en contact avec de l'alumine. Celle-ci peut alors jouer le rôle d'oxyde de passivation, même s'il conviendrait d'en étudier la qualité plus en détails. En revanche, si le fil ne remplit pas tout le pore (*i.e.* que son diamètre est inférieur à celui du pore) il reste du vide entre les parois du pore et la surface extérieure du fil. Il convient alors de passer les fils suivant les applications qu'on envisage.

### Le problème de l'apport gazeux

La géométrie particulière confinée imposée par la croissance dans des pores pose évidemment la question du renouvellement des espèces gazeuses. Intuitivement, les espèces réactives gazeuses doivent avoir plus de mal à atteindre le fond des pores, surtout lorsque le rapport d'aspect  $\eta$  (profondeur du pore/diamètre du pore) est grand. En effet, le précurseur gazeux peut être adsorbé sur les parois du pore et éventuellement y réagir. Nous allons ici mettre en évidence les paramètres qui font que les gaz peuvent ou ne peuvent pas atteindre le fond du pore, puis nous tenterons de les quantifier dans notre cas pour déterminer les limites imposées par notre géométrie confinée. La figure 4.35 illustre les paramètres du problème.



**Fig. 4.35:** Schéma des flux de gaz dans un pore de l'alumine.  $C_{A,s}$  est la concentration en silane à la surface alors que  $C_A(h)$  est la concentration à la profondeur  $h$ . Pour participer à la croissance, le silane doit donc diffuser jusqu'au fond du pore, et ce, sans se déposer et/ou réagir sur les parois. Le dihydrogène est ensuite évacué.

$C_A(h)$  est la concentration en silane à la profondeur  $h$  et  $C_{A,s}$  est la référence en surface. Fitzer *et al.* [113] se sont intéressés au problème de la diffusion des gaz dans un pore et ont proposé un modèle permettant de calculer  $C_A(h)$ . Ils distinguent deux régimes : le régime stationnaire, pendant lequel les pores ne changent pas d'aspect (*i.e.* on n'a pas de dépôt latéral), et le régime non-stationnaire, pendant lequel on a un dépôt latéral faisant diminuer le diamètre des pores.

Notre but étant de déterminer les conditions dans lesquelles la croissance est possible, il nous faut éviter le dépôt latéral qui boucherait les pores et conduirait à un arrêt de la croissance des nanofils à l'intérieur. Nous pouvons donc nous placer dans le régime permanent. Dans ce cas, la concentration en silane  $C_A(h)$  à la profondeur  $h$  est donnée par l'équation 4.6

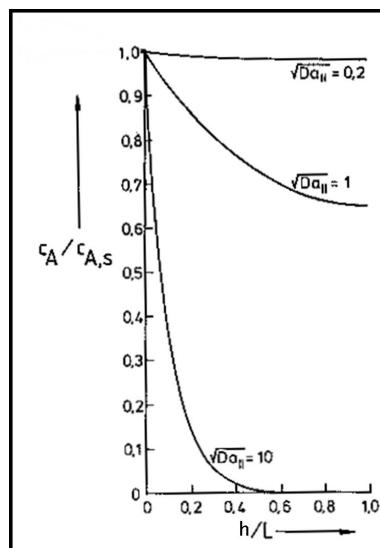
$$C_A(h) = C_{A,s} \frac{e^{\sqrt{Da_{II}}(1-h/L)} + e^{-\sqrt{Da_{II}}(1-h/L)}}{e^{\sqrt{Da_{II}}} + e^{-\sqrt{Da_{II}}}} \quad (4.6)$$

Où  $Da_{II}$  est le second coefficient de Damköhler défini par :

$$Da_{II} = \frac{k_s (A_{in})_v L^2}{D_e} \quad (4.7)$$

Avec  $k_s$  la constante de réaction chimique à la surface intérieure des pores,  $(A_{in})_v$  la surface interne des pores par unité de volume,  $L$  la profondeur totale des pores et  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif. Notons que le modèle utilisé tient compte uniquement de la diffusion des molécules de silane dans le pore, et de leur possibilité d'adsorption réactive sur les parois du pore. Mais, par exemple, l'évacuation des molécules de dihydrogène n'est pas du tout prise en compte.

La figure 4.36 présente des courbes issues de [113] montrant des profils calculé de  $C_A(h)$  pour différentes valeurs de  $Da_{II}$ . Pour des grandes valeurs de  $Da_{II}$  on a une concentration en fond de pore très faible comparée à celle en surface alors que pour des petites valeurs de  $Da_{II}$  la concentration varie relativement peu dans la profondeur du pore.



**Fig. 4.36:** Profils calculés de la concentration en silane normalisée en fonction de la profondeur normalisée dans le pore pour différentes valeurs de  $Da_{II}$  issus de [113].

## Paramètres critiques

Le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  des molécules de silane dans le pore doit donc être estimé dans notre cas. Mu *et al.* [114] ont étudié l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du diamètre des pores dans lesquels un gaz se propage. Ils ont utilisé du dioxygène et une température de 343 K. Il montrent que pour des pores de l'ordre de 75 nm, la diffusion des molécules se fait essentiellement dans le régime de Knudsen (*i.e.* on néglige les interactions entre molécules au profit des collisions avec les parois du pore). Cela est valable si le libre parcours moyen des molécules devient grand devant le diamètre du pore. Le libre parcours moyen dans le cas d'un gaz parfait est proportionnel à  $T/\sigma^2$  où  $T$  est la température et  $\sigma$  le diamètre des particules. Les molécules de silane étant plus grosses que celles de dioxygène, le libre parcours moyen va diminuer. Mais la température de nos dépôts est de l'ordre de 450 °C à 550 °C (723 à 823 K), soit deux fois plus que 343 K. Le libre parcours moyen dans notre cas va donc augmenter. Au total, si l'on considère que la température est environ deux fois plus élevée dans notre cas et les molécules de silane sont environ 1.5 fois plus grosses que celles de dioxygène, le libre parcours moyen sera du même ordre de grandeur que dans l'article cité ( $2/1.5^2 \approx 0.9$ ).

On est donc dans le cas du régime de diffusion Knudsen et alors  $D_e = d\bar{v}/2$  où  $d$  est le diamètre moyen des pores, et  $\bar{v}$  la vitesse moyenne des molécules. Dans le cas de pores cylindriques, de diamètre  $d$ , on a aussi  $(A_{in})_v = 4/d$ . L'équation 4.7 peut donc s'écrire :

$$Da_{II} = \frac{8k_s L^2}{\bar{v}d^2} = \frac{8k_s}{\bar{v}} \left(\frac{L}{d}\right)^2 \quad (4.8)$$

De l'équation 4.8, on déduit l'augmentation de  $Da_{II}$  avec le rapport d'aspect des pores  $\eta = L/d$ . Ce qui est relativement intuitif puisque, d'après la figure 4.36, cela signifie que le gradient de concentration dans la profondeur du pore augmente avec  $\eta$ .

Il reste maintenant à estimer  $k_s$  et  $\bar{v}$  dans l'équation 4.8.

En considérant qu'on a un gaz parfait avec une distribution des vitesses de Maxwell<sup>2</sup>, on peut exprimer la valeur moyenne du module de la vitesse des molécules du gaz selon l'équation suivante :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (4.9)$$

Avec  $m$  la masse moléculaire du gaz et  $k$  la constante de Boltzmann. Cependant, dans le cas d'un mélange,  $m$  doit être remplacé par  $m'$  qui s'exprime :

$$\frac{m'}{2} = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad (4.10)$$

Où  $m_a$  et  $m_b$  sont les masses moléculaires des deux gaz. Dans notre cas (le silane dans du dihydrogène) on a donc :

---

<sup>2</sup>La statistique de Maxwell-Boltzmann suppose l'absence d'interaction entre les particules concernées : elle n'est donc valable en toute rigueur que pour un gaz parfait classique. Elle est toutefois utilisable aussi comme approximation du comportement d'un gaz réel quand il est possible de négliger les interactions entre ses particules, mais ne peut s'appliquer, par exemple, à aucun liquide. Pour plus de détails, voir : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_distribution\\_des\\_vitesses\\_de\\_Maxwell](http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_distribution_des_vitesses_de_Maxwell).

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4kT}{\pi m'}} = \sqrt{\frac{4k(m_{SiH_4} + m_{H_2})}{\pi m_{SiH_4} m_{H_2}}} T^{1/2} \quad (4.11)$$

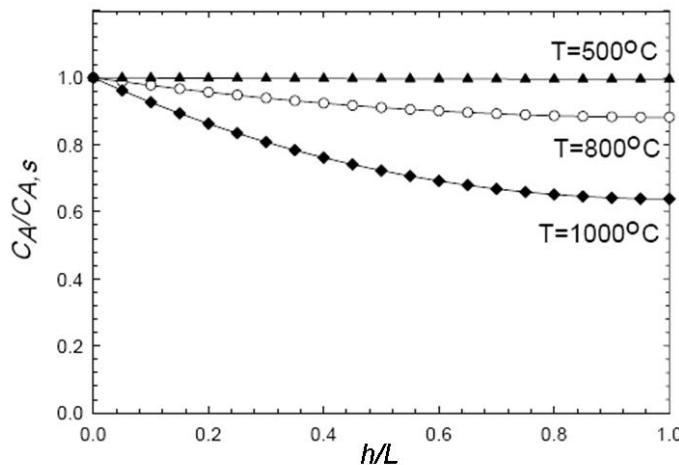
La vitesse moyenne des molécules  $\bar{v}$  est donc proportionnelle à  $\sqrt{T}$ .

D'autre part, les réactions de dissociation du silane en phase gazeuse et sur des surfaces ont été beaucoup étudiées surtout pour leur influence sur les procédés de dépôt CVD [115]. Le processus de décomposition du silane en silicium, libérant deux molécules d'hydrogène est cependant un phénomène complexe résultant de multiples équilibres ou réactions et impliquant d'autres espèces chimiques (entre autres les silènes  $SiH_3$ ,  $SiH_2$ ,  $SiH$  ou le disilane  $Si_2H_6$ ). Il est donc relativement difficile de déterminer précisément  $k_s$ . Cependant, en première approximation,  $k_s$  peut être interprété comme la constante d'un système du premier ordre, ayant donc la forme suivante :

$$k_s = A e^{-\frac{E_{eff}}{RT}} \quad (4.12)$$

Avec  $A$  et  $E_{eff}$  les paramètres effectifs d'Arrhénius. Ce qui veut dire que  $k_s$  est proportionnelle à  $e^{-\frac{E_{eff}}{RT}}$ . Au total,  $Da_{II}$  est donc proportionnel à  $T^{-1/2} e^{-\frac{E_{eff}}{RT}}$ . Même s'il est difficile d'évaluer précisément l'énergie d'activation effective  $E_{eff}$ , on peut raisonnablement penser que  $E_{eff} \approx 100$  KJ/mol est un ordre de grandeur correct (par exemple dans [116] l'énergie d'activation de la décomposition du silane en surface d'un cristal de silicium est de 71 kJ/mol environ). Dans ce cas,  $Da_{II}$  est croissant avec la température dans la gamme concernée ( $300 < T < 1000$  K). Les courbes du profil de la concentration en silane dans la profondeur du pore ont donc l'allure de celles présentées sur la figure 4.36 avec le gradient de concentration augmentant avec la température.

Lew *et al.* [38] ont évalué le coefficient  $Da_{II}$  dans le cas du silane pour différentes températures en utilisant pour  $k_s$  la valeur pour la dissociation du silane sur silicium. Ils se sont placés dans le cas de pores de 200 nm de diamètre et de 25  $\mu\text{m}$  de profondeur ( $\eta = 125$ ). Les profils calculés qui en découlent sont présentés figure 4.37.

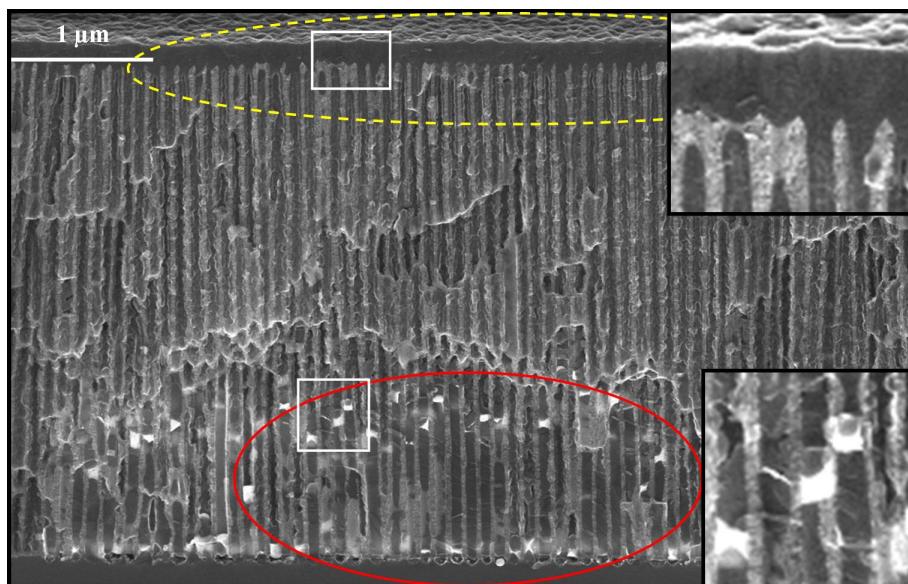


**Fig. 4.37:** Profils issus de [38] de la concentration en silane normalisée calculée en fonction de la profondeur normalisée dans le pore pour différentes valeurs de  $T$  dans le cas du silane et dans des pores de rapport de forme  $\eta = 125$ .

Les auteurs déterminent ainsi une température limite de 500 °C environ au-delà de laquelle le ratio  $C_A(L)/C_{A,s}$  diminue progressivement. Ils observent aussi au-delà de 505 °C un dépôt de silicium sur

les parois et une obstruction du pore.

Nos conditions sont presque les mêmes à priori, à l'exception du rapport de forme des pores. Il est au moins deux fois plus petit dans notre cas :  $\eta \leq 4000/80 = 50$ . En conséquence, on peut s'attendre à trouver une "température critique" (au-delà de laquelle un dépôt latéral significatif a lieu et le pore se bouche petit à petit) légèrement supérieure à 500 °C. En pratique, nous avons pu faire des croissances jusqu'à 550 °C environ sans observer de dépôt significatif sur les parois des pores. Et au-delà, nous avons bien observé une obstruction des pores relativement rapide par un dépôt de silicium sur les parois. La figure 4.38 illustre très bien le phénomène. La croissance des nanofils a commencé de manière normale dans les pores avant d'être interrompue par l'obstruction de ces derniers du fait du silicium déposé sur les parois. Le dépôt latéral prend clairement tout le pore en haut alors qu'il est à peine visible en bas, ce qui prouve l'existence d'un gradient de concentration en silane non négligeable. La vitesse de croissance, qu'elle soit fixée par un équilibre thermodynamique ou cinétiquement limitée, risque de dépendre linéairement de la concentration en silane disponible. Il faut donc se méfier des mesures de vitesses effectuées dans les cas où les pores sont à la limite de l'obstruction, celles-ci pouvant être faussées si le gradient de concentration en silane n'est pas négligeable dans la profondeur du pore.



**Fig. 4.38:** Images MEB d'un échantillon ayant subit une croissance à 600 °C. La croissance des nanofils a démarré comme habituellement (les nanofils sont cerclés de trait continu rouge) mais l'obstruction des pores y a mis fin prématurément (cercle pointillé jaune). Les zones agrandies en inserts sont dans les rectangles blancs.

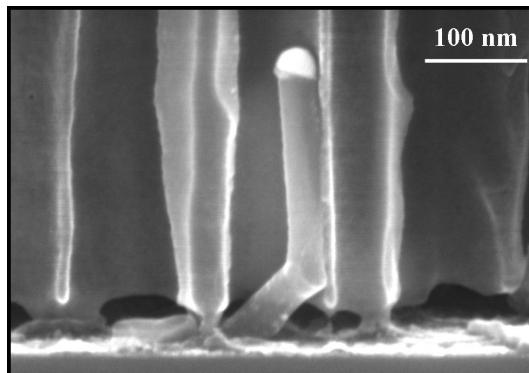
D'après les prévisions théoriques et en accord avec les constats expérimentaux, nous pouvons donc dire que la température maximale de croissance dans les pores envisageable dans notre cas est de 550 °C environ. Pour modifier cette limite, on peut changer le rapport de forme des pores ou éventuellement changer le régime de diffusion du gaz (mais cela implique des modifications importantes sur la pression ou le diamètre des pores).

Par ailleurs, notons que si l'on se place à des températures supérieures à cette limite, nous remplissons progressivement les pores. Dans ce cas, et sous réserve que leur rapport de forme ne soit pas trop élevé, il est possible de les remplir quasiment totalement. Cette approche originale sera illustrée dans le paragraphe 4.5.

#### 4.4.3 LE CONFINEMENT ET LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES NANOFILS

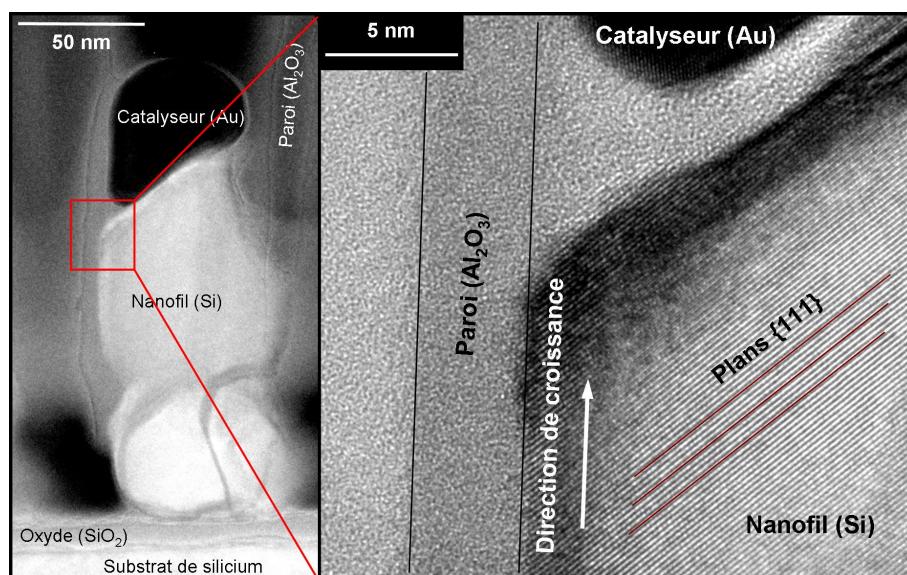
L'un des buts de l'utilisation de l'alumine était de guider la croissance des nanofils et ainsi d'en maîtriser la direction. Un intérêt serait alors de faire croître des nanofils verticalement en épitaxie sur un substrat de type  $\langle 100 \rangle$  (malgré leur direction de croissance préférentielle  $\langle 111 \rangle$ ). Dans ce paragraphe, nous allons donc nous intéresser à la structure des nanofils crus dans les pores.

Comme expliqué dans le paragraphe 4.3.2, les nanofils de diamètre supérieur à 20 nm environ favorisent la croissance selon une direction  $\langle 111 \rangle$ .



**Fig. 4.39:** Image MEB d'un nanofil cru dans l'alumine. Le fil fait un coude au contact de la paroi.

Lorsque la croissance a lieu dans les pores de l'alumine cependant, les nanofils semblent parfois être "forcés" par les parois à changer de direction en cours de croissance. La figure 4.39 montre une image MEB d'un nanofil dans un pore faisant un coude au contact de la paroi. On peut penser que la direction de croissance est modifiée par la présence de la paroi qui "gêne" le fil dans sa croissance. Celui-ci pourrait donc croître selon une direction  $\langle 111 \rangle$ , créer un défaut cristallin à l'emplacement du coude contre la paroi du pore, puis repartir dans une direction  $\langle 111 \rangle$  à nouveau.

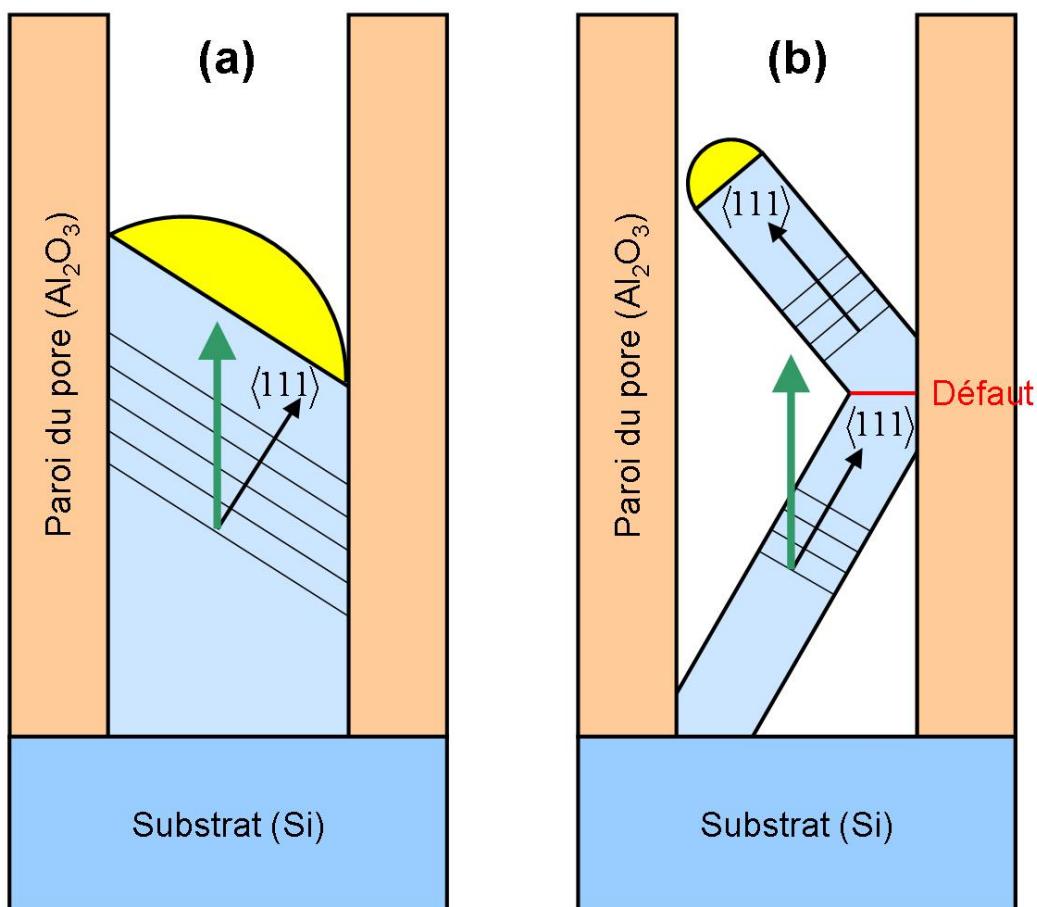


**Fig. 4.40:** Image MET haute résolution d'un nanofil cru dans l'alumine. Les plans  $\{111\}$  sont visibles. La direction de croissance (axe du fil) est différente de la direction  $\langle 111 \rangle$  usuelle. En revanche, le plan de croissance (interface catalyseur–nanofil) est bien un plan  $\{111\}$ . (Image réalisée par Martien den Hertog (Lemma)).

En revanche, si le nanofil remplit tout le pore, il ne peut pas faire de coude. La figure 4.40 montre (à

droite) une image MET haute résolution d'un détail de la figure 4.28 présentée dans le paragraphe 4.4.1 (et rappelée en plus petit ici à gauche). Les plans {111} sont visibles et mis en évidence sur la figure de droite. L'axe du nanofil est dans l'axe du pore, parallèle aux parois. Le plan d'interface entre le nanofil et le catalyseur (appelé plan de croissance) est un plan de type {111}. La direction de croissance du nanofil n'est pas normale au plan de croissance et n'est donc pas une direction  $\langle 111 \rangle$  naturelle. Elle est imposée par le pore qui guide la croissance, même si celle-ci se fait selon un plan incliné. Notons que l'orientation du cristal de silicium n'est pas imposée par une épitaxie sur le substrat dans ce cas à cause de la couche d'oxyde présente en fond de pore. Elle est déterminée dans les premiers stades de la croissance.

Lorsque la direction  $\langle 111 \rangle$  du cristal de silicium n'est pas dans l'axe du pore, les nanofils semblent donc réagir au confinement imposé par les pores de deux manières principales, schématisées sur la figure 4.41.

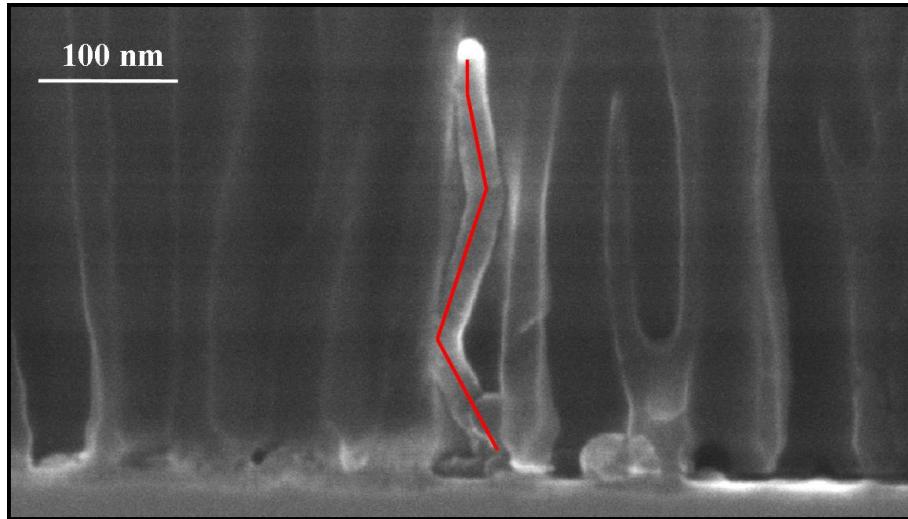


**Fig. 4.41:** Schéma des deux possibilités de croissance avec un plan de croissance {111} n'étant pas dans l'axe du pore. Les grosses flèches vertes indiquent la direction moyenne du nanofil.

Premièrement (a), lorsque le nanofil rempli le pore, la croissance se fait bien selon un plan {111} mais l'axe du fil et donc la direction de croissance sont déterminés par la direction du pore. Dans ce cas, la direction de croissance peut être non-normale au plan de croissance (c'est le cas sur la figure 4.40).

Deuxièmement (b), lorsque le nanofil est suffisamment petit par rapport au diamètre du pore, la croissance se fait dans une direction  $\langle 111 \rangle$  usuelle et le nanofil fait des coups au contact des parois. L'axe du nanofil est dans ce cas dans une direction classique  $\langle 111 \rangle$  mais la direction moyenne du nanofil

est celle de l'axe du pore. Le fil fait des zigzags dans le pore. Chaque coude donne probablement lieu à des défauts du cristal et les directions intermédiaires peuvent alors toutes être des directions  $\langle 111 \rangle$ . Un exemple d'image MEB d'un tel cas de nanofil est présenté figure 4.42.



**Fig. 4.42:** Image MEB d'un nanofil de petit diamètre (relativement à celui des pores) poussant en zigzag dans le pore.

La direction de croissance réelle et locale peut donc varier mais dans les deux cas, le plan de croissance est de type  $\{111\}$ , et la direction moyenne de croissance est celle du pore. La croissance est donc bien guidée par le pore. Dans le cas où la direction  $\langle 111 \rangle$  du cristal est dans l'axe du pore, il n'y a évidemment aucun problème de guidage. Le nanofil suit sa direction de croissance naturelle  $\langle 111 \rangle$  et reste dans l'axe du pore.

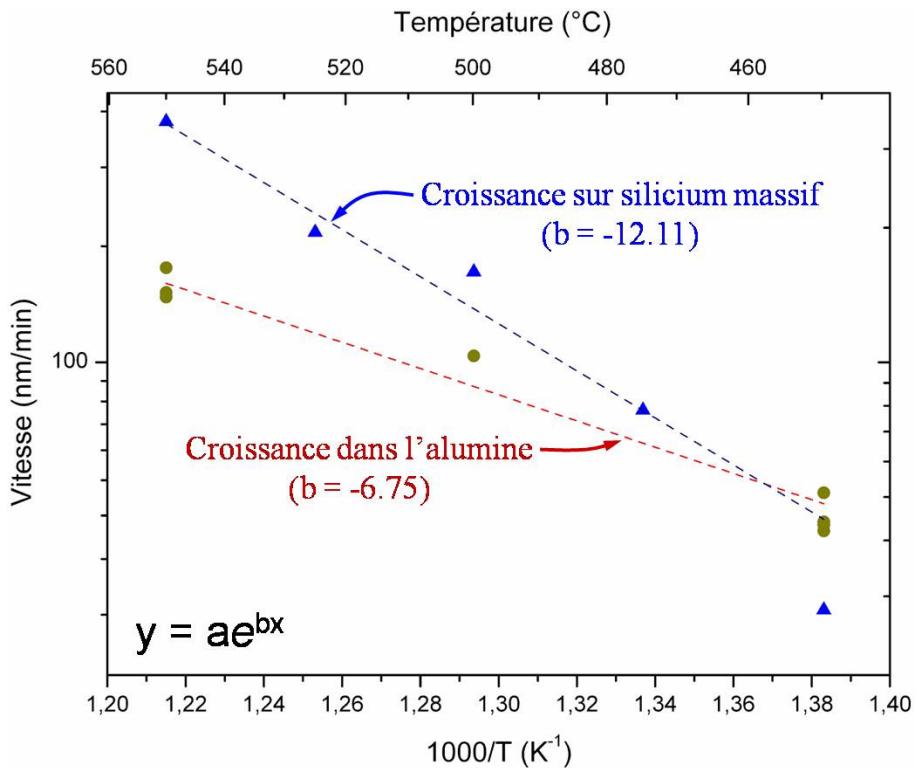
Des études par rayons X seraient maintenant souhaitables pour une meilleure quantification, notamment du nombre de nanofils dans chacun des différents cas. La quantité de défauts cristallins présents dans les nanofils est aussi très importante et pourrait être étudiée. Enfin, des mesures de contraintes pourraient être avantageusement comparées aux estimations effectuées sur les nanofils crus sur silicium massif et présentées dans le paragraphe 4.3.2

#### 4.4.4 COMPARAISON DE LA CROISSANCE SUR SILICIUM MASSIF ET DANS L'ALUMINE

D'après ce qui précède, nous pouvons dire que la croissance des nanofils dans les pores de l'alumine est relativement similaire à la croissance sur silicium massif, sous réserve de se placer dans un régime où le confinement ne pose pas de problème d'apport gazeux évidemment. C'est-à-dire qu'il est possible de faire croître des nanofils dans les pores de l'alumine, et que ceux-ci ne présentent pas des propriétés structurales notablement dégradées par rapport à ce que l'on aurait pu obtenir hors alumine.

Nous avons comparé les mesures de vitesses de croissance des nanofils dans l'alumine en fonction de la température à des mesures similaires sur silicium massif. La figure 4.43 présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température pour des croissances sur les deux types de substrat. À basse température (autour de 450 °C), les vitesses de croissance dans et hors de l'alumine sont très proches. En revanche, à plus haute température (entre 500 et 550 °C), les nanofils poussent plus vite hors de l'alumine. Cette différence entraîne une différence sur les pentes des droites en échelle logarithmique dont on peut déduire une énergie d'activation comme déjà expliqué au

paragraphe 4.4.1. On obtiendrait donc ici une énergie d'activation plus importante pour la croissance sur silicium massif.



**Fig. 4.43:** Évolution de la vitesse de croissance des nanofils en fonction de la température, sous 3.7 L/mn de dihydrogène et 25 mL/mn de silane dans l'alumine (ronds rouges) et sur silicium massif (triangles bleus). Avec la pente de la droite, on peut déduire une énergie d'activation. (*Les données sur silicium massif viennent du travail de thèse de Florian Dallhuin, CNRS/LTM*).

Cela est relativement étonnant pour plusieurs raisons. Premièrement, cette énergie d'activation est le reflet du phénomène limitant la croissance. Or nous avons vu que cela pouvait être l'adsorption réactive du silane sur la gouttelette d'or et/ou la précipitation sur le cristal de silicium solide des atomes de silicium dissous dans cette gouttelette. En admettant donc que le phénomène limitant soit thermiquement activé, il est difficile d'imaginer pourquoi l'énergie d'activation serait différente pour les gouttelettes dans les pores de l'alumine et celles sur le substrat massif. Un tel changement se justifierait si le métal était différent par exemple, ce qui n'est pas le cas ici. Deuxièmement, en admettant même que les énergies d'activations puissent être différentes respectivement dans et hors de l'alumine, il semble plus probable, *a priori*, que l'énergie d'activation soit plus importante dans l'alumine.

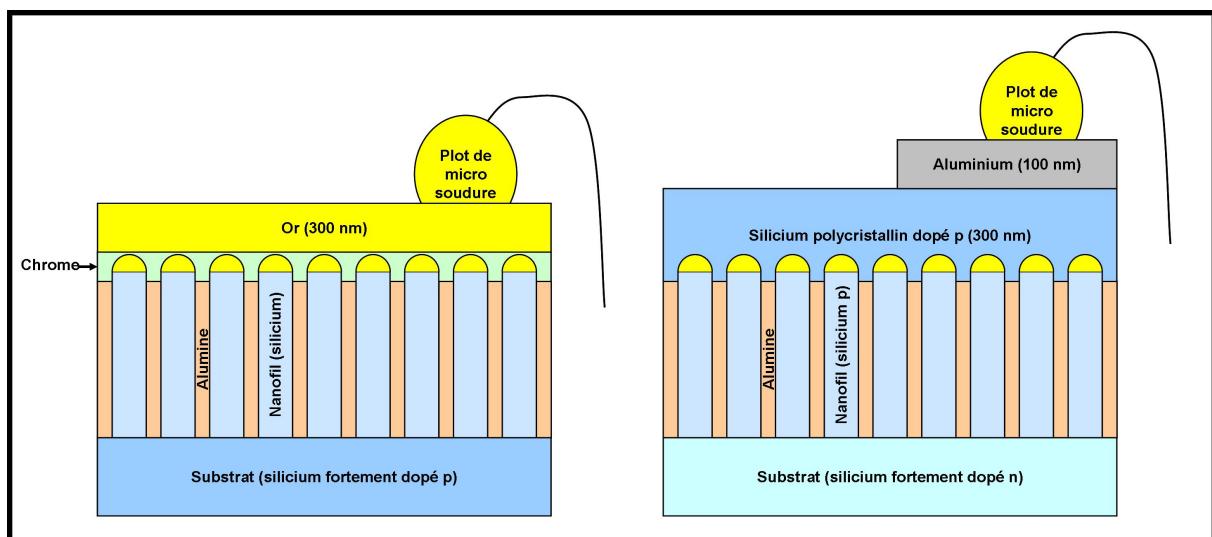
Les résultats de la figure 4.43 suggèrent qu'il faut, en réalité, prendre en compte un autre paramètre. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.4.1, la température de 550 °C est un maximum pour la croissance dans les pores, ceux-ci se bouchant pour des températures plus élevées. De fait, on observe un léger dépôt de silicium sur les parois des pores déjà à 550 °C, conduisant probablement à une petite baisse de la concentration en silane au fond du pore. Cela explique la diminution, lorsque la température augmente, des vitesses de croissance observées par rapport aux vitesses mesurées sur silicium massif. En conséquence, les vitesses de croissance mesurées dans l'alumine pour 500 et 550 °C sont plus faibles que celles correspondantes sur silicium massif à cause de l'effet de confinement dans les pores. L'énergie d'activation qui en découle est donc biaisée et ne reflète pas uniquement la limite du

phénomène d'adsorption réactive ou de cristallisation, mais aussi cette limitation dûe au confinement imposé par les pores. Nous pouvons supposer qu'en l'absence de cette limitation, les vitesses seraient comparables à celles mesurées sur silicium massif.

En ce qui concerne la structure des nanofils, d'après les observations en MET, les nanofils crûs dans l'alumine ne semblent pas présenter significativement plus de défauts que ceux crûs sur silicium massif. Il faudrait cependant une caractérisation plus systématique pour plus de précisions. La géométrie confinée peut, *a priori*, induire facilement des contraintes différentes de celles observées sur silicium massif et une étude adaptée serait notamment très intéressante.

#### 4.4.5 PREMIÈRES MESURES DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Beaucoup d'applications potentielles des nanofils de silicium utilisent leurs propriétés de transport. De plus, la géométrie utilisée dans la croissance de nos échantillons est particulièrement adaptée à une prise de contact directe et aisée en face avant. La figure 4.44 présente ainsi les deux types d'empilements que nous avons réalisés sur nos échantillons. Tous les échantillons sur lesquels nous avons pris des contacts en réalisant des empilements présentaient des nanofils qui dépassaient des pores, plus ou moins selon les échantillons mais jamais de plus de quelques centaines de nanomètres. Les dépôts métalliques ont été effectués par évaporation à travers un masque solide donnant des plots circulaires allant de 2 à 6 mm de diamètre. Pour les mesures électriques DC, nous avons utilisé un équipement qui fixe une tension et mesure le courant résultant. Cependant un courant maximal était fixé pour éviter de "griller" les dispositifs.



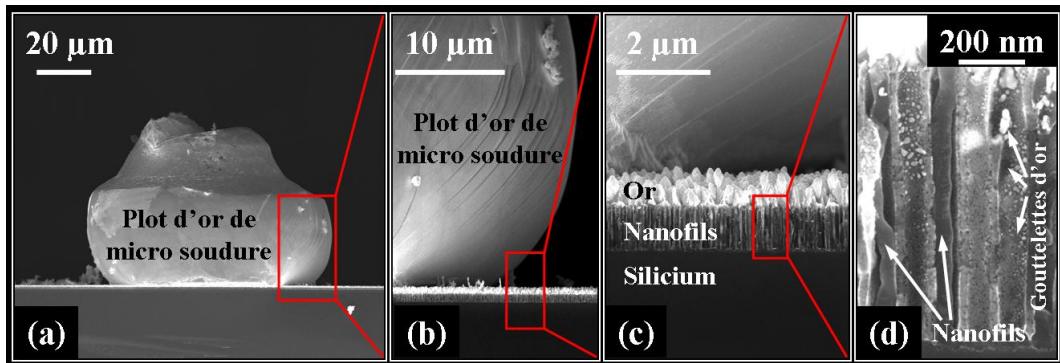
**Fig. 4.44:** Schéma des deux types d'empilements réalisés pour contacter les nanofils. Dans les deux cas, le second contact est pris face arrière du substrat fortement dopé.

A gauche, le substrat est fortement dopé p. Le dopage des nanofils n'est pas connu mais ils ne sont pas intentionnellement dopés (comme ça pourrait être le cas si nous ajoutions un gaz dans ce but pendant la croissance). Nous avons simplement déposé une fine couche d'accroche de chrome (environ 5 à 10 nm) puis quelques centaines de nanomètres d'or. Une micro-soudeuse nous a ensuite permis de faire un contact entre la couche d'or en surface et une patte métallique permettant de brancher un fil adapté. Le second contact est pris face arrière, sur le silicium fortement dopé du substrat.

A droite, le substrat est fortement dopé n. La croissance des nanofils a été faite en ajoutant un

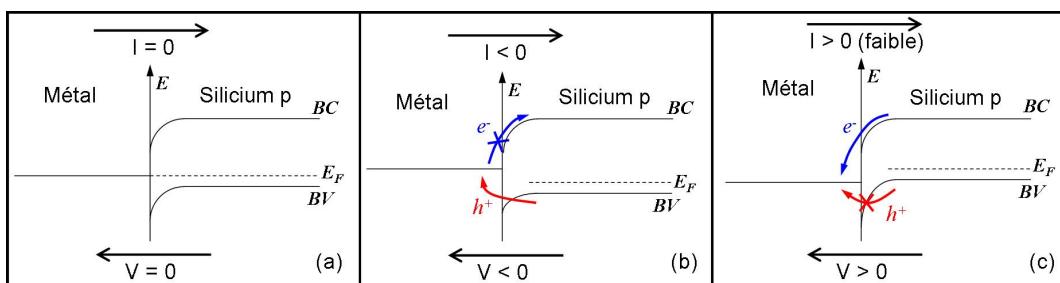
peu de TMA au mélange gazeux pour tenter de doper les nanofils avec de l'aluminium (Le dopage serait alors de type p). Nous avons ensuite fait un dépôt de silicium polycristallin dopé p de quelques centaines de nanomètres suivi d'un dépôt d'aluminium pour assurer un bon contact avant de micro-souder. Le second contact est pris, là aussi, en face arrière.

La figure 4.45 montre des images MEB sur la tranche d'un échantillon dans le premier cas (cas de gauche sur la figure 4.44). Des mesures électriques ont été effectuées avant de cliver l'échantillon au milieu du plot pour pouvoir l'observer ainsi. Les nanofils dépassaient de plusieurs centaines de nanomètres dans ce cas. Cela explique l'aspect très rugueux de la couche de chrome-or visible sur l'image (c). Nous avons néanmoins effectué des mesures électriques sur ce type d'échantillons.



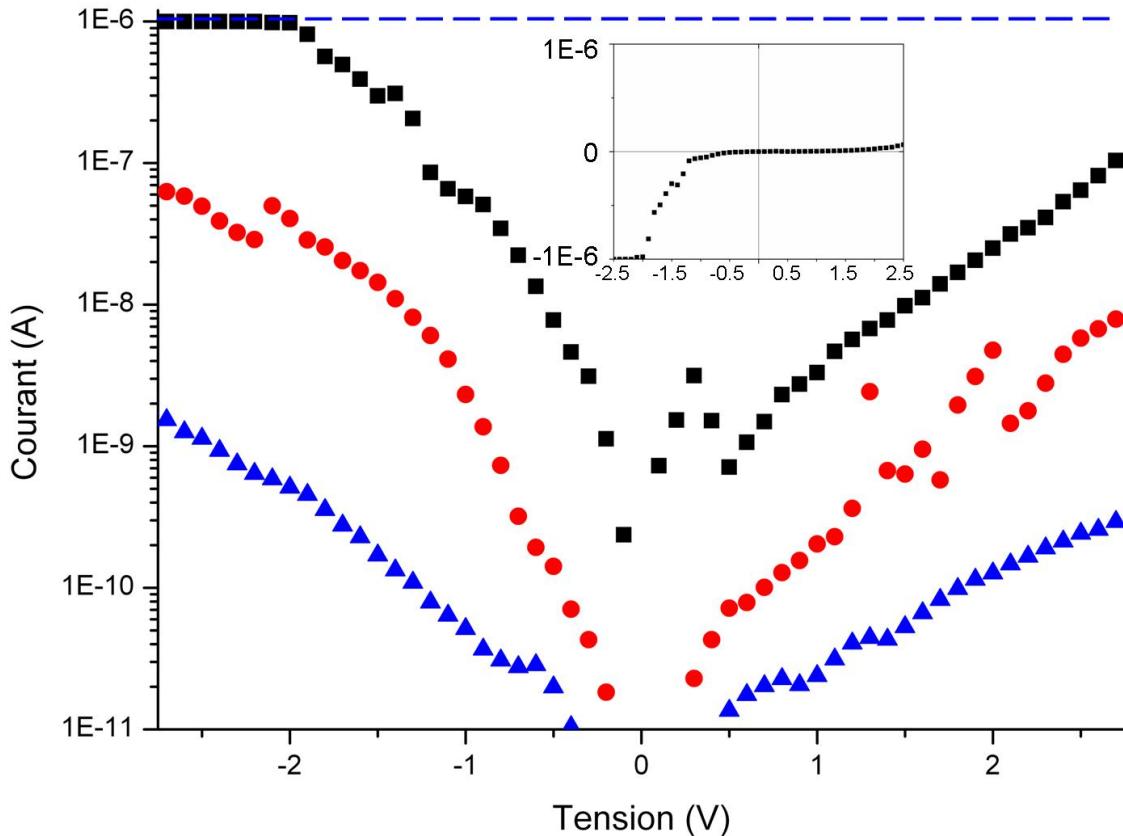
**Fig. 4.45:** Images MEB sur la tranche d'un échantillon sur lequel l'empilement avec le chrome et l'or (figure 4.44 à gauche) a été réalisé pour faire le contact supérieur.

La figure 4.46 présente les diagrammes de bandes simplifiés d'une jonction Schottky entre un métal et du silicium dopé p. A tension nulle (a), les bandes de valence et de conduction du silicium sont courbées au voisinage de la jonction pour ajuster les niveaux de Fermi. Il y a respectivement un réservoir d'électrons dans le métal et un réservoir de trous dans le silicium. Avec une tension négative appliquée au métal (b), les trous passent mieux la barrière dans le sens contribuant au courant négatif mais pas les électrons. Un courant négatif non négligeable apparaît donc. Avec une tension positive sur le métal (c), les trous ne peuvent pas passer facilement du silicium vers le métal puisque la barrière qu'ils doivent traverser a augmenté et seuls quelques électrons minoritaires peuvent passer du silicium vers le métal, créant un très faible courant positif.



**Fig. 4.46:** Diagrammes d'énergie d'une jonction Schottky entre un métal et du silicium dopé p. A tension nulle (a) les bandes de valence et de conduction du silicium sont courbées au voisinage de la jonction et on a un réservoir de trous dans le silicium et d'électrons dans le métal. Avec une tension négative (b), les trous peuvent contribuer à faire apparaître un courant négatif non négligeable. Avec une tension positive (c), les trous ne passent plus du silicium vers le métal puisque la barrière qu'ils doivent traverser a augmenté. Seuls quelques électrons minoritaires peuvent passer dans le sens d'un courant positif très faible.

Dans le cas des dispositifs réalisés selon le schéma de gauche de la figure 4.44, nous devrions observer un comportement approchant celui d'une jonction Schottky entre le métal déposé pour faire le contact en face avant et le silicium des nanofils. Nous devrions donc faire passer du courant plus facilement dans un sens de polarisation (lorsque le métal est polarisé négativement par rapport au silicium).

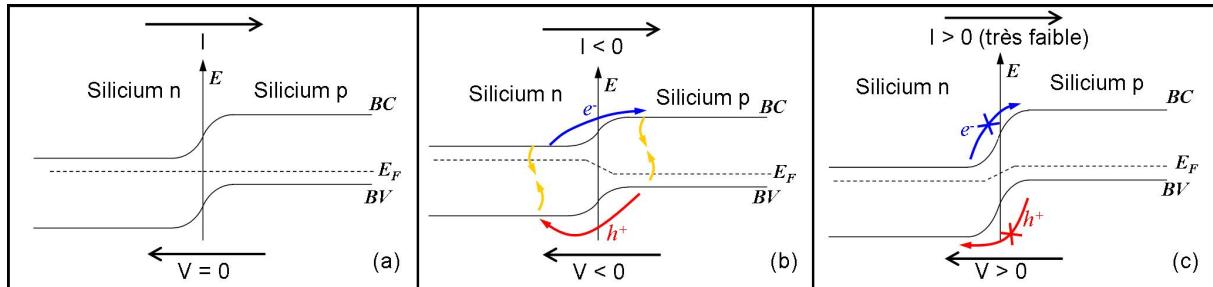


**Fig. 4.47:** Courbes du courant en fonction de la tension dans trois échantillons de type Schottky (schéma de gauche sur la figure 4.44). Les pentes de l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée sont plus importantes dans le sens négatif, correspondant à ce qui est attendu d'après la figure 4.46. La droite pointillée bleue marque la limite de courant imposée dans les nanofils. En insert, une des courbes en échelle linéaire permet de mieux voir un sens passant et un sens bloquant.

La figure 4.47 montre des courbes du courant en fonction de la tension pour trois échantillons présentant un empilement de ce type. Les pentes de l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée sont plus grandes dans le sens passant (tension négative appliquée au métal par rapport au silicium). Le courant dans le sens bloquant est non négligeable et le comportement est donc loin d'être parfait. Néanmoins, du courant passe à travers les nanofils et suit une tendance conforme à ce que l'on pouvait attendre.

Après des mesures avec des courants injectés plus importants que sur la figure 4.47, nous avons observé des courts-circuits. Or sur l'image MEB (d) de la figure 4.45, des petites gouttelettes d'or sont bien visibles tout le long des parois et des nanofils. Nous pensons donc que le courant trop élevé dans les nanofils a suffisamment chauffé le matériau pour faire migrer dans les pores l'or déposé en surface. La conduction pouvait alors se faire entre l'or et le silicium fortement dopé directement, donnant un contact ohmique. Ces considérations semblent indiquer que le nombre de nanofils assurant la conduction était relativement faible. Il faut donc traiter les résultats obtenus avec prudence.

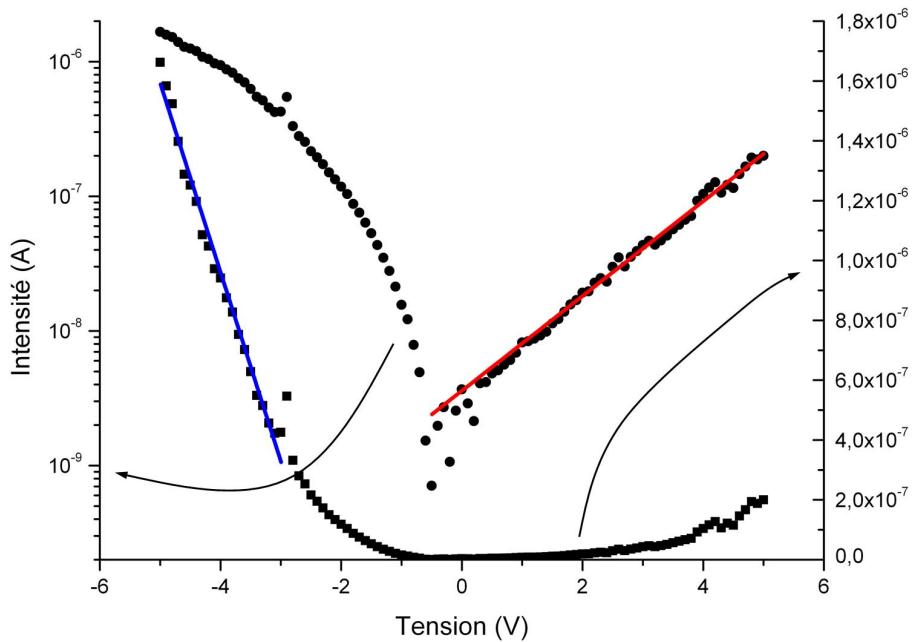
Le deuxième type d'empilement réalisé (schéma de droite sur la figure 4.44) a l'avantage de comporter une couche épaisse de silicium entre le métal du contact face avant et les nanofils. Cela devrait permettre de limiter cet effet de migration de l'or. Dans ce type d'échantillons, le contact face arrière étant ohmique, nous avons plutôt une jonction de type p–n entre les nanofils *a priori* dopés p et le substrat fortement dopé n.



**Fig. 4.48:** Diagrammes d'énergie d'une jonction p–n. A tension nulle (a) les bandes de valence et de conduction du silicium sont courbées au voisinage de la jonction. On a un réservoir respectivement d'électrons dans la partie n et de trous dans la partie p. Avec une tension négative (b), les électrons et les trous passent mieux la jonction, les barrières étant abaissées. Ils peuvent alors se recombiner avec les porteurs opposés présents dans les réservoirs et ainsi au courant négatif. Avec une tension positive (c), ni les électrons ni les trous ne peuvent passer facilement dans le sens contribuant au courant négatif puisque les barrières sont augmentées. Seuls quelques porteurs minoritaires contribuent à un courant positif très faible.

La figure 4.48 présente les diagrammes de bandes simplifiés d'une jonction p–n. A tension nulle (a) les bandes de valence et de conduction du silicium sont courbées au voisinage de la jonction pour ajuster les niveaux de Fermi. On a respectivement un réservoir de trous dans la partie p et un réservoir d'électrons dans la partie n. Avec une tension négative appliquée au côté n (b), les trous du côté p et les électrons du côté n sont attirés vers l'autre côté de la jonction. Ils s'y recombinent avec les porteurs opposés des réservoirs et un courant négatif non négligeable apparaît. Avec une tension positive sur le côté n (c), les trous du côté p et les électrons du côté n sont repoussés loin de la jonction et ils ne peuvent passer facilement dans le sens contribuant au courant négatif. Seuls quelques porteurs minoritaires peuvent passer dans le sens d'un courant positif très faible. La jonction est sensée être passante dans un sens (si le côté n est polarisé négativement par rapport au côté p) et bloquante dans l'autre. Dans notre cas, la tension est mesurée par rapport au substrat (n) donc la jonction est passante quand la tension est positive.

La figure 4.49 montre la courbe du courant en fonction de la tension pour un échantillon de type jonction p–n. Dans le sens bloquant, le courant est important et il évolue de manière linéaire au-delà d'un certain seuil (environ 3 V). Dans le sens passant, le courant est beaucoup plus faible en valeur absolue mais évolue de manière exponentielle. La relative facilité du courant à passer dans le sens bloquant (environ dix fois plus de courant à -5 V qu'à +5 V) est inverse au comportement attendu d'une jonction p–n. Néanmoins, le comportement électrique des nanofils est peut-être assez différent de ce qui peut être anticipé d'après la figure 4.48 et il sera donc nécessaire de chercher une autre explication si ce comportement est confirmé par des mesures futures.

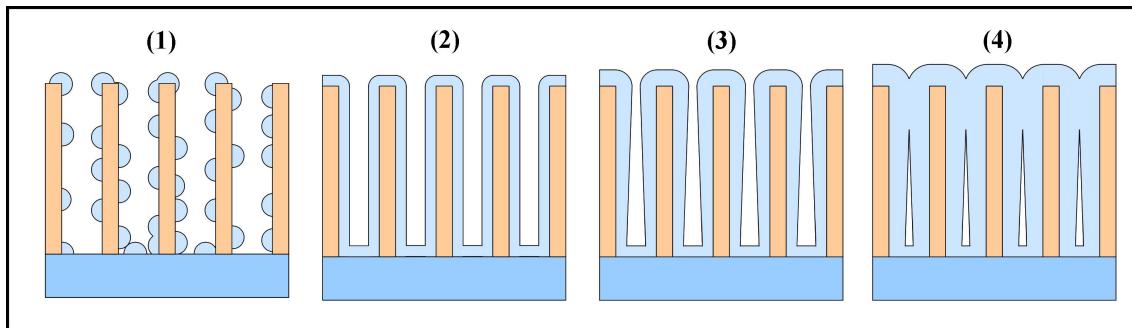


**Fig. 4.49:** Courbes du courant en fonction de la tension pour un échantillon de type jonction p–n (schéma de droite sur la figure 4.44). Les cercles sont en échelle logarithmique alors que les carrés sont en échelle linéaire mais les données sont les mêmes. La tension est dans le sens passant lorsqu'elle est positive. Le courant est dans un régime linéaire dans le sens bloquant (droite bleue) et exponentiel dans le sens passant (droite rouge).

Pour les deux types d'empilements différents, nous avons fait des mesures sur d'autres échantillons en obtenant des résultats relativement variables. Le courant pouvait parfois être presque symétrique voire passer plus facilement dans le sens bloquant. Ces mesures sont donc à interpréter avec prudence tant qu'une meilleure reproductibilité ne sera pas atteinte. Retenons néanmoins que du courant passe dans les nanofils et qu'on a obtenu des premières tendances sur leur comportement électrique, même si ces résultats ne sont pas forcément ce que l'on pouvait prévoir de manière simple à partir de la théorie. D'autre part, les résistances mesurées sont très importantes par rapport à ce que l'on aurait pu attendre en considérant que tous les nanofils présents sous la surface des plots participent à la conduction. Cependant, ce n'est probablement pas le cas, un grand nombre de nanofils étant probablement brisés sur les échantillons utilisés dans ces mesures. Cependant, n'avoir que quelques nanofils contactés pourrait, dans certains cas, s'avérer très intéressant pour en étudier les propriétés électriques.

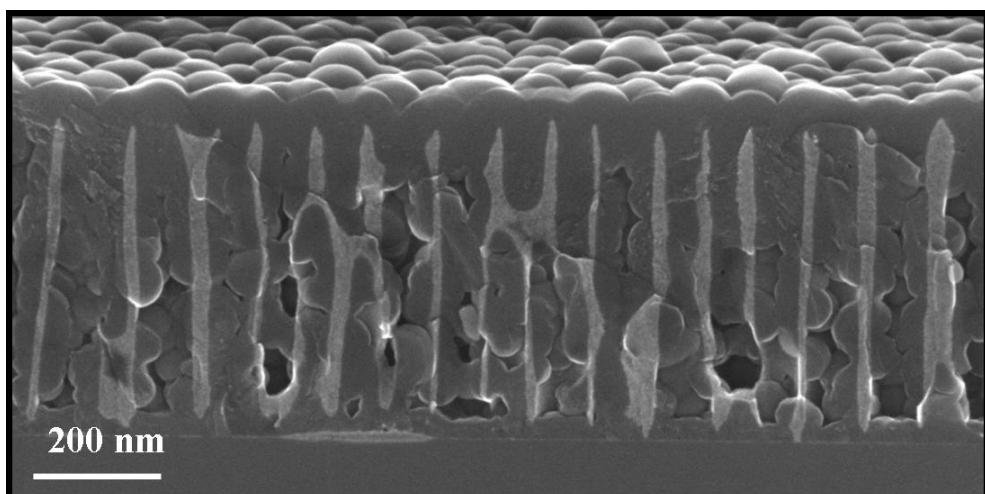
## 4.5 Une alternative originale : le dépôt CVD non catalysé dans les pores

**C**omme nous l'avons montré au paragraphe 4.4.2, si la croissance a lieu à une température supérieure à 550 °C, un dépôt de silicium a lieu sur les parois des pores et conduit à une obstruction. On évite ce phénomène lorsque l'on désire faire croître des nanofils "ordinaires" dans les pores. Cependant, remplir totalement les pores avec du silicium de cette manière peut s'avérer intéressant puisque l'on obtient à priori des nanofils moulés dans les pores.



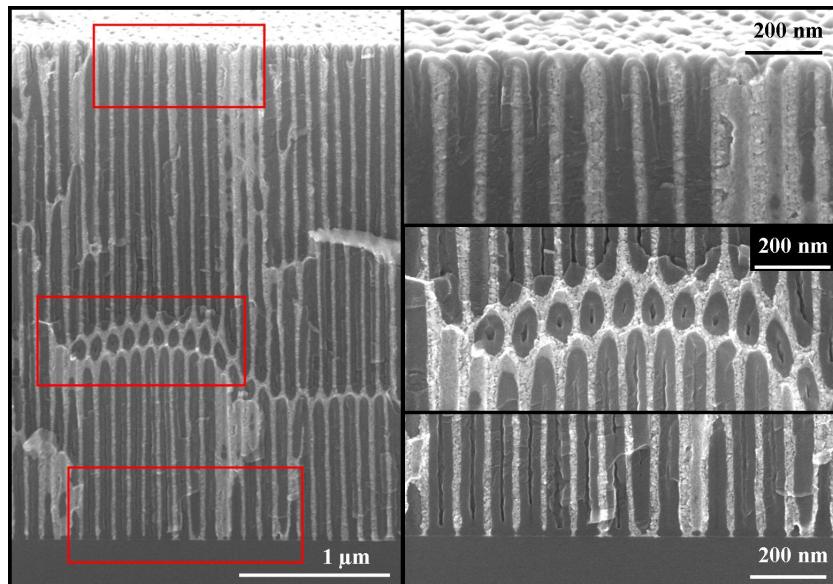
**Fig. 4.50:** Schéma de principe de l'évolution au cours du temps du dépôt CVD non-catalysé dans les pores de l'alumine.

La figure 4.50 illustre le principe de la méthode. On utilise donc un dépôt CVD non-catalysé. Le silicium se dépose un peu partout sur la surface des parois et forme ainsi des petites "gouttes" (1). La figure 4.51 montre une image MEB d'un échantillon sur lequel ces "gouttes" sont bien visibles. Celles-ci grossissent ensuite et se rejoignent en une couche continue (2). Lorsque les pores ont un rapport de forme relativement grand, la concentration en silane en fond de pore est plus faible qu'en surface, ce qui entraîne une épaisseur de silicium déposée légèrement différente (3). Enfin, les pores finissent par se boucher quand le dépôt est suffisamment épais au sommet, laissant généralement quelques petits vides plus bas (4).



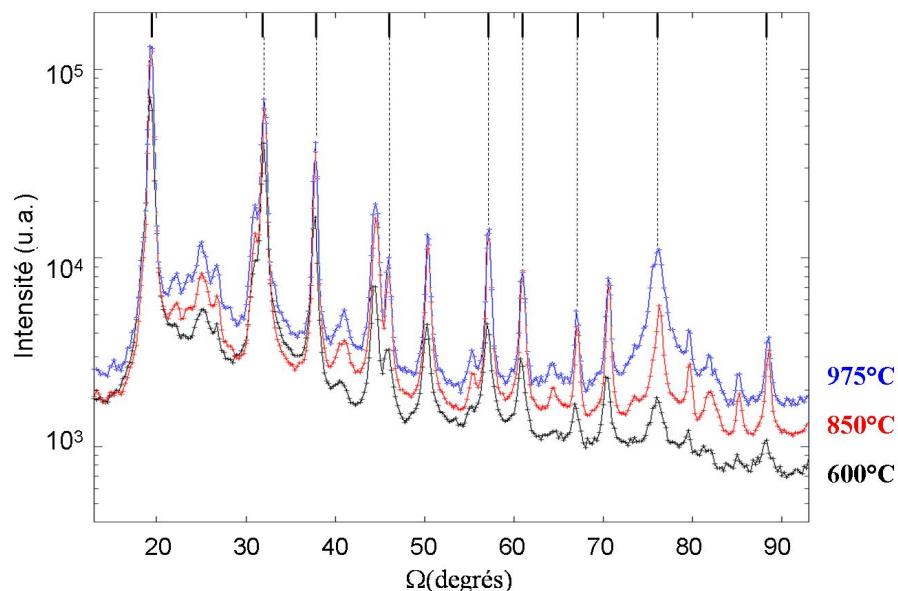
**Fig. 4.51:** Image MEB d'un échantillon après un dépôt CVD non-catalysé de silicium dans les pores de l'alumine. Les petites "gouttes" de silicium sont encore visibles même si certaines ont déjà coalescé pour commencer à former une couche continue.

La figure 4.52 montre des images MEB d'un échantillon dont les pores ont été remplis de silicium par cette méthode. Les vides sont bien visibles sur les images de détail.



**Fig. 4.52:** Images MEB de détails d'un échantillon ayant subit un dépôt CVD non-catalysé de silicium. Les pores sont complètement obstrués en surface mais il reste des petits vides un peu plus bas. Les zones dans les rectangles rouges sont agrandies en inserts.

Etant donné l'aspect initial du dépôt, on peut raisonnablement supposer que le silicium remplissant les pores est sous forme polycristalline. La figure 4.53 présente des diagrammes de poudre obtenus à l'ESRF en incidence rasante dans les mêmes conditions que celles du paragraphe 4.3.2. Les trois courbes correspondent à trois températures de recuit effectués *in situ* et pendant 30 minutes. La plupart des pics les plus intenses visibles correspondent au silicium (repérés sur le graphe). Les autres pics sont attribuables à l'alumine.



**Fig. 4.53:** Diagrammes de poudre d'un échantillon d'alumine remplie de silicium par CVD non-catalysée. Les trois courbes correspondent à trois températures de recuit *in situ* différentes. Les intensités ont été légèrement modifiées les unes par rapport aux autres pour permettre de distinguer les trois courbes.

La largeur relativement importante des pics est caractéristique d'un polycristal. De plus, nous avons vérifié que l'intensité sur un pic restait presque constante lorsqu'on se déplaçait le long d'un

anneau dans l'espace réciproque. La faible évolution en température montre la nécessité de recuire à des températures plus élevées pour permettre de cristalliser le silicium. A titre de comparaison, les températures des recuits de guérison permettant de recristalliser le silicium après une implantation ionique, même si elles sont relativement diverses et dépendent beaucoup de la durée du recuit, sont généralement supérieures à 900 °C (et peuvent même atteindre 1687 K, température de fusion du silicium).

Cette alternative originale au dépôt catalysé permet donc de remplir presque totalement les pores, créant ainsi des nanofils de silicium par moulage dans les pores. Pour certaines applications, cet aspect est très intéressant. En revanche, le silicium est sous forme polycristalline et les recuits jusqu'à 975 °C n'ont pas permis de le cristalliser. Dans de nombreuses utilisations, du silicium cristallin de grande qualité sera nécessaire et il conviendra donc de trouver un moyen de cristalliser le silicium ainsi déposé si l'on désire utiliser cette méthode.

#### 4.6 Conclusion sur les nanofils réalisés par croissance VLS

**E**n conclusion, nous avons réalisé des nanofils par croissance suivant la méthode VLS, sur silicium massif et dans les pores de l'alumine.

Les croissances sur silicium massif nous ont permis d'étudier certains aspects de la croissance (influence de la température, cinétique de croissance, étape(s) limitante(s)) et certaines propriétés (notamment les propriétés structurales) des nanofils obtenus par cette voie. Nous avons ainsi déterminé l'influence des différents paramètres sur la croissance et acquis une certaine maîtrise du procédé.

Les croissances dans l'alumine constituent la dernière étape des objectifs de cette thèse et ont été menées avec succès. Nous avons optimisé la préparation des échantillons (notamment le dépôt d'or pour la catalyse) et déterminé les limitations induites par la géométrie confinée sur les plages de paramètres utilisables. Nous avons alors pu faire croître des nanofils dans les pores de l'alumine, et ceux-ci ont bien guidé la croissance. La position des nanofils était alors déterminée par les emplacements des pores et la croissance se faisait dans la direction de l'axe de ces pores. En particulier, sur des substrats de silicium orientés dans une direction  $\langle 111 \rangle$ , les nanofils étaient contraints de croître perpendiculairement à la surface pour suivre l'axe des pores.

Nous avons utilisé certains échantillons avec des nanofils dans l'alumine pour contacter facilement ces nanofils et avoir un premier aperçu de leurs propriétés électriques. Les résultats dans ce domaine sont très prometteurs, notamment grâce à la configuration dans laquelle poussent les nanofils, qui facilite particulièrement la prise de contacts.

## Conclusion et perspectives

**E**n conclusion, et en ce qui concerne le contenu de cette thèse, les objectifs de départ peuvent être considérés comme ayant été atteints.

En effet, nous avons développé un procédé de réalisation d'alumine nanoporeuse sur silicium dans le laboratoire. Celui-ci permet maintenant de contrôler les propriétés géométriques de l'alumine fabriquée (diamètre des pores, période, épaisseur de la couche d'alumine nanoporeuse). L'organisation latérale est très bonne même s'il est envisageable de l'améliorer encore.

Nous avons aussi étudié différentes méthodes pour déposer de l'or au fond des pores ainsi obtenus. Les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes ont été détaillés et nous avons pu ainsi répondre aux besoins de départ pour l'obtention de catalyseurs d'or. Ces méthodes de dépôt sont utilisables sur substrat massif et présentent des avantages intéressants en terme de souplesse et de simplicité d'utilisation notamment (par exemple le dépôt de colloïdes permet un contrôle aisément du diamètre des nanofils en résultant).

Enfin, nous avons fait croître avec succès des nanofils sur substrat massif et dans les pores de l'alumine. Nous avons pu en étudier quelques caractéristiques, notamment structurales. L'utilisation de l'alumine comme "masque" pour positionner les nanofils est donc envisageable et l'effet de guidage des nanofils pendant la croissance par les pores a été démontré. De plus, il semble que cet environnement confiné ne fait pas augmenter significativement le nombre de défauts structuraux observés dans les nanofils comparés à des nanofils crus sur substrat massif. Nous avons réalisés quelques mesures préliminaires des tendances que suit la conduction électrique dans les nanofils. La prise de contacts s'est révélée très facile grâce à la géométrie d'encapsulation des nanofils dans les pores.

**P**our ce qui est des perspectives, l'amélioration de l'organisation latérale des pores de l'alumine en poursuivant les essais dans l'utilisation d'un procédé de "nanoimprint" est très prometteuse et les résultats obtenus sont encourageants.

Il serait très intéressant de comparer avec l'or des dépôts d'autres métaux au fond des pores (et sur des substrats massifs) pour servir de catalyseurs à la croissance.

Les caractérisations commencées sur les nanofils méritent d'être poursuivies aussi. Des études par rayonnement X sur les nanofils ayant cru dans l'alumine permettraient par exemple de comparer plus systématiquement les contraintes et les taux de défauts dans les nanofils à ceux observés sur les mêmes

fils ayant crû sur un substrat massif. Enfin, des mesures plus précises de conduction électrique sur les nanofils dans l'alumine seraient très facilement réalisables et permettraient certainement de mieux comprendre les premières tendances observées. Dans la continuité de cette étude, des expériences d'électroluminescence seraient envisageables.

# Bibliographie

- [1] Patrick P. Gelsinger, Paolo A. Gargini, Gerhard H. Parker et Albert Y. C. Tu : Microprocessors Circa 2000. *IEEE Spectrum*, pages 43–47, octobre 1989. 1
- [2] Albert Yu : The Future of Microprocessors. *IEEE Micro*, 16(6):46–53, 1996. 1
- [3] D. Burger et J.R. Goodman : Billion-Transistor Architectures. *Computer*, 30(9):46–48, septembre 1997. 1
- [4] C. Joachim, J. K. Gimzewski et A. Aviram : Electronics using hybrid-molecular and monomolecular devices. *Nature*, 408(6812):541–548, Novembre 2000. 2
- [5] A. Correia, M. Pérez, J. J. Sáenz et P. A. Serena : Nanotechnology Applications : A driving force for R&D investment. *Physica Status Solidi (A)*, 204(6):1611–1622, 2007. 2
- [6] A. T. Gordon, G. E. Lutz, M. L. Boninger et R. A. Cooper : Introduction to nanotechnology : potential applications in physical medicine and rehabilitation. *American Journal of Physical Medicine and Rehabilitation*, 86(3):225–41, mars 2007. 2
- [7] S. Polizu, O. Savadogo, P. Poulin et L. Yahia : Applications of Carbon Nanotubes-Based Biomaterials in Biomedical Nanotechnology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(7):1883–904, juillet 2006. 2
- [8] Vaibhav Saini, Vladimir P. Zharov, Christopher S. Brazel, David E. Nikles, Duane T. Johnson et Maaike Everts : Combination of viral biology and nanotechnology : new applications in nanomedicine. *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2(3):200–206, septembre 2006. 2
- [9] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park et Charles M. Lieber : Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 293(5533):1289–1292, August 2001. 2
- [10] Karthikeyan Subramani : Applications of nanotechnology in drug delivery systems for the treatment of cancer and diabetes. *International Journal of Nanotechnology*, 3(4):557–580, 2006. 2
- [11] Sanjeeb K. Sahoo et Vinod Labhsetwar : Nanotech approaches to drug delivery and imaging. *Drug Discovery Today*, 8(24):1112–1120, December 2003. 2
- [12] Ofra Benny, Ofer Fainaru, Avner Adini, Flavia Cassiola, Lauren Bazinet, Irit Adini, Elke Pravda, Yaakov Nahmias, Samir Koirala, Gabriel Corfas, Robert J. D’Amato et Judah Folkman : An orally delivered small-molecule formulation with antiangiogenic and anticancer activity. *Nature Biotechnology*, advanced online publication, 2008. 2
- [13] Seung M. Lee et Young H. Lee : Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 76(20):2877–2879, 2000. 2
- [14] K.V. Singh, P. S. Sawhney, N. D. Sachinvala, Li Guoqiang, Pang Su-Seng, B. Condon et R. Parachuru : Applications and future of nanotechnology in textiles. In *National Cotton Council Beltwide Cotton Conference*, 2006. 2
- [15] Lei Qian et Juan P. Hinestroza : Application of Nanotechnology for high performance textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and management*, 4(1), 2004. 2

- [16] P. Somasundaran, S. C. Mehta, L. Rhein et S. Chakraborty : Nanotechnology and related safety issues for delivery of active ingredients in cosmetics. In *MRS Bulletin*, volume 32, pages 779–86, octobre 2007. [2](#)
- [17] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus : Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>. *Physical Review B*, 46(3):1804+, July 1992. [2](#)
- [18] M. Steiner, H. Qian, A. Hartschuh et A. J. Meixner : Controlling Nonequilibrium Phonon Populations in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 7(8):2239–2242, August 2007. [2](#)
- [19] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson et L. J. de Jongh : The signature of conductance quantization in metallic point. *Nature*, 375(6534):767–769, 1995. [2](#)
- [20] K. K. Likharev : Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions. *IBM Journal of Research and Development*, 32(1):144, 1988. [2](#)
- [21] G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine et J. R. Heath : Architectonic Quantum Dot Solids. *Accounts of Chemical Research*, 32(5):415–423, 1999. [2](#)
- [22] Anisa Mnyusiwalla, Abdallah S. Daar et Peter A. Singer : ‘Mind the gap’ : science and ethics in nanotechnology. *Nanotechnology*, 14(3):R9–R13, 2003. [3](#)
- [23] David B. Resnik et Sally S. Tinkle : Ethical issues in clinical trials involving nanomedicine. *Contemporary Clinical Trials*, In Press, 2006. [3](#)
- [24] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore et A. E. Wetsel : Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 60(6):535–537, Feb 1988. [4](#)
- [25] Mark A. Reed : Quantum Dots. *Scientific American*, 298(1):118–123, 1993. [4](#)
- [26] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim et H. Yan : One-Dimensional Nanostructures : Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 15(5):353–389, March 2003. [4](#)
- [27] Marc Monthoux et Vladimir L. Kuznetsov : Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? *Carbon*, 44(9):1621–1623, 2006. [4](#)
- [28] **Nanotubes enter flat-panel market**, mai 2005. [4](#)
- [29] **Seagate thinks "leaky" drives may lead to more capacity**, juillet 2006. [4](#)
- [30] F. Keller, M. S. Hunter et D. L. Robinson : Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(9):411–419, 1953. [6, 8, 13](#)
- [31] G. E. Thompson : Porous anodic alumina : fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 297(1-2):192–201, avril 1997. [6, 8, 15, 16](#)
- [32] G. E. Thompson et G. C. Wood : Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290(5803):230–232, 1981. [6, 15, 19](#)
- [33] **Évaporation sous vide**, août 2008. [6, 11, 29](#)
- [34] Yi Cui, Lincoln J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, Jianfang Wang et Charles M. Lieber : Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 78(15):2214–2216, 2001. [6, 29, 30](#)
- [35] Carlo Carraro, Roya Maboudian et Luca Magagnin : Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes. *Surface Science Reports*, 62(12):499–525, 2007. [6, 33](#)
- [36] Tomohiro Shimizu, Stephan Senz, Shoso Shingubara et Ulrich Gosele : Synthesis of epitaxial Si(100) nanowires on Si(100) substrate using vapor–liquid–solid growth in anodic aluminum oxide nanopore arrays. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 87(4):607–610, 2007. [7, 39](#)
- [37] Tomohiro Shimizu, Jo Nishikawa Tian Xie, Shoso Shingubara, Stephan Senz et Ulrich Gosele : Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a Si(100) Substrate Using an Aluminum Oxide Template. *Advanced Materials*, 19:917–920, 2007. [7, 39](#)

- [38] Kok-Keong Lew et Joan M. Redwing : Growth characteristics of silicon nanowires synthetized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates. *Journal of Crystal Growth*, 254:14–22, 2003. 7, 53, 54, 79
- [39] Wei Lu et Charles M. Lieber : Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(21):R387–R406, 2006. 7
- [40] <http://minilien.com/?zEU22hkZlh>. 7
- [41] V. P. Parkhutik et V. I. Shershulsky : Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 25(8):1258–1263, 1992. 8
- [42] Hideki Masuda et Kenji Fukuda : Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, 268:1466–1468, juin 1995. 8, 21
- [43] Hideki Masuda, Masato Yotsuya et Masaya Ishida : Spatially Selective Metal Deposition into a Hole-Array Structure of Anodic Porous Alumina Using a Microelectrode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:L1090–L1092, 1998. 8
- [44] Atsushi Yokoo, Masashi Nakao, Hiroshi Yoshikawa, Hideki Masuda et Toshiaki Tamamura : 63-nm-Pitch Pit Pattern Fabricated on Polycarbonate Surface by Direct Nanoprinting. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:7268–7271, 1999. 8
- [45] Kenji Yasui, Kazuyuki Nishio et Hideki Masuda : Fabrication of Nanocomposites by Filling Nanoholes in Highly Ordered Anodic Porous Alumina by Vacuum Deposition of Metal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(37):L1181–L1183, 2005. 8
- [46] Takashi Yanagishi, Kazuyuki Nishio et Hideki Masuda : Polymer Through-Hole Membranes with High Aspect Ratios from Anodic Porous Alumina Templates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(42):L1133–L1135, 2006. 9
- [47] **Pulvérisation cathodique**, mai 2008. 11
- [48] V P Parkhutik et V I Shershulsky : Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 25(8):1258–1263, 1992. 15
- [49] I. Vubrelvsky, V. Parkoun et J. Schreckenbach : Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. *Applied Surface Science*, 242:333–338, 2005. 15
- [50] O. Jessensky, F. Muller et U. Gosele : Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10):1173, 1998. 16
- [51] Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B. Wehrspohn et Ulrich Gosele : Self-ordering Regimes of Porous Alumina : The 10% Porosity Rule. *Nanoletters*, 2(7):677, 2002. 16
- [52] Long Ba et Wei Sang Li : Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(20):2527–2531, 2000. 18, 20
- [53] Hideki Masuda, Fumio Hasegwa et Sachiko Ono : Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5):L127–L130, 1997. 20
- [54] M Almasi Kashi et A Ramazani : The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(14):2396–2399, 2005. 20
- [55] V. Studer, A. Pepin et Y. Chen : Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 80(19):3614–3616, 2002. 21
- [56] Hidetaka Asoh, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Toshiaki Tamamura et Hideki Masuda : Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4):B152–B156, 2001. 21
- [57] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao et Toshiaki Tamamura : Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19):2770–2772, 1997. 21, 22

- [58] Hideki Masuda, Masato Yotsuya, Mari Asano, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo et Toshiaki Tamamura : Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina. *Applied Physics Letters*, 78(6):826–828, 2001. 21
- [59] P. G. Lucuta, J. D. Halliday et B. Christian : Phase evolution in  $Al_2O_3$  fibre prepared from an oxychloride precursor. *Journal of Materials Science*, 27(22):6053–6061, 1992. 26
- [60] R. S. Wagner et W. C. Ellis : Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physical Letters*, 4(5):89, mars 1964. 28, 44, 50, 51, 70
- [61] Noritomo Mitsugi et Kiyoshi Nagai : Pit formation induced by copper contamination on silicon surface immersed in dilute hydrofluoric acid solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5):G302–G306, 2004. 33, 34
- [62] L. A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto et A. Fujishima : Effects of hf solution in the electroless deposition process on silicon surfaces. *39th National Symposium of the American Vacuum Society*, 11(4):763–767, 1993. 33
- [63] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee et J. Zhu : Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles. *Advanced Functional Materials*, 16(3):387–394, 2006. 34
- [64] Kimberly Dick, T. Dhanasekaran, Zhenyuan Zhang et Dan Meisel : Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 124(10):2312–2317, 2002. 46
- [65] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter et F. M. Ross : Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature. *Science*, 316(5825):729–732, 2007. 47
- [66] Xinyan Yan et Y. A. Chang : A thermodynamic analysis of the Cu-Si system. *Journal of Alloys and Compounds*, 308(1–2):221–229, 2000. 47
- [67] T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. Ternon, P. Ferret et P. Gentile : Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst : PtSi. *Applied Physics Letters*, 89(23):233111, 2006. 47, 48
- [68] Yewu Wang, Volker Schmidt, Stephan Senz et Ulrich Gösele : Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Nanotechnology*, 1(3):186–189, dec 2006. 48
- [69] W. R. Wilcox et T. J. LaChapelle : Mechanism of Gold Diffusion into Silicon. *Journal of Applied Physics*, 35(1):240–246, 1964. 49
- [70] U. Gösele, W. Frank et A. Seeger : Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 23(4):361–368, 1980. 49
- [71] Fabrice Oehler : Croissance et Caractérisation de Nanofils de Silicium. Mémoire de D.E.A., ENS-Lyon, 2007. 50
- [72] G. A. Bootsma et H. J. Gassen : A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. *Journal of Crystal Growth*, 10(3):223–234, 1971. 50, 54
- [73] R. S. Wagner et W. C. Ellis : Study of hte Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor. *Journal of Applied Physics*, 35(10):2993–3000, 1964. 50, 64, 70
- [74] F. M. Ross, J. Tersoff et M. C. Reuter : Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires. *Physical Review Letters*, 95(14):146104, 2005. 50, 54, 55, 64, 65, 68, 69
- [75] 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(3):433–436, 2004. 50, 55, 64
- [76] 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(7080):69–71, 2006. 51, 57, 58
- [77] E. I. Givargizov : Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth*, 31:20–30, 1975. 52, 53, 54

- [78] J. Kikkawa, Y. Ohno et S. Takeda : Growth rate of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(12):123109, 2005. 53, 54
- [79] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter et F. M. Ross : Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. *Physical Review Letters*, 96(9):096105, 2006. 53, 54
- [80] V. Schmidt, S. Senz et U. Gösele : The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of line tension. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 80(3):445–450, 2005. 55
- [81] N. Li, T.Y. Tan et U. Gösele : Chemical tension and global equilibrium in VLS nanostructure growth process : from nanohillocks to nanowires. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 86(4):433–440, 2007. 55
- [82] C.-X. Wang, B. Wang, Y.-H. Yang et G.-W. Yang : Thermodynamic and Kinetic Size Limit of Nanowire Growth. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(20):9966–9969, 2005. 55
- [83] C.X. Wang, M. Hirano et H. Hosono : Origin of Diameter-Dependent Growth Direction of Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 6(7):1552–1555, 2006. 55
- [84] Teh Y. Tan, Na Li et Ulrich Gosele : Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the vapor-liquid-solid process ? *Applied Physics Letters*, 83(6):1199–1201, 2003. 56
- [85] Florian Dhalluin, Pierre J. Desre, Martien I. den Hertog, Jean-Luc Rouviere, Pierre Ferret, Pascal Gentile et Thierry Baron : Critical condition for growth of silicon nanowires. *Journal of Applied Physics*, 102(9):094906, 2007. 56
- [86] L. Cao, B. Garipcan, J.S. Atchison, C. Ni, B. Nabet et J.E. Spanier : Instability and Transport of Metal Catalyst in the Growth of Tapered Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 6(9):1852–1857, 2006. 57
- [87] T. Kawashima, T. Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori et M. Fujii : Control of Surface Migration of Gold Particles on Si Nanowires. *Nano Letters*, 8(1):362–368, 2008. 57
- [88] V. Destefanis, Y. Morand, J.M. Hartmann, D. Rouchon, J.C. Barbé et M. Mermoux : In situ HCl etching of Si for the elaboration of locally misorientated surfaces. *Applied Surface Science*, 254(5):1436–1443, 2007. 58
- [89] Laurence Latu-Romain, Celine Mouchet, Cyril Cayron, Emmanuelle Rouviere et Jean-Pierre Simonato : Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method. *Journal of Nanoparticle Research*, A paraître, 2008. 58, 60
- [90] Z. Li, T. I. Kamins, X. Li et R. S. Williams : Chlorination of Si surfaces with gaseous hydrogen chloride at elevated temperatures. *Surface Science*, 554(1):L81–L86, 2004. 58
- [91] Fabrice P. Oehler, Pascal Gentile et Thierry Baron : Dynamical aspects in silicon nanowire growth, controlled gold diffusion, catalyst encapsulation and HCl stabilization. *Non encore publié*. 58, 60
- [92] Billel Kalache, Pere Roca i Cabarrocas et Anna Fontcuberta i Morral : Observation of Incubation Times in the Nucleation of Silicon Nanowires Obtained by the Vapor–Liquid–Solid Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(7):L190–L193, 2006. 60
- [93] Stephan Hofmann, Renu Sharma, Christoph T. Wirth, Felipe Cervantes-Sodi, Caterina Ducati, Takeshi Kasama, Rafal E. Dunin-Borkowski, Jeff Drucker, Peter Bennett et John Robertson : Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature Materials*, 7(5):372–375, 2008 (**voir notamment les films disponibles en ligne**). 60
- [94] A. Javey, S.-W. Nam, R.S. Friedman, H. Yan et C.M. Lieber : Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Letters*, 7(3):773–777, 2007. 61
- [95] Dingqu Wang, Rong Zhu, Zhaoying Zhou et Xiongying Ye : Controlled assembly of zinc oxide nanowires using dielectrophoresis. *Applied Physics Letters*, 90(10):103110, 2007. 61
- [96] A. Ashkin : Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 24(4):156–159, Jan 1970. 61

- [97] Ritesh Agarwal, Kosta Ladavac, Yael Roichman, Guihua Yu, Charles Lieber et David Grier : Manipulation and assembly of nanowires with holographic optical traps. *Opt. Express*, 13(22):8906–8912, 2005. 61
- [98] Arash Jamshidi, Peter Pauzauskie, Aaron Takami Ohta, Pei-Yu Chiou, Hsan yin Hsu, Peidong Yang et Ming C. Wu : Semiconductor nanowire manipulation using optoelectronic tweezers. Rapport technique UCB/EECS-2006-116, EECS Department, University of California, Berkeley, Sep 2006. 61
- [99] Thomas David, Denis Buttard, Tobias Schülli, Florian Dalluin et Pascal Gentile : Structural investigation of silicon nanowires using GIXD and GISAXS : Evidence of complex saw-tooth faceting. *Surface Science*, 602(15):2675–2680, 2008. 61
- [100] M. Rauscher, T. Salditt et H. Spohn : Small-Angle X-ray Scattering under Grazing Incidence : The Cross Section in the Distorted-Wave Born Approximation. *Phys. Rev. B*, 52(23):16855–16863, Dec 1995. 66
- [101] P. Busch, M. Rauscher, D.-M. Smilgies, D. Posselt et C. M. Papadakis : Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering from thin polymer films with lamellar structures – the scattering cross section in the Distorted-Wave Born Approximation. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3):433–442, Jun 2006. 66
- [102] Markus Rauscher, Rogerio Paniago, Hartmut Metzger, Zoltan Kovats, Jan Domke, Johann Peisl, Hans-Dieter Pfannes, Jorg Schulze et Ignaz Eisele : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering from free-standing nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 86(12):6763–6769, 1999. 67
- [103] F. Leroy, J. Eymery, D. Buttard, G. Renaud et R. Lazzari : Growth of Ge on Si(0 0 1) studied in situ by grazing incidence small angle X-ray scattering. *Journal of Crystal Growth*, 275(1–2):e2195–e2200, 2005. 67
- [104] Remi Lazzari, Frederic Leroy et Gilles Renaud : Grazing-incidence small-angle x-ray scattering from dense packing of islands on surfaces : Development of distorted wave Born approximation and correlation between particle sizes and spacing. *Physical Review B*, 76(12):125411, 2007. 67
- [105] Ellen D. Williams et Norman C. Bartelt : Surface faceting and the equilibrium crystal shape. *Ultramicroscopy*, 31(1):36–48, 1989. 70
- [106] R. Hild, C. Seifert, M. Kammler, F. J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, R. A. Zhachuk et B. Z. Olshanetsky : Kinetics of Au induced faceting of vicinal Si(1 1 1). *Surface Science*, 512(1–2):117–127, 2002. 70
- [107] Daniel Sánchez-Portal et Richard M. Martin : First principles study of the Si(5 5 7)-Au surface. *Surface Science*, 532–535:655–660, 2003. 70
- [108] J. W. Dickinson, J. C. Moore et A. A. Baski : Au-induced faceting of the Si(5 5 12) surface. *Surface Science*, 561(2–3):193–199, 2004. 70
- [109] J. M. Bermond, J. J. Métois, X. Egéa et F. Floret : The equilibrium shape of silicon. *Surface Science*, 330(1):48–60, 1995. 70
- [110] R. Q. Zhang, Y. Lifshitz, D. D. D. Ma, Y. L. Zhao, Th. Frauenheim, S. T. Lee et S. Y. Tong : Structures and energetics of hydrogen-terminated silicon nanowire surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 123(14):144703, 2005. 70
- [111] R. Rurali, A. Poissier et N. Lorente : Size effects in surface-reconstructed <100> and <110> silicon nanowires. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(16):165324, 2006. 70
- [112] J. F. Justo, R. D. Menezes et L. V. C. Assali : Stability and plasticity of silicon nanowires : The role of wire perimeter. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(4):045303, 2007. 70
- [113] E. Fitzer, W. Fritz et G. Schoch : The Chemical Vapour Impregnation of Porous Solids. Modelling of the CVI-Process. *Le Journal de Physique IV*, 2(C2):143–150, sep 1991. 77

- [114] Deqiang Mu, Zhong-Sheng Liu, Cheng Huang et Ned Djilali : Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(3):257–260, 2008. 78
- [115] A A Onischuk et V N Panfilov : Mechanism of thermal decomposition of silanes. *Russian Chemical Reviews*, 70(4):321–332, 2001. 79
- [116] R. F. C. Farrow : The kinetics of silicon deposition on silicon by pyrolysis of silane. *Journal of The Electrochemical Society*, 121(7):899–907, 1974. 79